

4/6

Sej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**CINETICA DE ELECTRODISOLUCION
DE UNA ALEACION Zn, Al, Cu, EN
DISOLUCIONES ACIDAS**

T E S I S
PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A :
JOEL GUZMAN CONTRERAS

MEXICO, D. F.

1986



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 está 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.

NOMENCLATURA

- A** área
- a** actividad; el subíndice indica la especie y los superíndices E y S indican junto al electrodo y seno de la solución respectivamente;
- a** constante de la ecuación de Tafel;
- b** constante de la ecuación de Tafel;
- C** concentración; el subíndice indica la especie, y los superíndices E y S indican junto al electrodo y seno de la solución, respectivamente;
- D** coeficiente de difusión;
- E** potencial de electrodo;
- E_e** potencial de equilibrio;
- E^o** potencial estándar;
- E_{corr}** potencial de corrosión;
- F** constante de Faraday;
- G** entalpía libre;
- H** entalpía;
- I** corriente eléctrica;
- I_a** corriente parcial anódica de una reacción;
- I_c** corriente parcial catódica de una reacción;
- I_o** corriente de intercambio;
- I_l** corriente límite;
- I_{corr}** corriente de corrosión;
- I** fuerza iónica;
- j** densidad de corriente;

- y fracción molar; el subíndice indica la especie, y el superíndice, su situación;
- Z carga de un ion con su signo; el subíndice indica la especie;
- α_a coeficiente de transferencia anódico;
- α_c coeficiente de transferencia catódico;
- β factor de simetría;
- δ espesor de una capa; sin subíndice indica capa de difusión; con subíndice r , capa de reacción;
- η sobrepotencial;
- θ recubrimiento;
- θ_e recubrimiento de equilibrio;
- ϕ potencial eléctrico interior;
- ϕ^M potencial eléctrico interior de la fase metal;
- ϕ^S potencial eléctrico interior de la fase disolución;
- ϕ_1 potencial eléctrico del plano de Helmholtz interno;
- ϕ_2 potencial eléctrico del plano de Helmholtz externo;
- ψ potencial eléctrico exterior; el superíndice indica la fase.

- j_a densidad de corriente parcial anódica de una reacción;
 j_c densidad de corriente parcial catódica de una reacción;
 j_0 densidad de corriente de intercambio;
 j_1 densidad de corriente límite;
 k constante de velocidad;
 k_{ox} constante de velocidad para una reacción electroquímica de oxidación;
 k_{red} constante de velocidad para una reacción electroquímica de reducción;
 k^0 constante de velocidad estándar para una reacción electroquímica;
 n número de cargas transferidas en una reacción;
 R constante de los gases;
 S entropía;
 T temperatura absoluta;
 t tiempo;
 r radio;
 v velocidad;
 v_{ox} velocidad de una reacción electroquímica de oxidación por unidad de área;
 x distancia desde la superficie del metal; los subíndices 1 y 2 indican hasta los planos de Helmholtz interno y externo, respectivamente;
 x fracción molar; el subíndice indica la especie, y el superíndice, su situación;

INDICE

Página

INTRODUCCION	2
CAPITULO I. GENERALIDADES	
1.- Desarrollo del zinalco	6
2.- Medios de corrosión	13
3.- Transferencia de carga en el electrodo	22
4.- Procesos con varias etapas	38
5.- Determinación de mecanismos electroquímicos ...	48
CAPITULO II. PARTE EXPERIMENTAL	
1.- Condiciones experimentales	64
2.- Reactivos y material necesario	64
3.- Equipo necesario	65
4.- Electrodo de trabajo	65
5.- Preparación del electrólito utilizado	66
6.- Descripción del potencióstato	68
7.- Técnica potencióstática utilizada	70
8.- Procedimiento experimental	71
CAPITULO III. RESULTADOS EXPERIMENTALES	74
CAPITULO IV. DISCUSION DE RESULTADOS	79
CAPITULO V. CONCLUSIONES	104
BIBLIOGRAFIA	105
APENDICE	107

I N T R O D U C C I O N

El presente trabajo, es una contribución a un proyecto de mayor amplitud que se esta llevando a cabo, relacionado con la caracterización de la aleación Zn-Al-Cu, la cual fué desarrollada y patentada por la U.N.A.M. a través del Instituto de Investigaciones en Materiales.

Esta nueva aleación llamada zinalco, presenta propiedades mecánicas similares a las del aluminio. Se trata de una aleación en la que el zinc se encuentra en mayor proporción y en cantidades menores el aluminio y cobre (77%Zn, 21%Al, 2%Cu).

La nueva aleación está previsto que pueda sustituir al aluminio en campos tales como la industria de la construcción, ventanería y linea eléctrica principalmente. De esta forma en un futuro puede permitir la sustitución del aluminio en forma parcial y así, se abatiría la dependencia tecnológica que tiene nuestro país al mismo tiempo que se incrementará el consumo interno de zinc.

Uno de los aspectos más importantes respecto a esta aleación es que ya se cuenta con la tecnología propia para aplicarla a la producción de artículos extruidos que serán introducidos al mercado en el campo del Al 6063 que es el de mayor consumo del país.

Es sin embargo importante pensar también en la resistencia a la corrosión que esta nueva aleación de sustitución ofrecerá ante los medios agresivos a los que el Al se ha enfrentado con éxito.

Uno de los objetivos del presente trabajo es conocer y caracterizar el comportamiento frente a la corrosión del zinc en disoluciones ácidas (H_2SO_4) y en ausencia de iones cloruro, presentando con ello las condiciones de simulación de un ensayo acelerado de corrosión atmosférica en un ambiente contaminado por SO_2 .

También se pretende determinar la cinética de electrodisolución de la aleación para poder postular el mecanismo y forma de corrosión de la aleación. Para ello, se obtuvieron curvas de polarización anódicas en estado estacionario mediante la técnica - potencioestática con tres electrodos. Los datos de polarización y de intensidad obtenidos fueron procesados en una computadora Apple IIe utilizando el programa VICOR para obtener los parámetros cinéticos (pendiente de Tafel y orden de reacción) principalmente.

Con los parámetros cinéticos obtenidos y el análisis de los productos de disolución se propuso un mecanismo de corrosión, el cual está de acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente.

También se ha podido poner en evidencia, que en el medio estudiado, el zincolco sufre un proceso de descincificación bastante rápido.

Mediante este estudio, se espera contribuir al conocimiento del comportamiento de esta aleación en medios ácidos y proponer - en base a este estudio tanto las condiciones de utilización como los métodos más adecuados de protección contra la corrosión.

CAPITULO I. GENERALIDADES

I. GENERALIDADES

1.- DESARROLLO DEL ZINALCO

El aluminio en México, así como en la mayoría de los países de América Latina es un producto de importación. Su uso se ha extendido al grado de ocupar junto con el acero un lugar vital en el desarrollo de nuestros países.

En México el problema se agudiza debido a que no hay minerales que contienen aluminio y además la energía eléctrica involucrada en el proceso de extracción es muy cara. Esto conduce a que se importe gran parte del aluminio que se consume en México, aumentando con ello nuestra dependencia con el exterior, dificultando así la autosuficiencia.

Revisando las cifras estadísticas muestran que en 1977 México consumió 72616 toneladas de aluminio, mientras que en 1981 el consumo alcanzó 199616 toneladas, de las cuales 141679 fueron de importación y el resto transformadas a partir de alúmina importada en plantas nacionales.

El consumo máximo de aluminio lo realiza la industria de la construcción, alcanzando un 70% del consumo total nacional, involucrando así una muy fuerte dependencia del aluminio. El problema no es que el país se enfrente a una escasez mundial de alumi-

nio, sino que el mismo llega a un precio tal, que México ya no puede pagar los incrementos anuales que registra la demanda de aluminio.

Con el fin de resolver este problema el Instituto de Investigación de Materiales de la U.N.A.M., propuso a la CEA, en su reunión de coordinación realizada en Brasil en enero de 1977, un proyecto de investigación que contempla la solución de este problema a través de dos caminos :

- a) Producción de alúmina a partir de minerales existentes en suelo nacional.
- b) Sustitución del aluminio por aleaciones basadas en metales producidos en México.

El proyecto en su primera fase no ha corrido con mucha suerte, puesto que los resultados obtenidos hasta ahora, muestran -- que la extracción de aluminio a partir de los minerales no bauxí-
ticos que se encuentran en el país es muy cara, involucrando --- principalmente un consumo muy alto de energía eléctrica y la efi-
ciencia del proceso es muy baja.

En cuanto a la sustitución del aluminio por materiales que existen en México ha tenido mucho más éxito que la primera alter-

nativa en cuanto a su aplicación y alcance. Se seleccionó la aleación eutectoide Zn-Al. Las propiedades conocidas para esta aleación podían predecir su aplicación en la industria de la -- construcción, en la cual el peso no es un factor muy importante sino más bien su resistencia mecánica a la corrosión es determinante.

Por otra parte, México ocupa el quinto lugar mundial en la producción de Zn. La mayor parte de esta producción es exportada en forma de lingotes, es decir en materia prima. Así que la aplicación de esta aleación permitirá disminuir la dependencia de México con respecto al aluminio extranjero, además permitirá el aprovechamiento de una materia prima nacional hasta ahora subutilizada.

1.1 Posibilidad de Substituir Aluminio por Aleaciones Zn-Al.

En base a los estudios obtenidos con respecto a la caracterización de las propiedades mecánicas y resistencia a la - corrosión de las aleaciones Zn-Al , permiten asegurar que estas aleaciones si tienen las propiedades necesarias para substituir al aluminio, en una buena parte de las aplicaciones que tiene en la industria de la construcción.

Algunas instituciones de estudios superiores en conjunto -

con el Instituto de Investigación en Materiales de la U.N.A.M. realizaron estudios y pruebas sobre esta aleación, encontrando resultados muy satisfactorios.

Los primeros estudios fueron sobre las propiedades mecánicas de la aleación Zn-Al a temperatura ambiente, puesto que la mayoría de los reportes hablan de las propiedades mecánicas de esta aleación a temperaturas aproximadas a los 250°C donde se exhiben propiedades de superplasticidad para esta aleación.

Se hicieron pruebas de tensión y compresión para diferentes aleaciones, variando el contenido de Zn en un 60, 70, 78 y 85%, además aplicándoles diferentes tratamientos térmicos.

También se realizaron pruebas de resistencia a la corrosión en vapor de agua para esta aleación, encontrándose que se genera un óxido protector que contiene alúmina y cuya resistencia a la corrosión es muy alta. De esto se concluye que la aleación puede tener uso en diseños arquitectónicos como ventanas, perfiles etc., los cuales normalmente están expuestos a la intemperie.

1.2 Efectos del Cu en las Propiedades de las Aleaciones de Zn-Al

En base a la información de algunos autores, se menciona que el Cu en pequeñas cantidades (menores al 0.5%) aumenta la resistencia a la corrosión intergranular de la aleación eutectoide.

Los primeros resultados acerca de los efectos del cobre fueron los siguientes :

- La resistencia mecánica aumenta de manera excelente.
- La resistencia a la corrosión aumenta con la concentración de cobre (hasta 2%).

El porcentaje óptimo de contenido de cobre para la aleación fué del 2% y es actualmente el zinalco una patente de la U.N.A.M. En resumen , esta aleación Zn-Al(21)-Cu(2) llamada zinalco, desarrollada para este proyecto, presenta muy buenas características para ser aplicada en la industria de la construcción, en sustitución del aluminio.

1.3 Consideraciones Económicas y Energéticas acerca de la Aleación Zn-Al-Cu.

La aleación de Zn-Al-Cu tiene las suficientes propiedades físicas, químicas y mecánicas como para que se le considere un sucedáneo potencial de algunas aleaciones base Al.

Se consideraron las aleaciones de aluminio 6063 típicas -- para perfiles de construcción, que contienen adiciones de Mg y Si y después de extruidas es necesario darles un tratamiento de envejecimiento a fin de aumentar su dureza y su resistencia a la tracción, entre otras propiedades.

La aleación Zn-Al-Cu presenta posibilidades de extrusión en caliente a una temperatura no mayor de 300°C, después de la cual las propiedades mecánicas son muy superiores a las de la aleación 6063, con tratamiento térmico y la extrusión se puede hacer luego de la fundición.

En la figura (1) se puede observar el diagrama de flujo para ambas aleaciones, en el cual aparecen algunos valores muy interesantes.

Se tiene un ahorro en energía térmica del 57% con respecto a la aleación 6063; los valores de la resistencia a la tracción, límite de fluencia y densidad son del orden de 2 veces los valores correspondientes a la 6063. Sólo en densidad está en desventaja la aleación Zn-Al-Cu, pero si se considera que con perfiles más delgados se disminuye la sección y se puede obtener una resistencia mecánica aún mayor, y con la misma longitud por peso de material, con un costo de materia prima menor y una baja demanda de energía térmica en el proceso queda compensada esta desventaja.

También en cuanto a la resistencia a la corrosión* y propiedades superplásticas, la aleación ha respondido muy bien, tomando con esto un atractivo muy fuerte.

* en el medio estudiado vapor de agua.

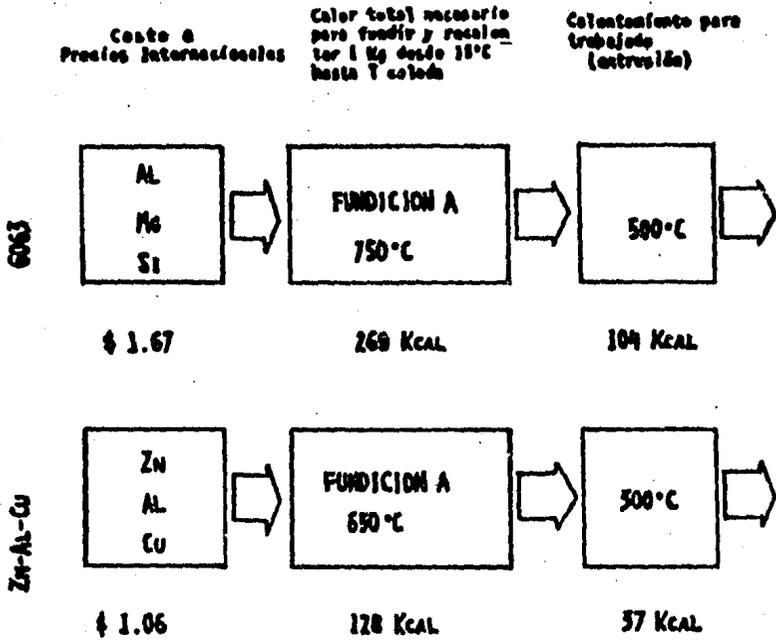


Fig. 1

Considerando entonces la crisis económica que sufre México y en general el mundo, las posibilidades de aplicación de la aleación Zn-Al-Cu son grandes, dado que la materia prima principal se produce en México y que los costos de importación del Al son prohibitivos.

Es de esperarse que el costo de la aleación sea menor que el del aluminio; además la aleación posee propiedades que superan a las del aluminio y su presentación es muy parecida a la del aluminio sin anodizar.

2.- MEDIOS DE CORROSION

Aquí se limita a tratar los medios de corrosión que pueden ser de interés general, ya que muchas pruebas requieren medios especiales que son de interés más limitado. En la investigación fundamental, la elección de medios se basa siempre en razones teóricas particulares, mientras que las pruebas prácticas se desarrollan generalmente en el medio característico a las condiciones de servicio que se tiene en estudio, o en un medio similar creado en el laboratorio.

En la elección de los medios deben tenerse en cuenta y considerarse cuidadosamente, aunque su importancia relativa varíe con los diferentes sistemas empleados, las características tales como la composición, concentración y gradientes de concentración, tamaño de la partícula, humedad de gases y vapor y renovación del corrosivo.

Los medios de corrosión se pueden dividir en dos grandes grupos :

- a) Medios Ambientales Naturales y
- b) Medios Ambientales Artificiales

2.1 Medios Ambientales Naturales

Atmósferas.- Las atmósferas a los que los metales están corrientemente expuestos en servicio, a temperaturas normales son :

rural, urbana, marina, tropical, urbano-marina, industrial-marina y tropical-marina.

Es evidente sin embargo, que se deben admitir variaciones de tipo característico dentro de estos grupos, para alcanzar con ello todas las atmósferas posibles experimentadas. Una atmósfera verdaderamente rural está libre de contaminación, pero no se excluye del uso general de este término la muy ligera contaminación que pueda sufrir debido a la combustión de los productos domésticos.

Una atmósfera típicamente urbana tiene una contaminación - mucho más intensa debido a los productos de la combustión doméstica y del transporte, que se manifiesta principalmente por un aumento del ácido sulfúrico, anhídrido sulfuroso y de la suciedad, con un ligero aumento en el dióxido de carbono y cloruro.

Las atmósferas industriales son frecuentemente similares a las atmósferas urbanas, pero pueden ser todavía más perjudiciales, ya que en los casos especiales de proximidad a zonas de trabajos químicos, la contaminación puede variar de carácter.

En el mar y en las áreas rurales próximas al mar, debe esperarse, naturalmente, atmósferas marinas, pero si el viento dominante es hacia afuera de la costa, o si la localidad en consideración está protegida por el viento dominante por tierras altas

la atmósfera puede entonces ser más rural que marina, a pesar de la proximidad al mar. Por otro lado, si el viento predominante es del mar, el área de tierra en las que se experimentan las condiciones marinas puede ser muy extensa, y puede ser marcadamente -- direccional, aunque se produzcan neblinas espesas y brumas marinas sobre la tierra.

En localidades muy de tierra adentro, puede estar presente -- también algo de cloruro, ya que los productos de la combustión -- contienen, frecuentemente, cantidades apreciables de este elemento, pero las atmósferas típicamente urbano-marinas e industrial-marinas están limitadas a las regiones costeras.

Las atmósferas tropicales y tropicales-marinas difieren de las atmósferas rurales y marinas, respectivamente; en aquellas se dan temperaturas más altas y mayor grado de humedad.

Ahora bien, debe tenerse muy en cuenta los cambios experimentados en las condiciones meteorológicas de año en año y de estación en estación, ya que pueden influenciar la corrosión de los metales o aleaciones expuestos a la atmósfera.

Aguas.- Las aguas en las que los metales puedan estar inmersos -- durante su utilización, varían ampliamente, y de una manera especial en lo que se refiere a su contaminación; no obstante, los -- tipos que se mencionan a continuación son de gran importancia -- respecto a la corrosión.- Estas son : agua de mar, agua dulce ---

(en la que la corrosividad depende del pH, de la dureza permanente y de los cloruros, CO_2 y SO_4^{2-} existentes), y aguas de minas, marcadamente ácidas por acción del ácido sulfúrico.

Estas aguas pueden estar contaminadas por el alcantarillado (principalmente H_2S), por componentes ácidos o alcalinos, o por las sales de los metales y cuando éstos últimos metales son más nobles que el metal sometido a prueba, pueden depositarse sobre éste, estableciendo celdas galvánicas, microscópicas, capaces de iniciar o acelerar la corrosión local.

El agua del mar destinada a las pruebas de laboratorio debe recogerse en garrafrones, lejos de la costa (por ejemplo a una distancia de 10 a 12 millas), a no ser que el agua contaminada de la costa sea más apropiada para las condiciones de servicio que se están simulando.

La corrosión en el agua de mar y en el agua dulce, puede verse considerablemente influenciada por la actividad microbiológica si estan contaminadas, y por variaciones en el contenido de oxígeno y del pH debidas a la fotosíntesis. Estos efectos pueden mostrar ciertas variaciones estacionales, siendo además muy difíciles de controlar en el laboratorio, incluso cuando se trate de aguas naturales.

2.2) Medios Ambientales Artificiales

La elección de los medios más convenientes para las pruebas de corrosión, depende evidentemente de la finalidad de las mismas. En la investigación fundamental es muy importante evitar complicaciones, por eso es preferible utilizar un líquido simple o puro, si es posible, o elegir un medio que pueda estimular el tipo de ataque que se investiga.

En lo que respecta a la investigación aplicada, es aconsejable utilizar en las pruebas de corrosión medios que se aproximen todo lo posible a los que van a ser experimentados en servicio, siempre y cuando éstos garanticen la posibilidad de mantener una reproducibilidad adecuada. Ahora bien aunque éste sea el ideal a que debe aspirarse, frecuentemente es inevitable el tener que apartarse de él, porque generalmente es muy difícil de precisar la naturaleza del ambiente corrosivo que opera en condiciones de servicio.- También, porque se puede necesitar que el ensayo no sea para una aplicación particular, sino para comparar de un modo más general la resistencia a la corrosión de varios metales.

Finalmente, porque puede ser necesario obtener en un plazo breve resultados y valoraciones, indispensables para el proyecto de alguna instalación o estructura, cuya duración se espera sea de largo tiempo. Para satisfacer tal requerimiento, se emplea frecuentemente la aceleración del proceso de corrosión, --

umentando la corrosividad de los medios. Tal aceleración se debe de llevar a cabo moderadamente y con precaución, ya que de -- otro modo la corrosión resultante guardaría poca relación con la que tiene lugar en servicio. Se debe evitar por lo tanto la introducción de componentes que no estén normalmente presentes en el medio ambiente natural; sin embargo, la variación en la producción de la mezcla puede proporcionar un medio seguro de aceleración, especialmente en las pruebas cualitativas. Por ejemplo, los medios de corrosión utilizados para simular atmósferas industriales o urbanas frecuentemente se componen de soluciones simples de ácido sulfúrico o ácido sulfuroso.

Gases y Vapores.- En las pruebas de laboratorio de gases y vapores, así como en las atmósferas naturales, se aplica el principio de la humedad crítica. La prueba de laboratorio denominada "ensayo de humedad", generalmente proyectada para simular en la Gran Bretaña atmósferas tropicales y condiciones de humedad, se dedica, por regla general, únicamente a variar, de una manera controlada, la humedad relativa, o a mantener una humedad relativa constante en aire puro. No obstante, no siempre se presta suficiente atención a la pureza del aire, y los inesperados resultados que se obtienen algunas veces pueden deberse a la contaminación del mismo por otros procesos que tengan lugar en el laboratorio.

Para simular atmósferas industriales o urbanas, se ha conseguido la formación de atmósferas artificiales añadiendo al aire H_2S , con o sin dióxido de carbono o cloruro, o los productos de la combustión del carbón o gas de carbón.

Soluciones Acuosas.- Cuando hay que determinar la resistencia que presenta un metal a una solución corrosiva y se sabe que la concentración de la solución utilizada puede variar durante el servicio, es aconsejable llevar a cabo pruebas a varias concentraciones, distribuidas en una proporción lo más aproximada posible a la que pueda darse en la práctica, a fin de detectar los cambios bruscos de comportamiento de concentraciones críticas.

Cuando se trata de la preparación de las soluciones destinadas a las pruebas de corrosión en laboratorio, es preciso considerar atentamente la pureza del agua en relación con la finalidad de la prueba y si se trata de ensayos prolongados, la pureza del agua utilizada para compensar las pérdidas por evaporación puede ser más importante todavía, ya que la evaporación conduce a la concentración de los solutos.

La presencia de electrólitos se puede controlar por medio de medidas de conductividad, mientras que las medidas de pH proporcionan un valioso control de la presencia de CO_2 .

Por otro lado, el agua destilada es un medio corrosivo de gran importancia, ya que representa, razonablemente, medios naturales tales como la lluvia y la humedad condensada que pueden tener efectos muy importantes, como por ejemplo, llegar a causar corrosión bajo tensión en las aleaciones de base magnesio, siendo más adecuada para esto el agua marina.

Dados los cambios que experimenta el agua de mar cuando --- está envasada, dicha agua no representa fielmente en el laboratorio el medio ambiente natural y las pruebas de corrosión con ella efectuadas pueden dar resultados muy variables.- Por lo tanto y para subsanar este inconveniente en pruebas destinadas a experimentar la corrosión por agua de mar en el laboratorio, frecuentemente se substituye esta última por una solución de NaCl al 3%, ya que es de garantía, se prepara fácilmente de una manera reproducible y es muy estable.

El agua de mar sintética se puede preparar con las distintas sales, o con la sal procedente de la evaporación del agua de mar. Estas soluciones ofrecen la doble ventaja de suministrar la acción compensadora del agua del mar y contener los constituyentes inorgánicos secundarios de la misma, factibles de afectar a las pruebas de corrosión en algunos casos.- Por ejemplo, en muestras pintadas en la que los pigmentos de la pintura pueden reaccionar con estos constituyentes orgánicos del agua del mar

se puede llegar a afectar la corrosión en algunos casos, por -- ejemplo, aumentando la proporción de la corrosión debida al desprendimiento de hidrógeno a expensas de la corrosión debida a la reducción del oxígeno, sin afectar a la corrosión en los medios; sin embargo, es muy difícil de subsanar este inconveniente. Aún cuando se pudiera agregar saponin (el constituyente orgánico más evidente del agua de mar), las soluciones sintéticas, ya que no llega a tener un efecto apreciable sobre el desprendimiento de hidrógeno.

El cloruro de sodio por otra parte, se utiliza también en soluciones destinadas a pruebas de corrosión con otros fines distintos que los marinos, ya que es una sal de la que se puede disponer fácilmente y que contiene al ion cloruro, el cual es un -- ion muy pequeño que se encuentra muy abundante en esta sal, que atraviesa con relativa facilidad las películas protectoras y que por consiguiente, puede ser causa frecuente de corrosión en servicio.

3.- TRANSFERENCIA DE CARGA EN EL ELECTRODO

Un proceso de electrodo representa el conjunto de cambios que tienen lugar junto al electrodo durante el paso de corriente. A un potencial determinado, el proceso se desarrolla a una velocidad controlada por una serie de etapas, entre las que está comprendida la propia reacción de electrodo. Esta reacción debe incluir por lo menos una etapa en la que la carga pasa a través de la interfase, llamada etapa de transferencia de carga.

La cinética de la transferencia de carga en el electrodo se puede estudiar por métodos generales de la cinética química, a partir de las superficies de energía potencial.

Mediante el tratamiento adecuado de las distintas variables que caracterizan los sistemas electródicos, se llega a conclusiones que permiten explicar las leyes empíricas de los procesos de electrodo y determinar el intervalo de su aplicabilidad. Las relaciones obtenidas facilitan la dilucidación de los factores que controlan la velocidad y conducen a procedimientos de cálculo de los parámetros cinéticos de las reacciones electroquímicas.

3.1 Energía Potencial de los sistemas Electroquímicos

La energía potencial de un sistema sujeto a una reacción de transferencia de carga es función de una serie de coordenadas,

donde los estados intermedios II y III indican las configuraciones inmediatamente antes y después de la transferencia electrónica respectivamente, y los pasos de I a II y de III a IV corresponden a las diferencias energéticas originadas por los efectos de la doble capa electroquímica y del disolvente.

Si no se consideran estos efectos, la relación queda limitada a la transferencia electrónica, consistente en el traslado del sistema desde el punto de coordenadas del estado II hasta el punto de coordenadas del estado III, a través de la superficie de energía.

Mientras que en el estado II los electrones están en el metal y en el estado III han pasado a la especie, en el momento de la transferencia, correspondiente al punto máximo de la cumbre del paso, se origina una configuración particular que constituye el complejo activado o estado de transición. Alcanzado este estado, los electrones pueden quedarse en el metal para el estado II o pasar a la especie electroactiva para dar el estado III, formándose el producto de reacción. La reacción de transferencia de carga consiste, pues, en el tránsito del estado II al estado III a lo largo de la línea de mínima energía, que representa el camino de reacción.- Es decir, el recorrido de la reacción desde el estado II al estado III, con el concurso de la menor cantidad posible de energía, a través de la cumbre máxima del paso de la superficie de energía.

En la figura 2 se representa la variación de energía potencial del complejo activado en función de la coordenada de reacción. La altura de la barrera de energía con referencia al estado inicial está relacionada con la energía de activación de la reacción.

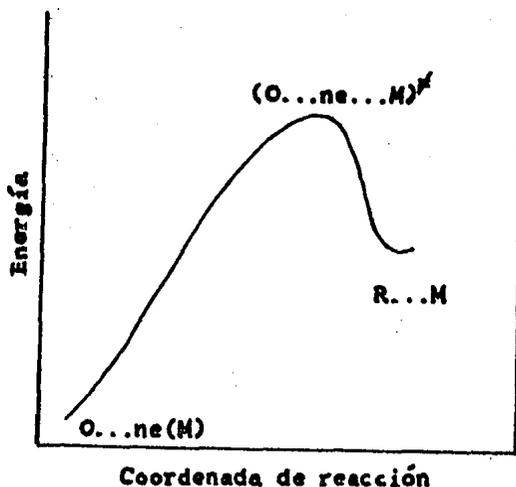


Fig. 2 Variación de la energía potencial en una reacción de transferencia de carga.

3.2 Velocidad de la Transferencia de Carga

Considérese la reacción de electrodo 1.1 en la que una especie oxidada O se reduce con el concurso de n electrones para dar la especie R. Esta relación no viene precedida ni seguida de proceso alguno, y las especies que en ella participan no son adsorbidas en el electrodo. Supóngase que tanto la especie oxidada como la especie reducida son solubles y que su transporte hacia o desde el electrodo es rápido, de modo que las diferencias de concentración entre la interfase y el seno de la disolución provienen sólo del efecto de la doble capa electroquímica. Bajo estas condiciones, la velocidad de la reacción está gobernada por la transferencia de carga propiamente dicha.

Al aplicar a la reacción 1.1 la expresión de la velocidad $1/nF$ referida a la unidad de superficie, se tiene :

$$V_{\text{red}} = \frac{j_c}{nF} \quad (1.3a)$$

$$V_{\text{ox}} = \frac{j_a}{nF} \quad (1.3b)$$

donde V_{red} y j_c son la velocidad y la densidad de corriente respectivamente, de la reacción directa, de reducción o catódica, y V_{ox} y j_a son la velocidad y la densidad de corriente, respectivamente, de la reacción inversa, de oxidación o anódica.

A partir de la teoría del estado de transición, estas velocidades de reacción se pueden escribir :

$$v_{\text{red}} = \frac{kT}{h} a_{\text{o},2} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{red}}^{\text{ox}}}{RT}\right) \quad (1.4a)$$

$$v_{\text{ox}} = \frac{kT}{h} a_{\text{r},2} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ox}}^{\text{ox}}}{RT}\right) \quad (1.4b)$$

suponiendo que el coeficiente de transmisión es igual a la unidad, $a_{\text{o},2}$ y $a_{\text{r},2}$ son las actividades de las especies oxidada y reducida, respectivamente, en el plano de Helmholtz externo y $\Delta G_{\text{red}}^{\text{ox}}$ y $\Delta G_{\text{ox}}^{\text{ox}}$ son las entalpías libres estándar de activación de la reacción de reducción y la de oxidación, respectivamente; los otros símbolos tienen su significado habitual. Combinando las ecuaciones 1.3 y 1.4, se obtiene :

$$j_{\text{c}} = nF \frac{kT}{h} a_{\text{o},2} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{red}}^{\text{ox}}}{RT}\right) \quad (1.5a)$$

y

$$j_{\text{a}} = nF \frac{kT}{h} a_{\text{r},2} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ox}}^{\text{ox}}}{RT}\right) \quad (1.5b)$$

para la reacción catódica y la reacción anódica, respectivamente. Por substitución de la energía libre de activación expresada por las relaciones :

$$(\Delta G^{\text{ox}})_{\Delta\phi} = (\Delta G^{\text{ox}})_{\text{n}} + \beta F \Delta\phi \quad \text{catódica}$$

$$(\Delta G^{\text{ox}})_{\Delta\phi} = (\Delta G^{\text{ox}})_{\text{n}} - (1-\beta)nF\Delta\phi \quad \text{anódica}$$

En presencia de un campo eléctrico.

En estas ecuaciones :

$$j_c = nF \frac{kT}{h} a_{O,2} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right)_n \exp\left(-\frac{\beta n F A \phi}{RT}\right) \quad (1.6a)$$

$$j_a = nF \frac{kT}{h} a_{R,2} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right)_n \exp\left(\frac{(1-\beta)n F A \phi}{RT}\right) \quad (1.6b)$$

donde $\Delta\phi$ representa la diferencia de potencial. Las actividades de las ecuaciones 1.6 corresponden al plano de Helmholtz externo, donde el potencial es ϕ_2 . Si se considera que las especies en las proximidades del electrodo donde sus actividades -- respectivas son iguales a las del seno de la disolución, pues se ha supuesto inicialmente que el transporte desde o hacia el electrodo es rápido, resulta que los potenciales electroquímicos de las respectivas especies en el plano de Helmholtz externo y -- en el seno de la disolución son iguales. A partir de esta igualdad y teniendo en cuenta que el potencial en el seno de la disolución se toma igual a cero, se puede escribir :

$$a_{O,2} = \left(-\frac{z F \phi_2}{RT}\right) \quad (1.7a)$$

y

$$a_{R,2} = a_R \exp\left(-\frac{(z-n) F \phi_2}{RT}\right) \quad (1.7b)$$

donde z es la valencia iónica de la forma oxidada y, por tanto $(z-n)$ la de la forma reducida.

Substituyendo las expresiones anteriores en las ecuaciones 1.6 queda :

$$j_c = nF \frac{kT}{h} a_o \exp\left(-\frac{zF\phi_2}{RT}\right) \exp\left(\frac{(\Delta G^\ddagger_d)}{RT} \right)_n \exp\left(-\frac{\beta nF\Delta\phi}{RT}\right) \quad (1.8a)$$

y

$$j_a = nF \frac{kT}{h} a_R \exp\left(-\frac{(z-n)F\phi_2}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(\Delta G^\ddagger_d)}{RT} \right)_n \exp\left(\frac{(1-\beta)nF\Delta\phi}{RT}\right) \quad (1.8b)$$

Finalmente si se escribe $\Delta\phi = \phi_M - \phi_2$, después de reordenar las ecuaciones anteriores toman la forma :

$$j_c = nF \frac{kT}{h} a_o \exp\left(-\frac{(\Delta G^\ddagger_d)}{RT} \right)_n \exp\left(\frac{(\beta n - z)F\phi_2}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta nF\phi_M}{RT}\right) \quad (1.9a)$$

y

$$j_a = nF \frac{kT}{h} a_R \exp\left(-\frac{(\Delta G^\ddagger_d)}{RT} \right)_n \exp\left(\frac{(\beta n - z)F\phi_2}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\beta)nF\phi_M}{RT}\right) \quad (1.9b)$$

Estas ecuaciones indican que la densidad de corriente, y por tanto, la velocidad de la reacción, es función de la contribución no eléctrica de la energía de activación, del factor de simetría, del potencial del plano de Helmholtz externo y del potencial del metal.

El potencial absoluto del electrodo es una magnitud no medible, pero $\phi_M = E + \text{cte}$; donde E representa el potencial del electrodo medido frente a un electrodo de referencia .

El potencial del plano de Helmholtz externo es función de E, pero esta dependencia es poco significativa en disoluciones de concentración no muy baja y para valores de E suficientemente alejados del potencial de carga cero. Por otra parte, las reacciones de electrodo se estudian generalmente en presencia de un exceso de electrólito indiferente y por tanto, los coeficientes de actividad de las especies electroactivas se pueden considerar prácticamente constantes. En consecuencia, todos estos términos se agrupan en una constante y las ecuaciones 1.9 se pueden escribir :

$$j_c = nFk'_{red} \rho_o \exp\left(-\frac{\beta nFE}{RT}\right) \quad (1.10a)$$

y

$$j_a = nFk'_{ox} \rho_R \exp\left(\frac{(1-\beta)nFE}{RT}\right) \quad (1.10b)$$

Para las reacciones catódica y anódica, respectivamente. De este modo, la cinética de la reacción de electrodo viene dada en función de la densidad de corriente a un potencial determinado y del efecto de este potencial sobre dicha corriente.

3.3 Ecuación cinética

La reacción directa y la reacción inversa de la ecuación 1.1 se producen simultáneamente, de modo que la densidad de corriente total es igual a la diferencia de las densidades de corriente de las dos reacciones :

$$j = j_c - j_a \quad (1.11)$$

donde por convenio, la densidad de corriente de reducción, o densidad de corriente catódica, se toma como negativa y la densidad de corriente de oxidación, o densidad de corriente anódica se toma como positiva. Así mediante las ecuaciones 1.9 se obtiene :

$$j = nF \frac{kT}{h} a_o \exp\left(-\frac{(\Delta G_{red}^{\circ})}{RT} n\right) \exp\left(\frac{(\beta n - z) F \phi}{2RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta n F \phi_M}{RT}\right) - nF \frac{kT}{h} a_R \exp\left(-\frac{(\Delta G_{ox}^{\circ})}{RT} n\right) \exp\left(\frac{(\beta n - z) F \phi}{2RT}\right) \exp\left(\frac{(1 - \beta) n F \phi_M}{RT}\right) \quad (1.12)$$

La densidad de corriente total será catódica o anódica según las magnitudes de las contribuciones de corriente de las respectivas reacciones.

En condiciones de equilibrio, las densidades de corriente catódica y anódica son iguales y la densidad de corriente total es cero; es decir :

$$j_c = j_a = j_o \quad (1.13)$$

donde j_o es la densidad de corriente de intercambio, que representa el valor común de las densidades de corriente parciales catódica y anódica cuando la reacción está en equilibrio.

Al imponer esta condición a la ecuación 1.12, reemplazando el potencial por su valor de equilibrio, resulta :

$$j_o = nF \frac{kT}{h} a_o \exp \left(- \frac{(\Delta G_{red}^{ox})n}{RT} \right) \exp \left(\frac{(n-z)F\phi}{RT} \right) \exp \left(- \frac{nF\phi_e^M}{RT} \right) \quad (1.14a)$$

$$= nF \frac{kT}{h} a_R \exp \left(- \frac{(\Delta G_{ox}^{red})n}{RT} \right) \exp \left(\frac{(n-z)F\phi}{RT} \right) \exp \left(\frac{(1-z)nF\phi_e^M}{RT} \right) \quad (1.14b)$$

La corriente de intercambio describe la cinética del sistema en equilibrio, en cuanto mide la velocidad de transferencia de carga de la forma oxidada y de la forma reducida cuando no hay paso de corriente neta en la interfase.

De acuerdo con la ecuación 1.14, la corriente de intercambio es función del potencial del plano de Helmholtz externo y, por tanto, depende del potencial del electrodo. Si se elimina el término en ϕ , se puede escribir :

$$nF \frac{kT}{h} a_o \exp \left[- \frac{(\Delta G_{red}^{ox})n}{RT} \exp \left(- \frac{nF\phi_e^M}{RT} \right) \right] \quad (1.15)$$

que sólo es función de la contribución no eléctrica de la energía de activación y del potencial del metal, y corresponde a la corriente de intercambio cuando ϕ es cero, esto es, excluido el efecto de la doble capa electroquímica.

El sobrepotencial definido por la ecuación $\eta = E - E_{eq}$ como la diferencia entre el potencial del electrodo y el potencial de equilibrio, toma la forma :

$$\eta = E - E_{eq} = \phi^M - \phi_e^M \quad (1.16)$$

y como corresponde a la reacción de transferencia de carga, se denomina sobrepotencial de transferencia de carga. Al introducir el sobrepotencial en la ecuación 1.12, teniendo en cuenta la definición de la densidad de corriente de intercambio 1.14, resulta que la densidad de corriente total viene expresada por :

$$j = j_0 \left[\exp\left(-\frac{\beta nF}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\beta)nF}{RT}\right) \right] \quad (1.17)$$

Esta relación se conoce como ecuación de Butler-Volmer y constituye la ecuación fundamental de la cinética electroquímica.

De acuerdo con la ecuación, resulta que la velocidad de la transferencia de carga, esto es, el paso de corriente a través de la interfase, está gobernada por el sobrepotencial. La figura 3, representa gráficamente la variación de las densidades de corriente, anódica y total del sobrepotencial.

Cuando el sobrepotencial de una reacción electródica es pequeña, inferior a unos 10 mV , $\eta \ll RT/\beta F$ $R \ll RT/(1-\beta)nF$, y al desarrollar en serie la ecuación 1.17 se pueden despreciar los términos a partir del segundo, con lo que se obtiene la ecuación linealizada.

$$j = j_0 \left[\left(1 - \frac{\beta n F}{RT}\right) - \left(1 + \frac{(1-\beta) n F}{RT}\right) \right] \quad (1.18)$$

$$= - j_0 \frac{n F \eta}{RT}$$

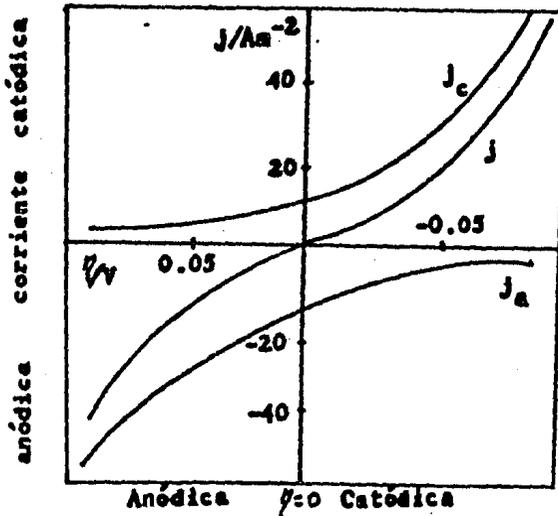


Fig. 3. Relación de las densidades de corriente anódica, catódica y total con el sobrepotencial.

En consecuencia, bajo las condiciones indicadas, la densidad de corriente total es directamente proporcional a la corriente de intercambio y al sobrepotencial.

Como la densidad de corriente de intercambio tiene un valor determinado, esta expresión tiene la forma de la ley de Ohm y permite definir la llamada resistencia de transferencia de carga - mediante la relación :

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial j}\right)_{j \rightarrow 0} = - \frac{RT}{nFj_0} \quad (1.19)$$

La resistencia de transferencia de carga es independiente del - factor de simetría y está relacionada con la corriente de inter- cambio.

Para sobrepotenciales muy grandes, superiores a 100 mV, $|\eta| \gg \frac{RT}{nF}$ ó $|\eta| \gg \frac{RT}{(1-\beta)nF}$, es posible desprestigiar una de las corrientes parciales frente a la otra, y la ecuación 1.17 toma la forma:

$$\begin{aligned} j &= j_0 \\ &= j_0 \exp\left(-\frac{\beta nF\eta}{RT}\right) \end{aligned} \quad (1.20a)$$

y

$$\begin{aligned} j &= j_a \\ &= j_0 \exp\left(\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}\right) \end{aligned} \quad (1.20b)$$

para las reacciones catódica y anódica, respectivamente.

Esto equivale a suponer que a sobrepotenciales catódicos altos, muy negativos, la reacción anódica afecta poco a la corriente, - mientras que a sobrepotenciales anódicos altos, muy positivos, es la reacción catódica la que tiene poco efecto.

Tomando logaritmos y operando, estas dos ecuaciones se trans -
forman en :

$$\eta = \frac{2.303 RT}{\beta nF} \log j_o - \frac{2.303 RT}{\beta nF} \log j \quad (1.21a)$$

y

$$= \frac{2.303 RT}{(1-\beta)nF} \log j_o + \frac{2.303 RT}{(1-\beta)nF} \log j \quad (1.21b)$$

Respectivamente. En general, se puede escribir :

$$\eta = a \pm b \log |j| \quad (1.22)$$

cuya expresión constituye la ecuación de Tafel, originalmente es
tablecida de forma empírica, donde el signo (+) corresponde a la
reacción anódica y el signo (-) a la reacción catódica.

Las constantes a y b de la ecuación 1.22 vienen dadas por :

$$a = \frac{2.303 RT}{\beta nF} \log j_o \quad b = \frac{2.303 RT}{\beta nF} \quad (1.23a)$$

y

$$a = \frac{2.303 RT}{(1-\beta)nF} \log j_o \quad b = \frac{2.303 RT}{(1-\beta)nF} \quad (1.23b)$$

para las reacciones catódica y anódica, respectivamente.

La ecuación de Tafel pone de manifiesto que a sobrepotenciales altos existe una relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo de la densidad de corriente, tal como indica la figura 4.

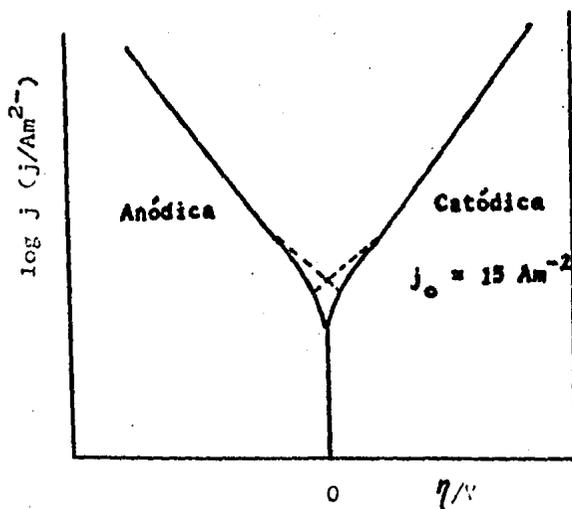


Fig. 4. Representación de la ecuación de Tafel para la descarga del Cd^{2+} en disolución 5 mM, conteniendo K_2SO_4 4×10^2 mM a 20°C .

4.- PROCESOS CON VARIAS ETAPAS

4.1. Reacciones de Electrodo.

Al estudiar la transferencia de carga se ha supuesto implícitamente que tiene lugar en una sola etapa, en la que todos los electrones son transferidos a la vez. Sin embargo las reacciones de electrodo con una sola etapa se presentan generalmente cuando la reacción es monoelectrónica, pero si el número de electrones intercambiados en el electrodo es superior, la reacción suele desarrollarse en una serie de etapas. La velocidad de cada una de ellas puede ser diferente, con lo que la etapa más lenta limita la velocidad global y representa la etapa determinante de la velocidad de la reacción.

La reacción electroquímica global es, pues, consecuencia de varias etapas elementales, cuyo acoplamiento puede realizarse de distintas maneras. Ante la dificultad un tratamiento general de esas reacciones, se ilustran algunos casos representativos. A veces, las etapas elementales tienen lugar sucesivamente, es --- decir, el producto formado en una etapa es el reaccionante de la siguiente, y otras veces se desarrollan de modo simultáneo, de manera que una misma especie reacciona por caminos diferentes para dar productos distintos, o se producen a un mismo tiempo - varias reacciones en el mismo electrodo.

En el primer caso, se habla de reacciones consecutivas y en el segundo de reacciones paralelas.

Reacciones Consecutivas.

Supóngase dos reacciones, ambas monoelectrónicas, que tienen lugar sucesivamente :



donde la especie oxidada O pasa a una forma intermedia X para transformarse en la especie reducida R, siendo todas ellas solubles. Este es el caso de gran número de sistemas orgánicos y de muchos sistemas inorgánicos, por ejemplo, la reducción del talio (III) a talio (II). Representando con el subíndice 1 los parámetros de la primera reacción y con el subíndice 2 los de la segunda, a partir de las ecuaciones 1.10 y 1.11 se puede escribir:

$$j_1 = Fk'_{red,1} c_o \exp\left(-\frac{\beta_1 FE}{RT}\right) - Fk'_{ox} x \exp\left(\frac{(1-\beta_2) FE}{RT}\right) \quad (1.25a)$$

y

$$j_2 = Fk'_{red,2} x \exp\left(-\frac{\beta_2 FE}{RT}\right) - Fk'_{ox2} R \exp\left(\frac{(1-\beta_2) FE}{RT}\right) \quad (1.25b)$$

En donde las concentraciones son las especies junto al electrodo, se supone que estas concentraciones son iguales a las del seno de la disolución, es decir, no se considera el transporte de las especies.

En el estado estacionario j_1 y j_2 deben tener el mismo valor, de modo que :

$$j_1 = j_2 = \frac{j}{2} \quad (1.26)$$

siendo j la densidad de corriente que pasa exteriormente. Para el equilibrio de la reacción total $E = E_e$ y la concentración del intermedio X toma su valor de equilibrio.

Las densidades de corriente de intercambio son :

$$\begin{aligned} j_{o,1} &= Fk'_{red,1} C_o \exp\left(-\frac{\beta_1 F E_e}{RT}\right) \\ &= Fk'_{ox,1} C_{x,e} \exp\left(-\frac{(1-\beta_1) F E_e}{RT}\right) \end{aligned} \quad (1.27a)$$

y

$$\begin{aligned} j_{o,2} &= Fk'_{red,2} C_{x,e} \exp\left(-\frac{\beta_2 F E_e}{RT}\right) \\ &= Fk'_{ox,2} C_o \exp\left(\frac{(1-\beta_2) F E_e}{RT}\right) \end{aligned} \quad (1.27b)$$

Reemplazando estas expresiones en las ecuaciones 1.25, introduciendo el sobrepotencial y teniendo en cuenta la ecuación 1.26, se deduce que la densidad de corriente estacionaria total viene dada por :

$$j = j_{o,1} \exp\left(-\frac{\beta_1 F \eta}{RT}\right) - \frac{C_x}{C_{x,e}} \exp\left(\frac{(1-\beta_2) F \eta}{RT}\right) \quad (1.28a)$$

y

$$j = j_{o,2} \frac{C_x}{C_{x,e}} \exp\left(-\frac{\beta_2 F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\beta_1) F \eta}{RT}\right) \quad (1.28b)$$

Al multiplicar la primera ecuación por $j_{o,2} \exp(-\beta_2 F \eta / RT)$, la segunda por $j_{o,1} \exp((1-\beta_1) F / RT)$ y sumar, se elimina el cociente de concentraciones y resulta :

$$j = 2 \frac{\exp\left(\frac{(\beta_1 + \beta_2) F \eta}{RT}\right) \exp\left(\frac{(2 - \beta_1 - \beta_2) F}{RT}\right)}{\frac{1}{j_{o,2}} \exp\left(\frac{(1-\beta_1) F \eta}{RT}\right) + \frac{1}{j_{o,1}} \exp\left(-\frac{\beta_2 F \eta}{RT}\right)} \quad (1.29)$$

A sobrepotenciales catódicos altos, con tal que las densidades de corriente de intercambio de las dos reacciones no sean muy distintas, la ecuación 1.29 toma la forma :

$$j = 2j_{o,1} \exp\left(-\frac{\beta_1 F \eta}{RT}\right) \quad (1.30a)$$

y a sobrepotenciales anódicos altos, se obtiene :

$$j = -2 j_{o,2} \exp\left(\frac{(1-\beta_2)F\eta}{RT}\right) \quad (1.30b)$$

Estas dos ecuaciones son del tipo Tafel. Bajo condiciones indicadas, la densidad de corriente de intercambio y del factor de simetría de cada una de las dos reacciones. A partir de las representaciones de $\log j$ en función de η , como se indica en la figura 5 para sobrepotenciales catódicos grandes se obtiene la pendiente $-\beta_1 F/RT$, y por extrapolación a $\eta = 0$ $\log 2j_{o,1}$, mientras que para sobrepotenciales anódicos grandes resulta $(1-\beta_2)F/RT$ y $\log 2j_{o,2}$, respectivamente.

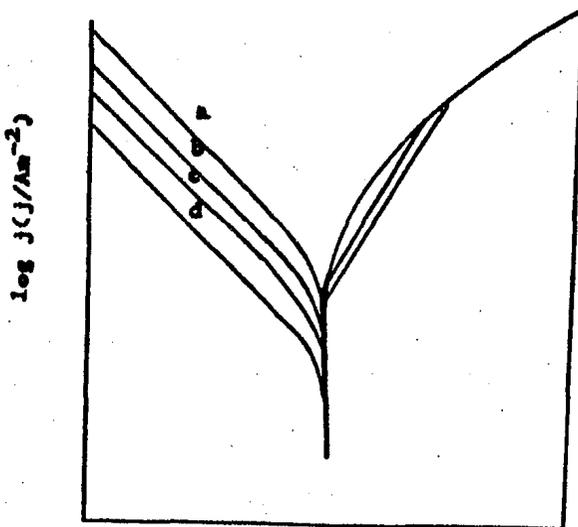


Fig. 5. Curvas de Tafel según la ecuación (1.29), V/V para $1 = 2 = 0.5$, $j_{o,2} = 1.0 A/m^{-2}$, $j_{o,1} = a) = 1.0$, $b) = 10$, $c) = 10^{-2}$, $d) = 10^{-3} Am^{-2}$

Las dos extrapolaciones no conducen al mismo punto, excepto si las dos corrientes de intercambio son iguales. Este comportamiento se puede emplear como criterio para establecer que la reacción tiene lugar en etapas consecutivas. Cabe también tener en cuenta que la suma de los factores de simetría catódico y anódico no es necesariamente igual a la unidad.

A sobrepotenciales pequeños se puede linealizar la ecuación 1.29 y se transforma en la expresión :

$$-\left(\frac{\partial \eta}{\partial j}\right)_{j \rightarrow 0} = \frac{RT}{4F} \left(\frac{1}{j_{o,1}} - \frac{1}{j_{o,2}} \right) \quad (1.31)$$

Esta relación permite comprobar los valores de las densidades de corriente de intercambio mediante la pendiente de Tafel.

Cuando la reacción global se desarrolla en más de dos etapas consecutivas de transferencia de carga, la representación gráfica del logaritmo de la densidad de corriente en función del sobrepotencial presenta varios tramos lineales, relacionados con la corriente de intercambio de las distintas etapas.

Los resultados deben interpretarse con precaución, pues la difusión de las especies pueden controlar la corriente, sobre todo a corrientes de intercambio grandes.

Reacciones Paralelas

A veces tienen lugar en el electrodo dos o más reacciones, simultánea e independientemente una de otra. Por ejemplo, la reducción de una especie con desprendimiento simultáneo de hidrógeno o la disolución anódica de un metal con reducción de oxígeno. En estos casos se presentan reacciones paralelas.

Considérense las reacciones siguientes, que se producen en un mismo electrodo:



Las ecuaciones 1.10 deducidas para las reacciones de electrodo - simples se pueden aplicar a cada una de las dos reacciones. Luego,

$$j_{c,1} = Fk'_{red,1} C_{O,1} \exp\left(-\frac{\beta_1 FE}{RT}\right)$$

$$j_{a,1} = Fk'_{ox,1} C_{R,1} \exp\left(\frac{(1-\beta_1)FE}{RT}\right)$$

$$j_{c,2} = Fk'_{red,2} C_{O,2} \exp\left(-\frac{\beta_2 FE}{RT}\right)$$

$$j_{a,2} = Fk'_{ox,2} C_{R,2} \exp\left(\frac{(1-\beta_2)FE}{RT}\right)$$

Para el proceso global, sumando las densidades de corriente catódica y anódica según el convenio adoptado, se obtiene :

$$j = (j_{c,1} + j_{c,2}) - (j_{a,1} + j_{a,2}) \quad (1.34)$$

Al substituir en esta ecuación las distintas densidades de corriente e imponer la condición de estado estacionario,

$$Fk'_{red,1} C_{O_1} \exp\left(-\frac{\beta_1 F E_{mix}}{RT}\right) + Fk'_{red,2} \exp\left(-\frac{\beta_2 F E_{mix}}{RT}\right) - Fk'_{ox,1} C_{R_1} \exp\left(\frac{(1-\beta_1) F E_{mix}}{RT}\right) + Fk'_{ox,2} \exp\left(\frac{(1-\beta_2) F E_{mix}}{RT}\right) = 0 \quad (1.35)$$

donde E_{mix} es el potencial de dicho estado. Si se supone que se pueden ignorar las reacciones inversas de cada una de las reacciones 1.32, la ecuación toma la forma :

$$k'_{red,2} C_{O_2} \exp\left(-\frac{\beta_2 F E_{mix}}{RT}\right) = k'_{ox,1} C_{R_1} \exp\left(\frac{(1-\beta_1) F E_{mix}}{RT}\right) \quad (1.36)$$

de donde

$$E_{mix} = -\frac{RT}{(1-\beta_1 + \beta_2)F} \ln\left(\frac{k'_{red,2} C_{O_2}}{k'_{ox,1} C_{R_1}}\right) \quad (1.37)$$

El potencial E_{mix} se denomina potencial mixto. Este potencial no es el potencial de equilibrio de la reacción 1 ni el potencial de equilibrio de la reacción 2, sino el potencial mixto para el cual la corriente total es cero.

La variación de la densidad de corriente en función del potencial para el proceso global viene indicado en la figura 6 mediante la línea de trazos.

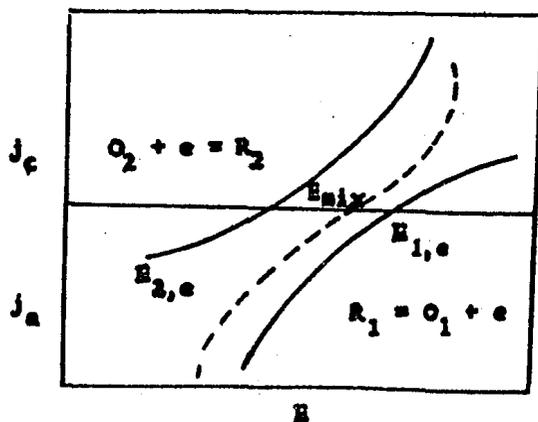


Fig. 6. Determinación del potencial mixto mediante las curvas de intensidad potencial.

La corriente total es la suma de las corrientes de las reacciones parciales, que son independientes la una de la otra a cada potencial. El punto en que la suma de las dos corrientes es igual a cero corresponde al potencial mixto, y está situado entre los potenciales de equilibrio de ambas reacciones parciales, tal como indica la figura 7.

Quando al variar el potencial viene alterado el mecanismo, cambiando la etapa determinante de la velocidad, las curvas de Tafel permiten establecer si el cambio se debe a reacciones paralelas o a reacciones consecutivas. En la figura 7 se representan las curvas de Tafel AA' y BB', respectivamente, para una y otra reacciones que integran el proceso global.- Cuando las reacciones son paralelas la corriente está controlada por la reacción más rápida y experimentalmente se presenta la curva ADB', mientras que si son consecutivas el proceso global está gobernado por la etapa más lenta, y sigue la curva BCA' de la figura.

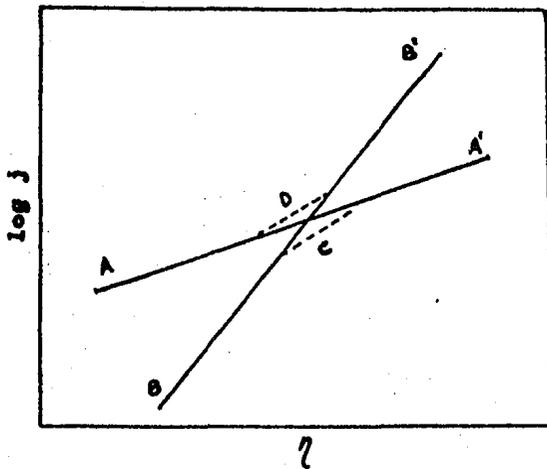


Fig. 7. Curvas de Tafel para reacciones paralelas (ADB') y para reacciones consecutivas (BCA')

5.- DETERMINACION DE MECANISMOS ELECTRODICOS

5.1. Componentes de la Reacción y Reacción Global

El objetivo principal de un estudio cinético es dilucidar el mecanismo según el cual transcurre la reacción correspondiente. Se trata de establecer las distintas reacciones elementales que pueden tener lugar sucesivamente o simultáneamente y conducen a la reacción estequiométrica global. A este objeto es necesario averiguar las diversas especies capaces de intervenir en las distintas etapas.

Estas especies, a veces, son adsorbidas en el electrodo y en consecuencia, es conveniente conocer el recubrimiento del metal en función del potencial y de la concentración. Es decir, -- hay que disponer de la relación entre la concentración de la especie adsorbida y su concentración en el seno de la disolución y el efecto que tiene la diferencia de potencial en la interfase sobre la misma.

En el curso de la reacción las sustancias reaccionantes -- pueden transformarse en intermedios, que en general tienen una corta existencia, para dar finalmente los productos de reacción.

La detección e identificación de los intermedios tienen gran importancia, pues permite establecer con seguridad las etapas elementales y contribuye a aclarar la posible etapa determinante de la velocidad de la reacción global.

Al estudiar un proceso electroquímico, en primer lugar, hay -- que establecer la reacción estequiométrica global, lo que implica determinar las sustancias reaccionantes y los productos de reacción. La determinación de las especies reaccionantes suele ser sencilla, pero además se debe conocer la forma bajo la cual están presentes en la disolución, pues su participación en la reacción de electrodo depende de su estructura.

La identificación y determinación de los productos de reacción puede ser menos sencilla, especialmente cuando se forman varias sustancias mediante distintas reacciones consecutivas o simultáneas. A menudo las especies de la reacción global se determinan por métodos electroquímicos, pero también es frecuente emplear otras técnicas analíticas como la espectroscopía o la cromatografía de gases, según las características de los participantes en el proceso.

El número de electrones transferidos en la reacción global se puede calcular a partir de los resultados analíticos de las sustancias participantes en la reacción.

Sin embargo, los métodos electroquímicos permiten determinar directamente el número de electrones y en esos casos, es corriente identificar los productos de la reacción con ayuda del valor obtenido. Entre estos métodos electroquímicos cabe destacar la polarografía, por su rapidez operativa y la sencillez del método. También se puede obtener el número de electrones transferidos, entre otros métodos, por cronoamperometría. El cálculo puede efectuarse directamente o por procedimientos gráficos.

5.2 Dilucidación de la Reacción

La elaboración del mecanismo de una reacción electroquímica requiere un amplio estudio experimental y especulativo del sistema. No hay un método, con reglas precisas, para predecir el curso de una reacción, disponiéndose tan sólo de algunos principios generales que necesariamente deben tenerse en cuenta. En estas condiciones es difícil estar seguro que un determinado mecanismo es el único posible, incluso en el caso de reacciones sencillas. Para la mayoría de las reacciones, más o menos complicadas, la organización del mecanismo consiste en fijar esquemas hipotéticos que permitan formular las distintas etapas supuestas de la reacción en concordancia con los resultados experimentales, si bien frecuentemente resulta difícil probar la validez absoluta de tales mecanismos.

En general, en cuanto el mecanismo no está en desacuerdo con los resultados cinéticos observados, se admite como correcto en la medida que expresa los aspectos esenciales de la reacción y conduce a una ecuación de velocidad concordante con la hallada experimentalmente.

5.3. Control del Proceso

Para dilucidar el tipo de control de una reacción de electrodo tabla 1.1, se dispone de distintos criterios, basados en las ecuaciones establecidas para los diversos esquemas de reacción bajo condiciones específicas de cada método.

TABLA 1.1 Control de los procesos de electrodo

tipo de control	etapa determinante de la velocidad
transporte de materia	difusión difusión convectiva Ohmica
heterogéneo	transferencia de carga. adsorción nucleación crecimiento cristal difusión superficial
homogéneo	reacción química

La variación de la corriente límite en función de las condiciones experimentales constituye un criterio para aclarar el control del proceso. Así, la corriente límite en el electrodo de disco rotatorio varía con la raíz cuadrada de la velocidad de rotación si viene determinada por la difusión, pero es independiente de esta velocidad cuando está gobernada por la reacción de transferencia de carga. Según la naturaleza del proceso, la corriente límite polarográfica presenta una dependencia distinta con la altura de la reserva de mercurio, concentración de especie electroactiva y otras condiciones experimentales, con lo que el análisis de la variación de la corriente límite permite determinar el control de la reacción.

Cuando la reacción está gobernada por la etapa electródica -- propiamente dicha, el sobrepotencial de transferencia de carga no afecta a la corriente límite.

El sobrepotencial de difusión y el sobrepotencial de reacción se pueden calcular a partir de las corrientes límites y su suma constituye el sobrepotencial de concentración, de modo que restando del sobrepotencial observado el sobrepotencial de concentración se halla el sobrepotencial de transferencia de carga.

Si el sobrepotencial de concentración es muy bajo, el sobrepotencial de transferencia de carga se puede calcular a partir de la relación lineal entre el logaritmo de la densidad de corriente y el coeficiente de transferencia, pero el valor obtenido de esta forma puede ser incorrecto si se presentan varias etapas de transferencia de carga sucesivas.

Cabe tener en cuenta también que el valor del sobrepotencial de transferencia de carga hallado por diferencia entre los sobrepotenciales observado y de concentración puede ser erróneo, pues a veces, la diferencia incluye el sobrepotencial de cristalización. Sin embargo, cuando se cumple la relación de Tafel se puede suponer que el sobrepotencial de cristalización es prácticamente despreciable.

Los métodos experimentales no estacionarios suelen ofrecer también buenos criterios para discernir la naturaleza de los procesos de electrodo.

Los métodos periódicos no estacionarios presentan diferencias características entre los distintos tipos de impedancias en cuanto permiten distinguir las contribuciones de transferencia de carga, de difusión y de cristalización en función de la variación de la impedancia.

5.4 Determinación del Mecanismo

La formulación del mecanismo de un proceso de electrodo no es tarea sencilla, y requiere emplear a fondo toda la información-disponible sobre el sistema en estudio y mucho de imaginación. La sistemática correspondiente está basada en la experiencia y como no existen reglas definidas, hay que recurrir a las ideas-generales indicadas en los apartados anteriores que, desde luego, ayudan a resolver el mecanismo y representan los criterios para juzgar la corrección y aceptación del mecanismo.

La curva experimental de la densidad de corriente en función del potencial es la información de partida, que permite establecer las condiciones para efectuar determinaciones coulombimétricas del número de electrones implicados en el proceso y análisis de los productos de reacción y demás especies presentes en la disolución, con objeto de formular la reacción global.

El estudio de la corriente límite obtenida de las curvas intensidad potencial permite fijar la naturaleza del proceso. Si la corriente límite depende de la concentración de especie reaccionante en el seno de la disolución, hay que corregir los datos, eliminando el efecto de la difusión, para obtener curvas intensidad potencial exentas de este efecto, a partir de las cuales se puede calcular el valor de los parámetros cinéticos de la reacción electródica.

Esta información se complementa con la investigación de eventuales fenómenos de adsorción y la determinación de posibles intermedios de reacción. El análisis de los datos conseguidos permite formular una serie de mecanismos que pueden explicar razonablemente el proceso. Los parámetros cinéticos calculados para cada uno de los mecanismos postulados se comparan con los determinados experimentalmente, y de esta comparación se obtiene el mecanismo aceptable.

A continuación se comenta, mediante un ejemplo y de forma simplificada; la determinación de un mecanismo de reacción de electrodo. El proceso de disolución anódica del estaño en medio alcalino tiene lugar con formación de una película sobre el metal. Las curvas intensidad potencial obtenidas por voltametría dependen de la velocidad de variación del potencial y de la concentración de hidróxido de sodio de la disolución, pero todas ellas tienen forma análoga, con dos máximos de corriente como indica la figura 8 el primero de los cuales, correspondiente a los potenciales menos positivos, es muy pronunciado. Los ensayos a potencial constante para el primer máximo indican que el estaño pasa del estado metálico a estaño (II). La formación de Sn (II) y el hecho de que el máximo depende de la concentración de NaOH conduce a formular la reacción global :



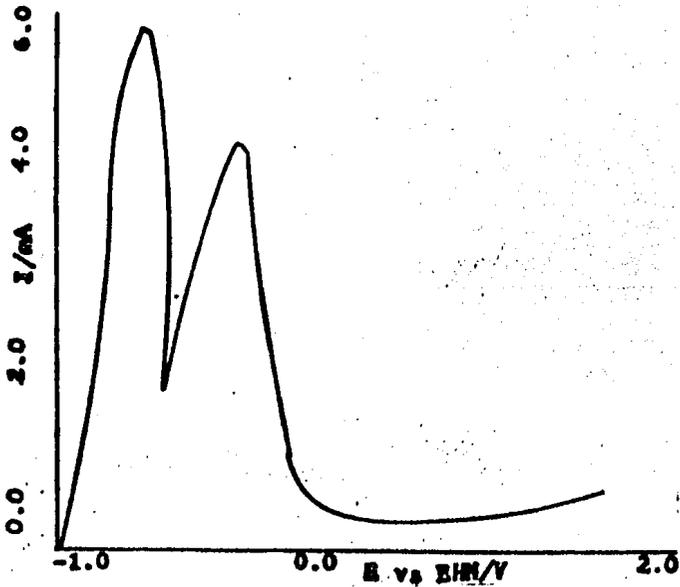


Fig. 8. Curva voltamétrica de la disolución anódica del Sn en disolución de NaOH 100 mM.

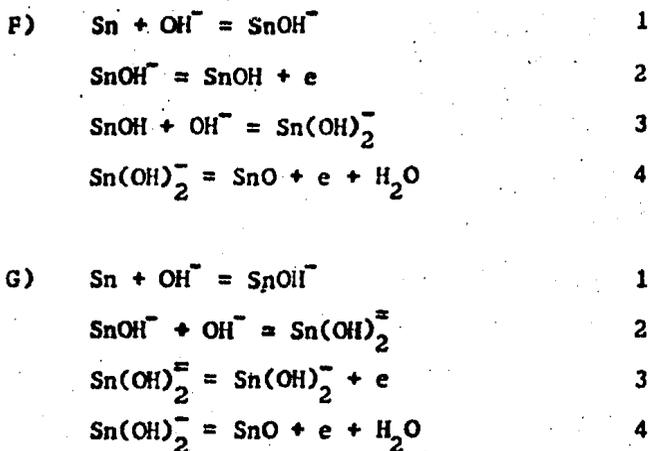
Para formular los posibles mecanismos de reacción, cabe tener en cuenta que la formación de óxido de estaño (II) requiere el concurso de dos electrones y de dos iones hidróxido, que además está en contra de los resultados experimentales.

Cabe pensar en un mecanismo de 2, 3 o 4 etapas, a partir de reacciones químicas y electroquímicas, combinadas de tal manera que el concurso de dos electrones y de dos iones hidróxido siempre este presente.

Los posibles mecanismos de reacción para el proceso inicial de disolución anódica del estaño en medio alcalino se muestra en la tabla 1.2.

TABLA 1.2 Posibles mecanismos de reacción para el proceso inicial de disolución anódica del estaño en medio alcalino.

A)	$\text{Sn} + \text{OH}^- = \text{SnOH} + e$	1
	$\text{SnOH} + \text{OH}^- = \text{SnO} + e + \text{H}_2\text{O}$	2
B)	$\text{Sn} + \text{OH}^- = \text{SnOH} + e$	1
	$\text{SnOH} + \text{OH}^- = \text{Sn}(\text{OH})_2^-$	2
	$\text{Sn}(\text{OH})_2^- = \text{SnO} + e + \text{H}_2\text{O}$	3
C)	$\text{Sn} + \text{OH}^- = \text{SnOH} + e$	1
	$\text{SnOH} = \text{SnOH}^+ + e$	2
	$\text{SnOH}^+ + \text{OH}^- = \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$	3
D)	$\text{Sn} + \text{OH}^- = \text{SnOH}^-$	1
	$\text{SnOH}^- + \text{OH}^- = \text{Sn}(\text{OH})_2^- + e$	2
	$\text{Sn}(\text{OH})_2^- = \text{SnO} + e + \text{H}_2\text{O}$	3
E)	$\text{Sn} + \text{OH}^- = \text{SnOH}^-$	1
	$\text{SnOH}^- = \text{SnOH} + e$	2
	$\text{SnOH} + \text{OH}^- = \text{SnO} + e + \text{H}_2\text{O}$	3



Mediante ensayos potenciostáticos se registran las curvas corriente tiempo. A partir de estos resultados se obtienen las gráficas de corriente en función de la raíz cuadrada del tiempo, para distintos potenciales, y por extrapolación se calcula la corriente debida a la transferencia de carga sin influencia de la difusión.

Con estas corrientes a distintos potenciales se representan las curvas de Tafel, mediante las cuales se calculan el coeficiente de transferencia de carga y la densidad de corriente de intercambio. También se determina la variación del logaritmo de la densidad de corriente con el logaritmo de la concentración de hidróxido.

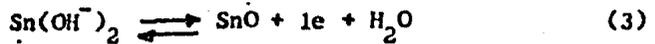
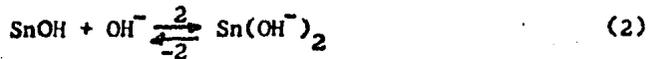
Los valores obtenidos a partir de esos experimentos se indican en la tabla 1.3.

TABLA 1.3 Comparación entre los resultados experimentales y los calculados, para la disolución anódica del estaño en medio alcalino, suponiendo factor de simetría 0.5

Mecanismo	Etapa determinante	$\left(\frac{\partial E}{\partial \ln j}\right)_c$	$\left(\frac{\partial \ln j}{\partial \ln c_{OH^-}}\right)_E$
A	1	2(RT/F)	1
	2	2/3(RT/F)	2
B	1	2(RT/F)	1
	2	(RT/F)	2
	3	(2/3)(RT/F)	2
C	1	2(RT/F)	1
	2	(2/3)(RT/F)	1
	3	(2/5)(RT/F)	2
D	2	2(RT/F)	2
	3	(2/3)(RT/F)	2
E	2	2(RT/F)	1
	3	(2/3)(RT/F)	2
	2	2(RT/F)	1
F	3	(RT/F)	2
	4	(2/3)(RT/F)	2
G	3	2(RT/F)	2
	4	(2/3)(RT/F)	2
Valores experimentales		0.042	1.1

Para determinar cual de esos mecanismos concuerda con los datos experimentales, se calculan los parámetros cinéticos de los mismos y los valores hallados se comparan con los obtenidos experimentalmente.

A continuación se ejemplificará el mecanismo siguiente :



Tomaremos la ecuación 1 como en equilibrio y la ecuación 2 como la etapa determinante de la reacción. Para este caso, se expresan las velocidades para las dos ecuaciones :

$$v_1 = k_1 \text{OH}^- (1-\theta) \exp\left(\frac{\beta FE}{RT}\right) \quad (4)$$

$$v_{-1} = k_{-1} \theta \exp\left(-\frac{(1-\beta) FE}{RT}\right) \quad (5)$$

$$v_2 = k_2 \theta [\text{OH}^-] \quad (6)$$

Aplicando la condición de quasi-equilibrio $v_1 = v_{-1}$, obtenemos :

$$k_1 \text{OH}^- (1-\theta) \exp\left(\frac{\beta FE}{RT}\right) = k_{-1} (\theta) \exp\left(-\frac{(1-\beta) FE}{RT}\right) \quad (7)$$

Tomando la relación $\theta/1-\theta$, la ecuación 7 se transforma en :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_1 [\text{OH}^-] \exp\left(\frac{\beta FE}{RT}\right)}{k_{-1} \exp\left(-\frac{(1-\beta) FE}{RT}\right)} \quad (8)$$

La relación de $\theta/1-\theta$ en la ecuación 8, se conoce como isoterma de Langmuir. Si el recubrimiento es bajo, es decir $\theta \rightarrow 0$, y $(1-\theta) \rightarrow 1$, la ecuación 8 toma la forma :

$$\theta = k_1 [\text{OH}^-] \exp\left(-\frac{FB}{RT}\right) \quad (9)$$

sustituyendo la ecuación 9 en la ecuación 6 obtenemos :

$$v_2 = k_2 k_1 [\text{OH}^-]^2 \exp\frac{FB}{RT} \quad (10)$$

tomando en cuenta la relación $j = nFv$, la ecuación 10 finalmente queda expresada en la forma :

$$j_a = k_a [\text{OH}^-]^2 \exp\frac{FB}{RT} \quad (11)$$

Así, se procede a calcular la pendiente de Tafel y el orden de reacción de la ecuación 11 mediante la derivación del potencial con respecto al logaritmo de la densidad de corriente y la derivación del logaritmo de la densidad de corriente con respecto al logaritmo de la concentración de OH^- respectivamente.

$$b = \left(\frac{\partial E}{\partial \log j}\right) = 2.3 \frac{RT}{F} = 60$$

$$\text{OH}^- = \left(\frac{\partial \log j}{\partial \log \text{OH}^-}\right) = 2$$

Estos valores, junto con los obtenidos para los restantes mecanismos postulados son los que se encuentran en la tabla 1.3.

Se debe hacer un análisis de la tabla de valores de los parámetros cinéticos (pendiente de Tafel y orden de reacción) y hacer una comparación entre aquellos obtenidos experimentalmente y los obtenidos teóricamente. Si los resultados experimentales y los resultados teóricos concuerdan, se habrá encontrado el mecanismo por el cual se lleva a cabo la disolución anódica del estaño en medio alcalino.

CAPITULO II. PARTE EXPERIMENTAL

II. PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se hace referencia al trabajo experimental realizado conducente a la determinación del mecanismo de disolución del zinalco, así como la descripción de las condiciones experimentales de trabajo, equipo necesario y técnica electroquímica utilizada durante el experimento.

2.1 Condiciones experimentales

Temperatura de trabajo 25°C

Electrolito : H_2SO_4 y Na_2SO_4

Electrodo de trabajo : aleación Zn-Al-Cu

Electrodo de referencia : calomelano saturado

Electrodo auxiliar : de grafito

Fuerza iónica unitaria, $x + y = 1$

2.2 Reactivos y material necesario

Agua bidestilada

H_2SO_4 y Na_2SO_4 R.A

Aleación (77% Zn, 21% Al, 2% Cu)

Celda electroquímica para tres electrodos

2.3 Equipo necesario

Potenciostato-Galvanostato

Programador de voltaje

Registrador x-y

Microcomputadora APPLE IIe PLUS

2.4 Electrodo de trabajo

Como electrodo de trabajo, se utilizó la aleación zinálco de composición 77% Zn, 21% Al, 2% Cu. La preparación de las muestras empleadas durante el experimento, se basa en la técnica - ampliamente utilizada en metalurgia física a base de baquelita y mediante la aplicación de presión y temperatura. La superficie - expuesta al medio corrosivo de las muestras montadas fué de 1 cm^2 .

Montadas las probetas, se desbastan en lijas gruesas móviles y posteriormente se pulen en lijas más finas desde un tamaño de lija 240 (la más gruesa) hasta un tamaño de lija 600 (la más fina). Finalmente se les hace un orificio con cuerda con el fin de sujetarlas mediante una varilla y para que ésta haga contacto eléctrico con la muestra principalmente. Así, la superficie ya pulida se limpia y desengrasa con acetona y de esta forma queda lista para su utilización.

2.5 Preparación del electrólito utilizado

Para el caso en estudio, la fuerza iónica con que se trabajó fué igual a la unidad, constituyendo el electrólito una solución de H_2SO_4 y Na_2SO_4 .

Para calcular las soluciones, se toma como principio la ecuación de fuerza iónica expresada en la forma :

$$I = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + C_3 Z_3^2 + \dots C_n Z_n^2) \quad (2.1)$$

donde

I = Fuerza iónica,

$C_1, C_2, C_3 \dots C_n$ son las concentraciones en (moles/litro) de los diversos tipos de iones en solución,

$Z_1, Z_2, Z_3 \dots Z_n$ son sus cargas en unidades electrónicas.

Aplicando la ecuación 2.1 a las especies participantes nos queda en la forma siguiente :

$$I = \frac{1}{2} \left[C_{H^+} + 2Z_{H^+}^2 + C_{SO_4^{2-}} Z_{SO_4^{2-}}^2 + C_{Na^+} + 2Z_{Na^+}^2 + C_{SO_4^{2-}} Z_{SO_4^{2-}}^2 \right] \quad (2.2)$$

Simplificando la ecuación 2.2, obtenemos :

$$C_2 = \frac{2 I - C_1 (2Z_{H^+}^2 + Z_{SO_4^{2-}}^2)}{2Z_{Na^+}^2 + Z_{SO_4^{2-}}^2} \quad (2.3)$$

donde

C_1 = Concentración de H_2SO_4

C_2 = Concentración de Na_2SO_4

A partir de la ecuación 2.3, se calcula la concentración C_2 de Na_2SO_4 para cada una de las concentraciones de H_2SO_4 $C_1 = 0.1$, 0.2 y 0.3 M. También se calcula la fuerza iónica I de la ecuación 2.1 mediante las concentraciones obtenidas.

En la tabla 2.1 se resumen los resultados obtenidos de las concentraciones de Na_2SO_4 para obtener una fuerza iónica unitaria.

TABLA 2.1

H_2SO_4	Na_2SO_4	I
0.1	0.233	1
0.2	0.133	1
0.3	0.033	1

Con las concentraciones de Na_2SO_4 y las concentraciones de H_2SO_4 se preparan las soluciones. Los resultados se recogen en la tabla 2.2.

TABLA 2.2

Solución	H_2SO_4 (ml)	Na_2SO_4 (g)
0.1	5.7	33
0.2	11.5	19
0.3	17.5	4.7

2.6 Descripción del potencióstato

Como se sabe, el potencióstato es un instrumento que controla el potencial entre dos electrodos, uno de referencia (R), y otro de trabajo (T), variando automáticamente la corriente entre el electrodo de trabajo y un tercer electrodo llamado auxiliar (A).

El potencióstato utilizado en el experimento es uno del tipo PG-2EV VIMAR del que se muestra en la figura 8 una foto.

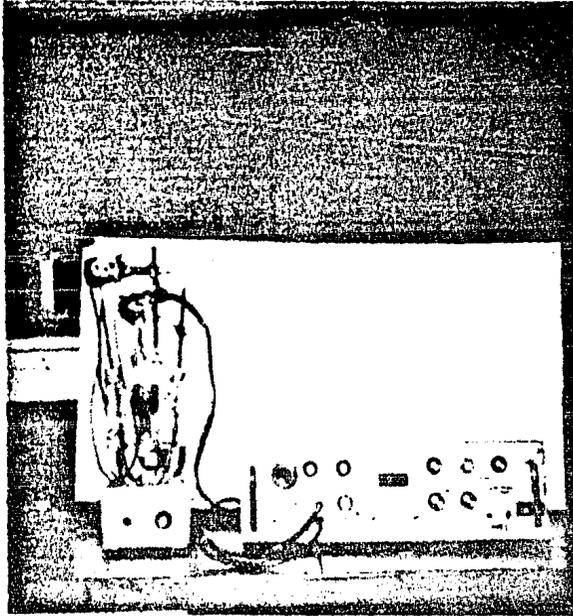


Fig. 8 Potenciostato VIMAR

Algunas especificaciones son las siguientes : alimentación-
117 V, CA \pm 10%, 60 Hz, consumo a plena carga 100VA, tempera-
tura de operación 0-40°C, voltaje de salida \pm 30 V, corriente de
salida \pm 1 Amp.

2.7 Técnica potencioestática utilizada

En esta técnica se trabaja con tres electrodos : electrodo de trabajo (T), electrodo auxiliar (A) de grafito y electrodo de referencia (R) del tipo calomelano. La celda con tres electrodos se muestra en la figura 9.

El proceso electrolítico tiene lugar entre el electrodo de trabajo (T) y el electrodo auxiliar (A); el electrodo de referencia (R) no interviene en dicho proceso. En este caso se controla en todo momento la diferencia de potencial entre los electrodos T y R mediante el potencioestato.

La reacción del sistema frente a esta diferencia de potencial impuesta se puede observar midiendo la intensidad de la corriente a cada valor de potencial E aplicado. Una vez alcanzadas las condiciones de equilibrio, se obtienen por puntos las llamadas curvas de polarización potencioestáticas; dichas curvas relacionan I con E, en condiciones estacionarias.

Las curvas de polarización potencioestáticas obtenidas por este método se muestran en la figura 10 del capítulo IV.

2.8 Procedimiento experimental

Cuando se va a estudiar el comportamiento de un sistema eléctrico desconocido, el punto de partida es la obtención de las curvas de polarización que nos permitan conocer de una forma general el comportamiento del sistema en estudio. En este caso se obtuvieron curvas de polarización anódicas en estado estacionario para la disolución del zinc en soluciones de H_2SO_4 0.1, 0.2 y 0.3 M.

En primer lugar, se obtuvieron las curvas de polarización generales a altos sobrepotenciales a una velocidad de 100 mV/3 min con el objeto de observar el comportamiento del zinc en este medio. En segundo lugar, se obtuvieron las curvas de polarización anódicas, en la zona correspondiente a bajos sobrepotenciales, muy próximos al potencial de equilibrio, a intervalos de potencial de 10 mV, leyéndose la corriente pseudo-estacionaria al cabo de un minuto para lograr una mayor definición de esta zona.

Los datos obtenidos de polarización y de intensidad de corriente fueron introducidos en una computadora para obtener los valores de los parámetros cinéticos. Como los datos obtenidos en la computadora discrepaban, se trabajó con soluciones deacreadas obteniéndose mejores resultados de los parámetros cinéticos.

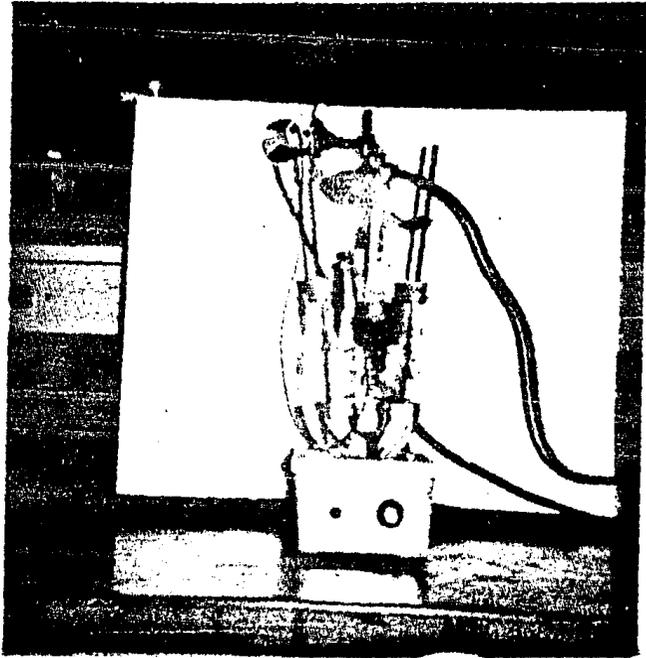


Fig. 9 Celda y electrodos utilizados durante el experimento.

CAPITULO III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

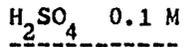
III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo, se limitará en dar a conocer los resultados obtenidos experimentalmente, los cuales son necesarios para la postulación del mecanismo de disolución del zinalco en H_2SO_4 .

Estos primeros resultados fueron obtenidos de una forma general para observar el comportamiento anódico del zinalco mediante las curvas de polarización para las tres soluciones empleadas y en base a estas curvas continuar con el estudio más adecuado hacia la determinación del mecanismo y forma de corrosión de la aleación.

Respecto a las condiciones, se trabajó con soluciones aereadas, fuerza iónica unitaria y agitación controlada. Las curvas de polarización fueron obtenidas, en un principio, a altos sobre potenciales, empleando barridos de potencial de 100 mV/3min a partir del potencial de reposo. Cabe destacar que debido a la forma de las curvas de polarización figura 10, es difícil obtener la pendiente de las mismas debido a la curvatura obtenida en la región de Tafel. Por esta causa, tuvo que procederse a realizar un estudio más a fondo ya que las curvas no proporcionaron la información suficiente como para poder postular el mecanismo de disolución para el zinalco.

A continuación se presentan los resultados experimentales para cada una de las soluciones empleadas :



$E_{\text{corr}} = -0.969 \text{ V}$		$E_{\text{corr}} = -0.967 \text{ V}$	
E (V)	I (mA)	E (V)	I (mA)
-0.869	16.6	-0.867	15.2
-0.769	40.0	-0.767	27.7
-0.669	47.1	-0.667	41.1
-0.569	61.8	-0.567	54.0
-0.469	72.0	-0.467	67.1
-0.369	71.6	-0.367	70.6
-0.269	69.8	-0.267	69.8
-0.169	68.5	-0.167	67.8
-0.069	66.1	-0.067	65.3

$E_{\text{corr}} = -0.960 \text{ V}$		$E_{\text{corr}} = -0.974 \text{ V}$	
E (V)	I (mA)	E (V)	I (mA)
-0.860	24.5	-0.874	16.6
-0.760	44.7	-0.774	32.4
-0.660	62.7	-0.674	48.0
-0.560	77.9	-0.574	61.6
-0.460	78.9	-0.474	70.9
-0.360	74.4	-0.374	70.3
-0.260	71.3	-0.274	68.9
-0.160	67.7	-0.174	66.0
-0.060	65.5	-0.074	64.2

H₂SO₄ 0.2 M

$E_{\text{corr}} = -0.940 \text{ V}$

E(V)	I(mA)
-0.840	35.5
-0.740	64.7
-0.640	85.6
-0.540	86.4
-0.440	82.8
-0.340	84.0
-0.240	82.9
-0.140	80.6
-0.040	79.5

$E_{\text{corr}} = -0.970 \text{ V}$

E(V)	I(mA)
-0.870	23.8
-0.770	49.4
-0.670	69.8
-0.570	72.3
-0.470	69.4
-0.370	73.9
-0.270	75.0
-0.170	74.4
-0.070	73.5

$E_{\text{corr}} = -0.930 \text{ V}$

E(V)	I(mA)
-0.830	36.5
-0.730	60.5
-0.630	79.5
-0.530	84.5
-0.430	78.9
-0.330	81.4
-0.230	81.0
-0.130	78.8
-0.030	77.8

$E_{\text{corr}} = -0.960 \text{ V}$

E(V)	I(mA)
-0.860	35.8
-0.760	43.3
-0.660	49.5
-0.560	52.7
-0.460	54.0
-0.360	58.6
-0.260	62.4
-0.160	65.3
-0.060	63.8

H₂SO₄ 0.3 M

$$E_{\text{corr}} = -0.938 \text{ V}$$

E(V)	I(mA)
-0.838	56.3
-0.738	104.9
-0.638	117.2
-0.538	108.9
-0.438	121.5
-0.338	130.0
-0.238	132.1
-0.138	132.4
-0.038	136.8

$$E_{\text{corr}} = -0.936 \text{ V}$$

E(V)	I(mA)
-0.836	52.8
-0.736	101.6
-0.636	126.0
-0.536	116.7
-0.436	124.7
-0.336	130.9
-0.236	131.6
-0.136	131.1
-0.036	134.5

$$E_{\text{corr}} = -0.934 \text{ V}$$

E(V)	I(mA)
-0.834	60.4
-0.734	107.8
-0.634	108.8
-0.534	104.7
-0.434	119.8
-0.334	127.2
-0.234	127.7
-0.134	129.3
-0.034	133.9

$$E_{\text{corr}} = -0.930 \text{ V}$$

E(V)	I(mA)
-0.830	62.5
-0.730	110.6
-0.630	120.7
-0.530	112.7
-0.430	124.4
-0.330	131.2
-0.230	131.9
-0.130	131.8
-0.030	133.4

CAPITULO IV. DISCUSION DE RESULTADOS

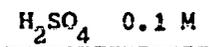
IV. DISCUSION DE RESULTADOS

En la figura 10 se representan las gráficas correspondientes a las curvas de polarización para cada una de las soluciones empleadas. Dada la naturaleza de las curvas obtenidas, se hace difícil la obtención de la pendiente de Tafel de las mismas. La curvatura obtenida en la región de Tafel tiene que ser debida a la influencia, por una parte de un proceso difusional y/o a la caída óhmica, dadas las elevadas corrientes de corrosión involucradas.

Para la obtención de los parámetros cinéticos que permitan la postulación de un mecanismo congruente con los mismos, debe recurrirse a la obtención de datos de polarización de bajo sobre potencial, es decir barridos de potencial de 10 mV/min utilizándose en este caso un programa de computadora (programa VICOR) para la determinación de los parámetros cinéticos (pendiente de Tafel y orden de reacción).

En un principio, los resultados de los parámetros cinéticos discrepaban demasiado; entonces se trabajó con soluciones deaeradas, obteniéndose mejores resultados de los parámetros cinéticos. Así, con estos resultados y aquellos obtenidos a partir del análisis de los productos de disolución, se logró obtener un mecanismo que estuviera de acuerdo a los resultados obtenidos experimentalmente.

A continuación se presentan los datos de polarización procesados con el programa VICOR :



$$E_{\text{corr}} = -0.975 \text{ V}$$

E(V)	I(mA)	
-0.995	-1.6	
-0.985	0.0	
-0.975	2.7	$b_a = 85.2 \text{ mV/década}$
-0.965	4.7	$b_c = 27.8 \quad "$
-0.955	6.9	$I_{\text{corr}} = 3.1 \text{ mA}$
-0.945	9.2	$\text{Error} = 1.2\%$
-0.935	10	
-0.925	14.7	

$$E_{\text{corr}} = -0.975 \text{ V}$$

E(V)	I(mA)	
-0.995	-1.2	
-0.985	0.7	
-0.975	3.3	$b_a = 91.8 \text{ mV/década}$
-0.965	4.7	$b_c = 10.9 \quad "$
-0.955	5.9	$I_{\text{corr}} = 2.8 \text{ mA}$
-0.945	8.3	$\text{Error} = 2.7\%$
-0.935	10.2	
-0.925	12.0	

H₂SO₄ 0.2 M

$$E_{\text{corr}} = -0.960 \text{ V}$$

E(V)	I(mA)
-0.970	-1.3
-0.960	0.9
-0.950	3.6
-0.940	6.3
-0.930	8.9
-0.920	12
-0.910	15.9
-0.900	18.9

$$b_a = 84.7 \text{ mV/década}$$

$$b_c = 27.6 \quad "$$

$$I_{\text{corr}} = 4.09 \text{ mA}$$

$$\text{Error} = 0.17\%$$

$$E_{\text{corr}} = -0.970 \text{ V}$$

E(V)	I(mA)
-0.990	-0.8
-0.980	-0.8
-0.970	1.8
-0.960	2.9
-0.950	4.0
-0.940	5.3
-0.930	6.8
-0.920	8.6

$$b_a = 87.4 \text{ mV/década}$$

$$b_c = 19.9 \quad "$$

$$I_{\text{corr}} = 1.83 \text{ mA}$$

$$\text{Error} = 0.66\%$$

H₂SO₄ 0.3 M

$$E_{\text{corr}} = -0.963 \text{ V}$$

E(V)	I(mA)	
-0.973	-3.1	
-0.963	0.6	
-0.953	4.6	$b_a = 91 \text{ mV/década}$
-0.943	8.5	$b_c = 33.8 \text{ ''}$
-0.933	11.4	$I_{\text{corr}} = 5.9 \text{ mA}$
-0.923	16.1	$\text{Error} = 2.13\%$
-0.913	21.1	
-0.903	26.0	

$$E_{\text{corr}} = -0.958 \text{ V}$$

E(V)	I(mA)	
-0.968	-2.4	
-0.958	0.9	
-0.948	3.6	$b_a = 86.1 \text{ mV/década}$
-0.938	6.9	$b_c = 273 \text{ ''}$
-0.928	10.9	$I_{\text{corr}} = 4.8 \text{ mA}$
-0.918	15.9	$\text{Error} = 7.8\%$
-0.908	20.7	
-0.898	24.5	

En la tabla 4.1 se resumen los datos de los parámetros cinéticos obtenidos mediante la aplicación del programa VICOR.

TABLA 4.1 Parámetros cinéticos obtenidos mediante el programa VICOR.

H_2SO_4 M	(ba) (mV/década)	(bc) (mV/década)	I_{corr} (mA)
0.1	89.7	123	3.8
0.2	89.2	108	3.0
0.3	89.7	601	8.8

donde :

ba = Pendiente anódica,

bc = Pendiente catódica,

I_{corr} = Corriente de corrosión.

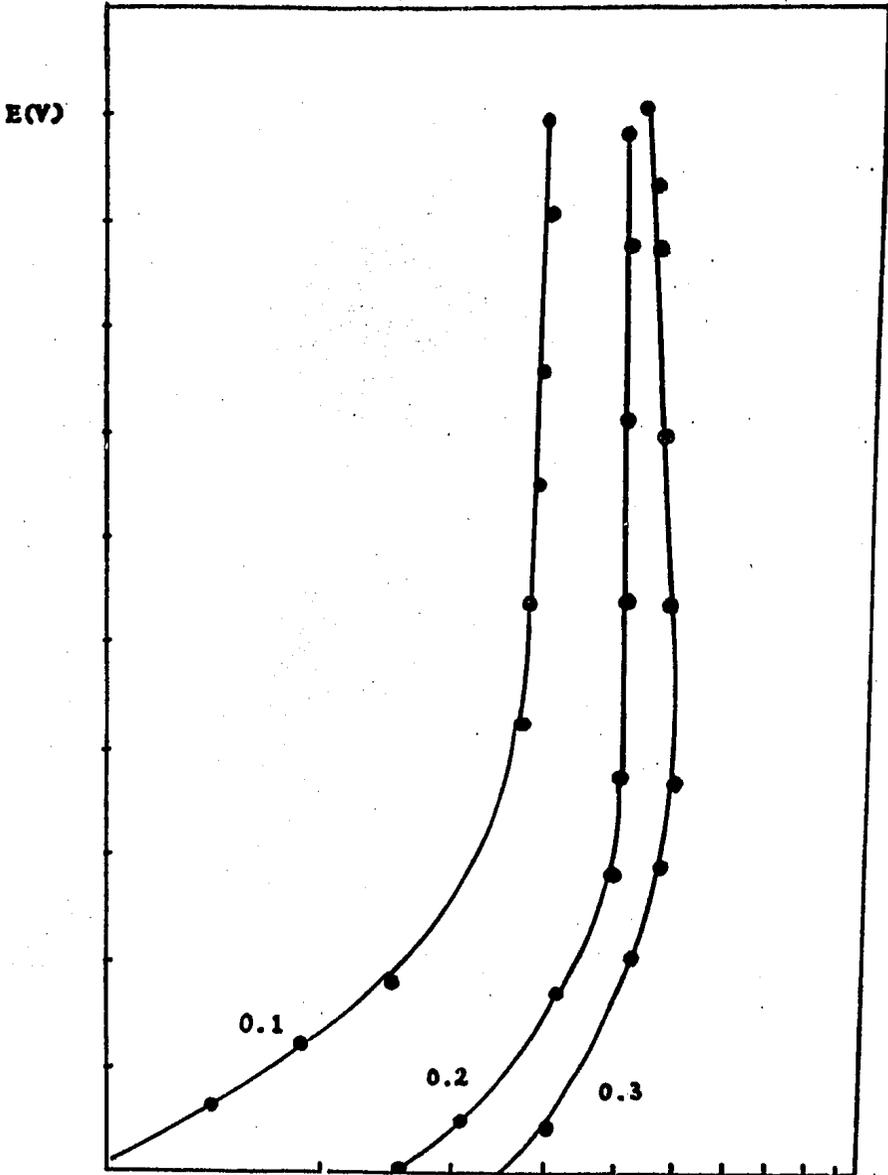
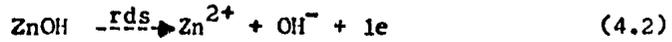
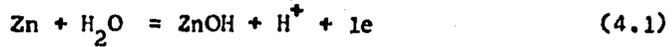
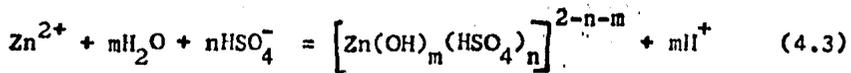


Fig. 10. Curvas de polarización anódicas j (mA/cm^2) para el zinc en $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.1, 0.2$ y 0.3 N.

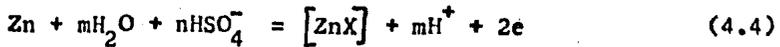
Un posible mecanismo congruente con los parámetros cinéticos obtenidos es el siguiente :



Adicionalmente, la reacción para la formación del ion complejo, la cual se supone en equilibrio :



por lo que la reacción global puede expresarse como :



Por otra parte, de la ecuación 4.1, se obtienen las expresiones de la velocidad en la forma siguiente :

$$v_1 = k_1(1-\theta) \exp \frac{\beta FE}{RT}$$

y

$$v_{-1} = k_{-1}[\theta] \text{H}^+ \exp \frac{-(1-\beta)FE}{RT}$$

Suponiendo que la etapa 4.2 es la controlante de la velocidad de la reacción, se puede escribir :

$$j_a = k_a \theta \exp\left[-\frac{\beta FE}{RT}\right] \quad (4.5)$$

si se aplica la condición de quasi-equilibrio $v_1 = v_{-1}$, se obtiene :

$$k_1(1-\theta)\exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] = k_{-1} \theta [H^+] \exp\left[-(1-\beta)\frac{FE}{RT}\right] \quad (4.6)$$

Suponiendo que el compuesto intermedio adsorbido sigue las condiciones de la isoterma de Langmuir, se tiene :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_1 [H^+]^{-1} \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] \quad (4.7)$$

donde $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$

para bajos recubrimientos, $\theta \rightarrow 0$ y $1-\theta \approx 1$. Sustituyendo θ por su valor en la ecuación 4.5, se tiene :

$$j_a = K_a^* [H^+]^{-1} \exp\left[(1+\beta)\frac{FE}{RT}\right] \quad (4.8)$$

En estado estacionario, los iones H^+ y ZnX producidos deben difundir continuamente. Entonces la corriente debe ser proporcional a las velocidades de difusión de H^+ y del complejo ZnX .

* donde $K_a = k_1 k_a$

Es decir,

$$j_a = -2FD_{[ZnX]} \left(\frac{\partial [ZnX]}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{-2FDH^+}{m} \left(\frac{\partial H^+}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4.9)$$

donde $[ZnX]_{x=0}$ y $[H^+]_{x=0}$ se refieren a las concentraciones de las especies en la superficie del electrodo.

Aplicando la teoría de la capa difusional de Nernst, se puede simplificar la ecuación 4.9. Así mismo, se supone que H^+ es mucho mayor en el seno de la solución. Entonces,

$$j_a = 2FD_{H^+} \frac{[H^+]_{x=0}}{m\delta} = 2FD_{ZnX} [ZnX]_{x=0} / \delta \quad (4.10)$$

Sustituyendo :

$$j_a = K_a \frac{j_a - \frac{1}{m\delta}}{2FD_{H^+}} \exp \left[\frac{(1+\beta)FE}{RT} \right] \quad (4.11)$$

$$j_a^2 = K_a \frac{1}{m\delta} \exp \left[\frac{(1+\beta)FE}{RT} \right] \quad (4.12)$$

$$j_a = \sqrt{\frac{2FD_{H^+} K_a}{m\delta}} \exp \left[\frac{(1+\beta)FE}{2RT} \right] \quad (4.13)$$

De la ecuación 4.13 se puede deducir la pendiente de Tafel, y se obtiene :

$$b_a = \left(\frac{\partial E}{\partial \ln j_a} \right) [H^+] = \frac{2RT}{(1+\beta)F} = 80 \text{ mV}$$

El mecanismo propuesto, predice una pendiente de Tafel teórica de 80 mV y un orden de reacción cero respecto a los protones que están en buen acuerdo con los parámetros cinéticos experimentales.

En efecto, el análisis de los productos de la disolución anódica en el ultravioleta (UV) indican la presencia de una especie compleja de Zn. En las figuras 11 y 12 se muestran las gráficas correspondientes al espectro de absorción del Zn en un rango de longitud de onda de 200 a 210 m μ .

Para demostrar lo anterior se tomó Zn puro y se disolvió en H₂SO₄ 0.3 M y la solución resultante fué sometida también a un análisis en el ultravioleta, obteniéndose de esta forma el mismo rango de absorción del Zn tal como se muestra en la figura 13.

Otra manera de demostrar que la banda de absorción en el UV es debida a una especie compleja de Zn consiste en disolver sulfato de zinc puro en ácido sulfúrico 0.3 M y someterlo al igual que los anteriores a un análisis en el (UV) para obtener el correspondiente espectro absorción.

Se encontró que la solución anterior no absorbe en el ultravioleta ya que el espectro presenta una línea totalmente horizontal, como se muestra en la figura 14.

Así mismo de una muestra de líquido evaporado a sequedad se obtiene un producto blanco que analizado al microscopio electrónico de barrido con la microsonda de rayos X se demostró que correspondía al $ZnSO_4$.

El análisis del zinalco que quedó sin disolver señaló la presencia de aluminio y cobre principalmente, además de zinc en muy poca cantidad. Los resultados obtenidos indican inequívocamente que el zinalco está sometido a un proceso de descincificación bastante rápida.

Según se puede observar en el diagrama E-pH de la figura 15, la única especie termodinámicamente estable a pH ácido es el ion Zn^{2+} , lo cual está en buen acuerdo con lo encontrado experimentalmente.

Los iones Zn^{2+} en disolución, junto con los iones SO_4^{2-} forman un par de iones al tratarse de dos iones divalentes. La formación de pares de iones $Zn^{2+}SO_4^{2-}$ llevaría consigo una disminución de la concentración efectiva del Zn^{2+} en la solución; - lo cual llevaría asociado una despolarización de la reacción anódica que favorecería el proceso de disolución anódica.

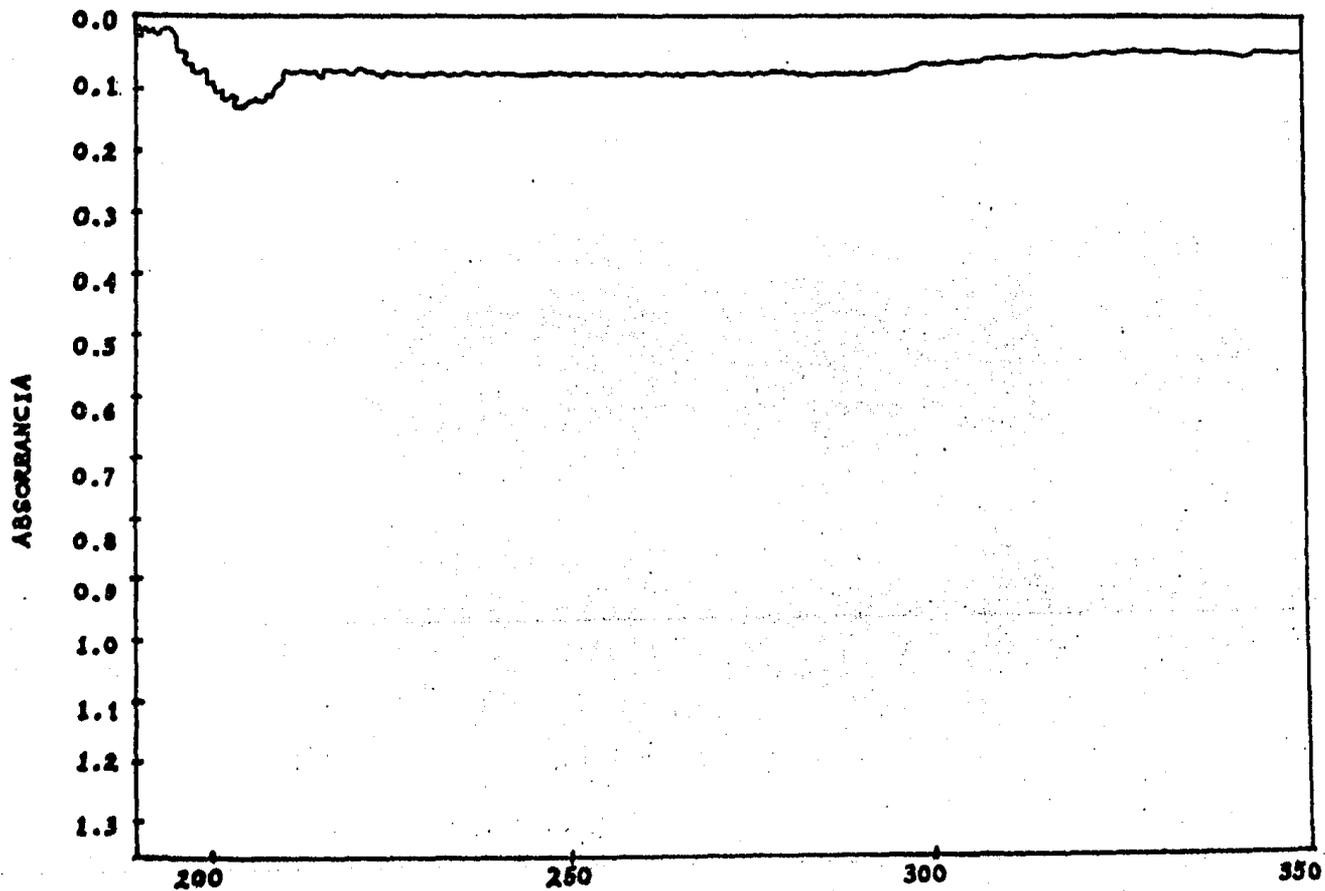


Fig. 11

LONGITUD DE ONDA (millimicras)

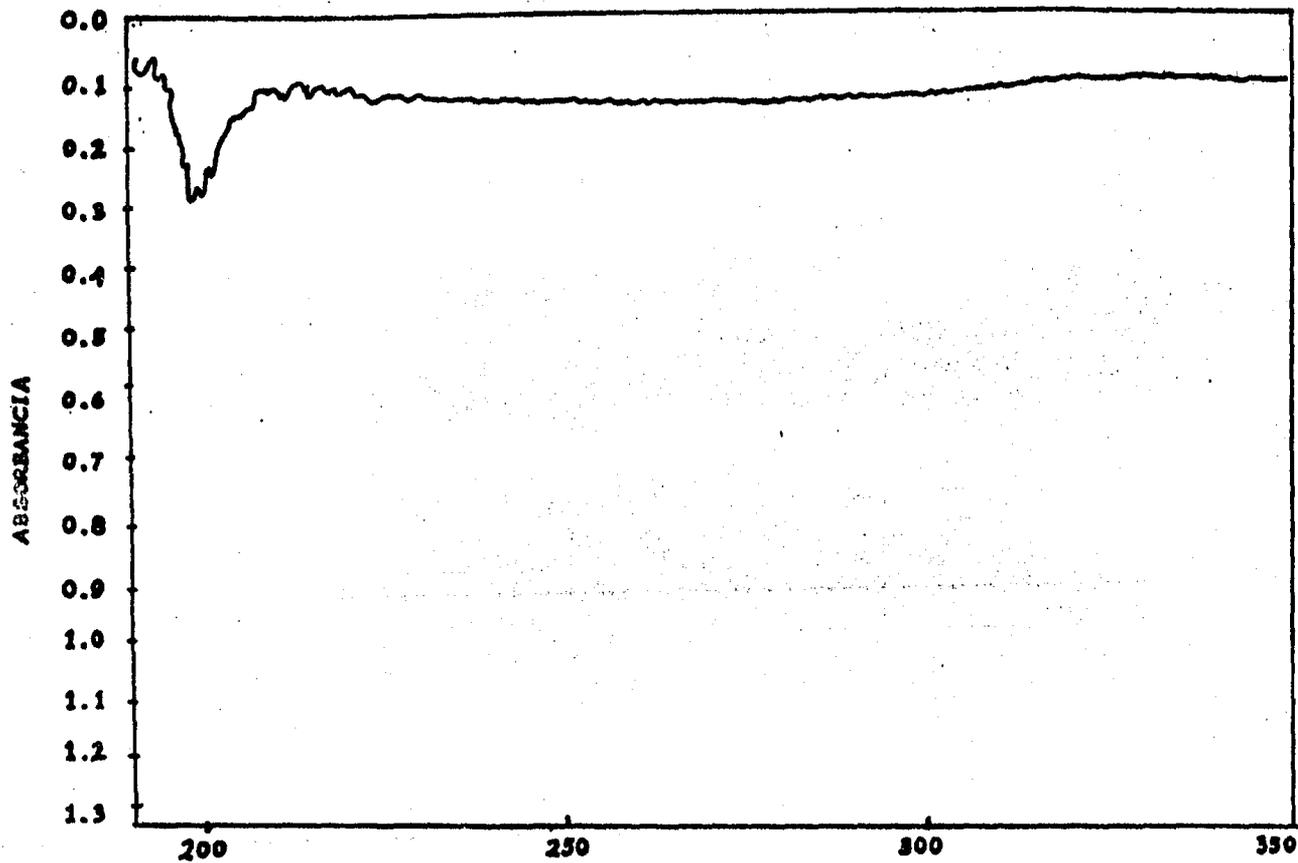


Fig. 12

LONGITUD DE ONDA (milimicras)

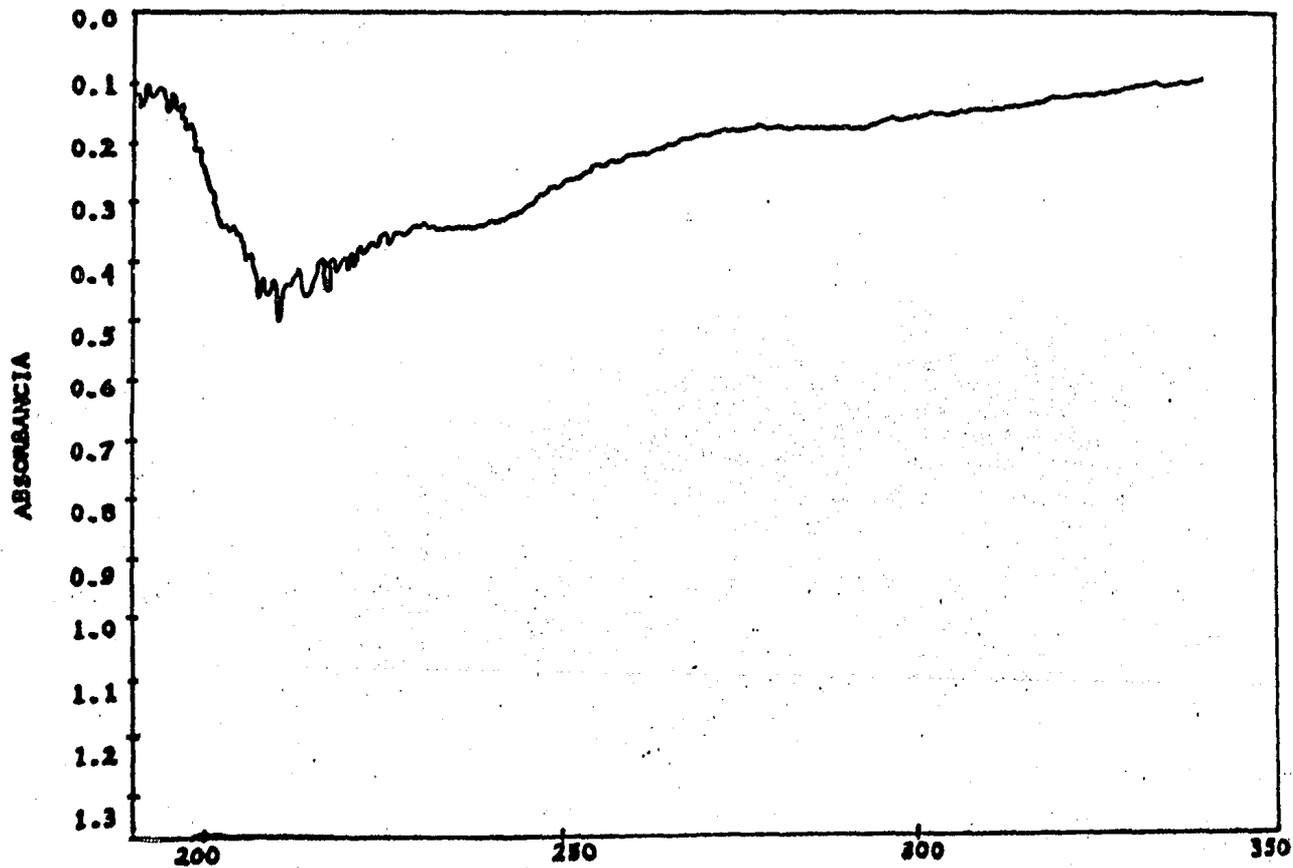


Fig. 28 LONGITUD DE ONDA (micras)

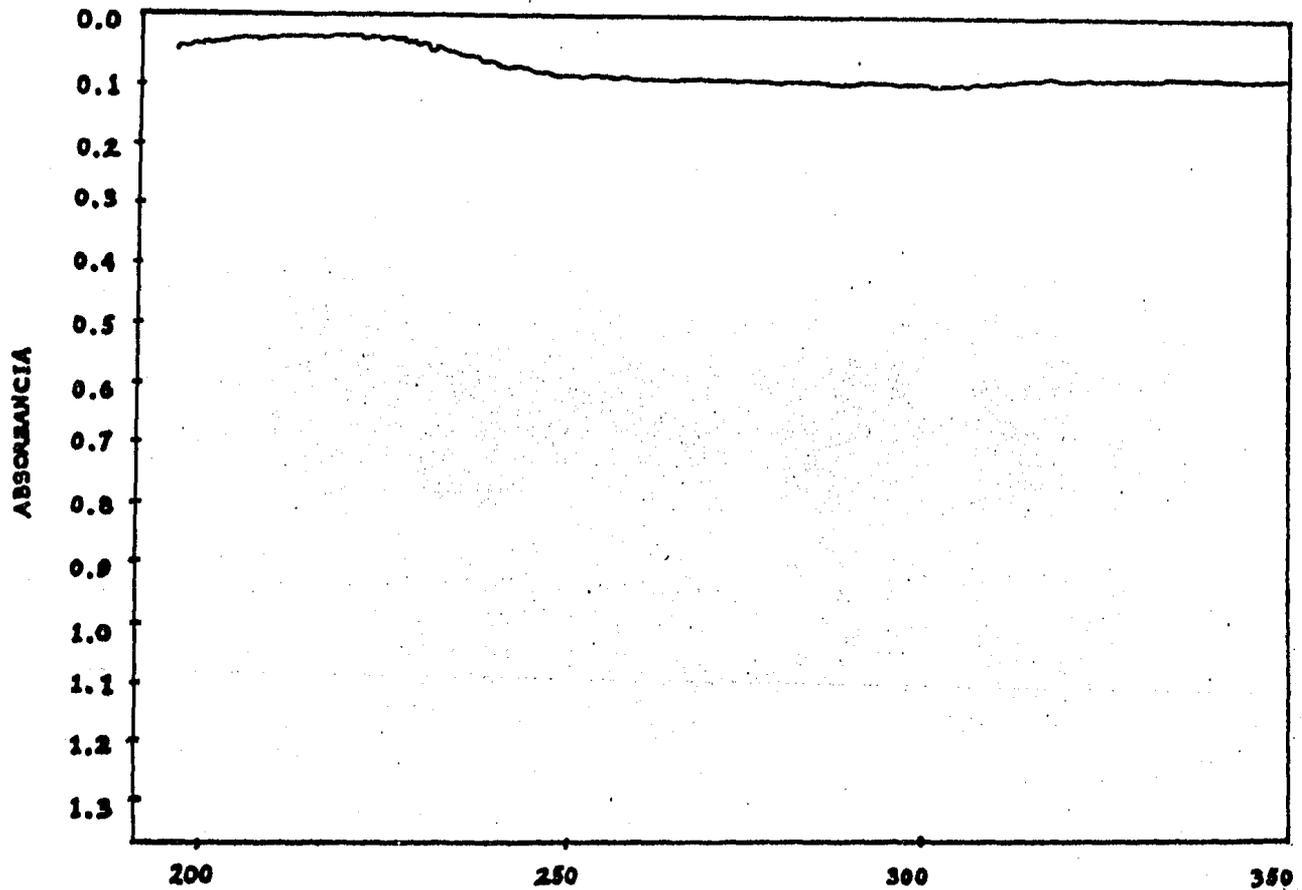


Fig. 14 LONGITUD DE ONDA (milimicras)

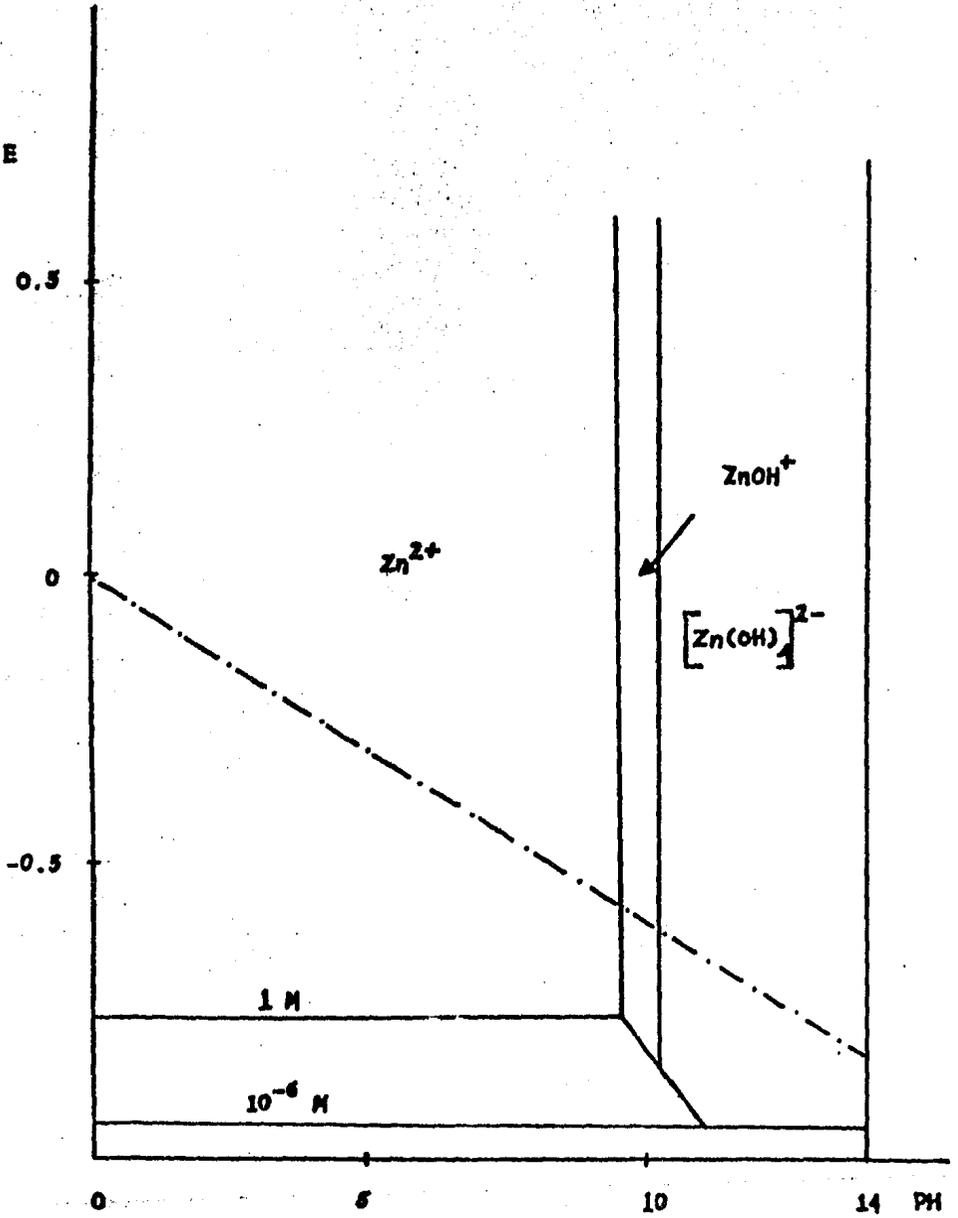
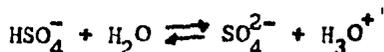


Fig. 15

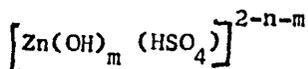
Asociado ello a la formación del ion complejo ZnX , el efecto neto sería que la disolución del zinc se vería muy favorecida y ello explicaría las altas corrientes anódicas asociadas al proceso de corrosión.

Los iones SO_4^{2-} provenientes por una parte del Na_2SO_4 y por otra de la disociación del HSO_4^- .

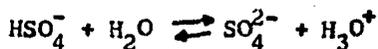


solo verían favorecida su formación a valores altos de pH en los cuales la $[HSO_4^-]$ sería muy pequeña.

En el mecanismo se postula la presencia en solución de un posible complejo del tipo :



La presencia del anión HSO_4^- se puede suponer en base al siguiente equilibrio :



donde la presencia del anión HSO_4^- viene favorecida por un aumento en la acidez o por el incremento en la concentración de SO_4^{2-}

El efecto de añadir Na_2SO_4 para mantener la fuerza iónica -- constante, favorece el desplazamiento de la reacción hacia la formación de HSO_4^- por efecto del ion común.

Se ha podido comprobar que el zinalco en una disolución de ácido sulfúrico 0.3 M sufre un proceso de descincificación al cabo de 48 horas tal como se muestra en la figura 16.



Fig. 16 Descincificación del zinalco

La descincificación producida, parece ser del tipo uniforme o capa, semejante a la que tiene lugar en los bronce con alto contenido de Zn en medios ácidos. Aún cuando no se ha establecido con detalle el proceso de descincificación que sufre el zinalco y la información obtenida es solamente de tipo cualitativo, en base a los dos mecanismos comunmente aceptados para explicar el proceso de descincificación, no parece ser probable que el mecanismo que supone una disolución del Zn dejando lugares vacantes en la estructura cristalina de la aleación sea aceptable, ya que el ataque en este caso tiene lugar en la totalidad de la muestra en un tiempo relativamente corto (48 horas).

La dificultad de difusión de la solución y los iones a través de un laberinto de pequeños lugares vacantes no parece ser compatible con el ataque rápido sufrido por el zinalco. Parece ser más razonable suponer que el proceso de descincificación tenga lugar en tres etapas, de acuerdo con el mecanismo más comunmente aceptado para los bronce.

En una primera etapa, se disolvería el zinalco, la segunda - supone que los iones Zn^{2+} permanecen en la solución para la tercera etapa, los iones Cu^{2+} se depositan sobre la aleación. La naturaleza porosa del depósito, permitiría un fácil contacto entre la solución y el zinalco.

En las soluciones de H_2SO_4 estudiadas, el anión HSO_4^- es el predominante entre las diferentes especies que pueden existir, ya que $[HSO_4^-] \gg [SO_4^{2-}]$ en soluciones de $[H_2SO_4] = 0.0071 M$ (correspondiente a $pH = 1.98$), como se encuentra en la figura 17.

Las concentraciones de HSO_4^- y SO_4^{2-} en % molar se han calculado en el seno de la solución, suponiendo un comportamiento ideal (a $HSO_4^- = m HSO_4^-$) de acuerdo a los procedimientos presentados por Butler(7).

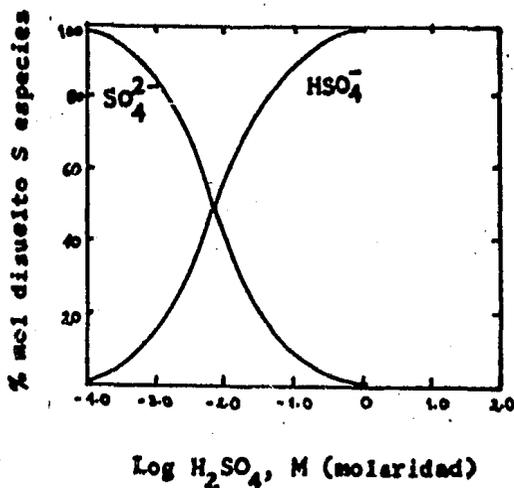
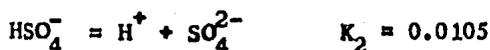


Fig. 17 La distribución de los aniones SO_4^{2-} y HSO_4^- con respecto al contenido de H_2SO_4 calculado asumiendo comportamiento ideal.

Para soluciones de H_2SO_4 de concentración moderada, como en las utilizadas en el presente trabajo, no se puede igualar la actividad de los aniones con las concentraciones molales, ya que estas soluciones se desvian considerablemente del comportamiento de la ley de Henry utilizada generalmente para los cálculos termodinámicos.

El H_2SO_4 se disocia de acuerdo a las siguientes reacciones :



Las constantes de equilibrio correspondientes son :

$$K_1 = \frac{\alpha_1^2 m}{1 - \alpha_1} \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{HSO_4^-}}{\gamma_{H_2SO_4}}, \quad K_2 = \frac{\alpha_2^2 m_1}{1 - \alpha_2} \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{SO_4^{2-}}}{\gamma_{HSO_4^-}}$$

donde α_1 y α_2 representan la fracción de HSO_4^- no disociada y α_1 disociada respectivamente.

La molalidad (m) estequiométrica del H_2SO_4 puede emplearse para diferenciar las molalidades (m_1) del HSO_4^- y m_2 para el SO_4^{2-} mediante las ecuaciones :

$$m_1 = 2m - m_H \quad \text{y} \quad m_2 = m - m_1$$

donde $m_H = [H^+]$

La segunda etapa de disociación diferencia a la cantidad de iones SO_4^- formados.

Al ser imposible medir los coeficientes de actividad de los iones individuales, se recurre al cálculo de la relación de los coeficientes de actividad mediante la ecuación :

$$\frac{\gamma_{H^+} \gamma_{SO_4^{2-}}}{\gamma_{HSO_4^-}} = \frac{K_2}{m_1} \frac{\alpha_2^2}{1-\alpha_2}$$

Para determinar m_1 , se ha calculado m_{H^+} o sea la concentración de H^+ diferenciando la misma a partir de la primera y segunda disociación, tal como ha sido indicada por H. Freiser y G. Fernando (10).

La relación de los coeficientes de actividad se determinó para H_2SO_4 comprendidas en el intervalo de 0.05 a 6 M a partir de valores calculados de α_2 y m_1 .

La fracción de HSO_4^- disociado (α_2) se determinó mediante el método desarrollado por Pitzer et al (8) para electrolitos complejos; determinando las propiedades termodinámicas de las soluciones de H_2SO_4 mediante una aproximación mecánico-cuántica.

Los resultados obtenidos para el coeficiente de actividad iónica media (γ^{\pm}) suponiendo disociación completa, están en -- buen acuerdo con los determinados experimentalmente.

Pitzer et al (8) han calculado la relación de los coeficientes de actividad iónicos, representados por $f(\gamma)$.

Para la segunda reacción de disociación del H_2SO_4 :



$$K_2 = \frac{mH^+ mSO_4^{2-}}{mHSO_4^-} \frac{\gamma^{\pm} H^+ SO_4^{2-}}{\gamma HSO_4^-} = \frac{mH^+ mSO_4^{2-}}{mHSO_4^-} f(\gamma)$$

La relación de los coeficientes de actividad se supone generalmente como igual a la unidad para la mayoría de experiencias, pero como se muestra en la figura, esta relación puede variar -- considerablemente.

La metodología utilizada para diferenciar $f(\gamma)$ se puede encontrar en (9).

Como se puede ver en la figura 18 al aumentar la concentración de H_2SO_4 , los iones de la solución se transforman de una -- asociación iónica $SO_4^{2-} - H^+$ a una $HSO_4^- - H^+$.

Esta transformación tiene lugar a aproximadamente $[H_2SO_4] = 0.1$ m para la cual $f(\delta) = 1$

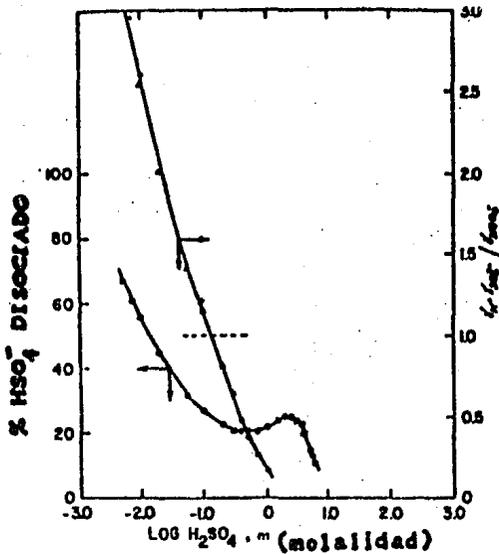


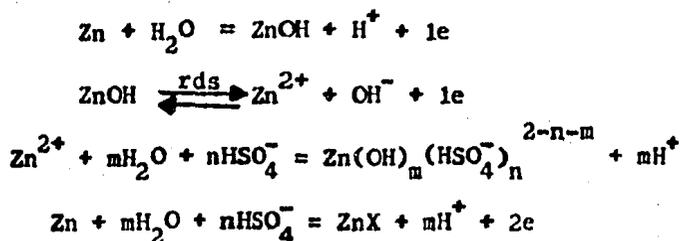
Fig. 18 La fracción de HSO₄⁻ (α_2) disociada con respecto al contenido de H₂SO₄ obtenido por Pitzer et al y la razón de los coeficientes de actividad calculados como una función del contenido de H₂SO₄.

CAPITULO V. CONCLUSIONES

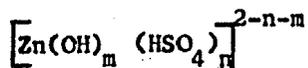
V CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente :

1.- Se presenta un mecanismo congruente con los resultados experimentales obtenidos. El mecanismo es el siguiente :



2.- El producto de la disolución anódica del Zn por las evidencias experimentales obtenidas parece ser un complejo del tipo :



3.- La presencia del anión HSO_4^- en el complejo se puede demostrar a partir del equilibrio :



4.- El zinalco en H_2SO_4 sufre un proceso de descincificación bastante rápido.

5.- El programa VICOR procesado en una microcomputadora APPLE IIe PLUS ha permitido determinar los parámetros cinéticos con datos de polarización a bajo sobrepotencial.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- G. Torres Villaseñor. Memorias de la VII conferencia interamericana en tecnología de materiales. México D.F 1981.
- 2.- J. M. Costa. Fundamentos de Electrónica. Editorial Alhambra. Mexicana S.A. 1981.
- 3.- Luis Valdéz y G. Torres Villaseñor. Memorias del VII congreso de la Academia Nacional de Ingeniería. Oaxaca México.
- 4.- Champion. F. A. Ensayos de Corrosión. Bilbao, Urmo, 1964.
- 5.- A. Saén, J. Negrete, L. Valdéz, G. Torres. Propiedades superplásticas a temperatura ambiente de la aleación Zn-Al-Cu; memoria IV. Encuentro de Investigaciones Metalúrgicas. Saltillo Coah. 1982.
- 6.- G. Hernández. Conducta de disolución anódica de una aleación Zn-Al(21)-Cu(2) en medios ácidos. México 1985.
- 7.- J. N. Butler. Ionic Equilibrium. A. Mathematical Aproach, Adisson-Wesley Pub. Co. pp 206-313, 1964.

- 8.- Pitzer et al. K. S. Pitzer, R. N. Roy and L. P. Silvester. J. am. Chem. Soc. 99, 4930 (1977)
- 9.- J. S. Chem, A. Bronson and D. R. Kaittel. Corrosion 41 (8) 438 (1985)
- 10.- H. Preiser y G. Fernando. Ionic Equilibria in analytical chemistry. R. E. Krieger Co; Malabar, Florida, 1979.
- 11.- V. Feliu, Cálculo de los Parámetros de Corrosión a partir de una Secuencia de Puntos de Polarización. CENIM, Madrid (1984)

APENDICE

NUEVO PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR LOS PARAMETROS DE CORROSION

Recientemente, Feliu (11) ha propuesto un método alternativo de cálculo que se aparta sustancialmente de otros métodos, el -- cual puede ejecutarse utilizando un programa relativamente corto.

Los métodos algebraicos tienen el inconveniente de basarse -- en unos pocos puntos (tres ó cuatro), lo que hace inseguras las determinaciones por la gran influencia de cualquier error en los datos experimentales. Lógicamente esta inseguridad en las soluciones encontradas disminuye al aumentar el número de puntos de la secuencia de datos de polarización. Sin embargo, los métodos de cálculo que admiten gran número de puntos, son métodos iterativos, a veces de muy lenta ejecución.

El método propuesto por Feliu, reúne las ventajas de ser rápido por no ser iterativo y de admitir, además, numerosos puntos con tal de que estos cumplan con la condición de estar igualmente espaciados.

La secuencia de puntos puede ser anódica ó catódica, ó extenderse a ambas regiones.

Este método permite normalmente un ajuste de alta calidad y muestra una tolerancia aceptable a grados razonables de dispersión experimental.

Este nuevo método utilizado en el presente trabajo, enriquece la colección de los disponibles para el cálculo de los parámetros de corrosión.

El programa VICOR, basado en él, es simple y rápido, fácilmente transferible a otros investigadores y realizable en cualquier tipo de laboratorio dotado de alguna microcomputadora.

a) Fundamento del Método

Para aplicar este método se requiere que las polarizaciones aplicadas estén espaciadas en un intervalo constante. Bajo este supuesto, las polarizaciones se podrán expresar en la forma

$$E - E_{\text{corr}} = E_i + \Delta E_n$$

donde E_i es la polarización mínima aplicada y n es un número natural $0 \leq n \leq N-1$, siendo N el número total de datos tomados. Entonces, se podrá expresar :

$$I(n) = I_{\text{corr}} \left[\exp\left(\frac{2 \cdot 303}{b_a} (E_i + \Delta E_n)\right) - \exp\left(\frac{-2 \cdot 303}{b_c} (E_i + \Delta E_n)\right) \right] \quad (2)$$

y haciendo :

$$K_1 = I_{\text{corr}} \left(\exp \frac{2 \cdot 303}{b_a} E_i \right) , \quad K_2 = - I_{\text{corr}} \left(\exp \frac{-2 \cdot 303}{b_c} E_i \right)$$

$$\alpha = \exp\left(\frac{2 \cdot 303}{b_a}\right) \quad \text{y} \quad \beta = \exp\left(\frac{-2 \cdot 303}{b_c}\right)$$

resulta que

$$I(n) = K_1 \alpha^n + K_2 \beta^n \quad (3)$$

Haciendo variar en la ecuación 3 la variable n linealmente - con la sucesión de números naturales ($i = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$), se obtiene una secuencia de valores $I(i)$ que cumplen con la siguiente ecuación general de recurrencia :

$$I(i) + a_1 I(i-1) + a_2 I(i-2) = 0 \quad (4)$$

donde los coeficientes a_1 y a_2 son constantes.

Cada valor de la señal discreta depende de los dos valores anteriores, como puede demostrarse matemáticamente a partir de un determinado modelo de estado (11).

Por tanto, será posible plantear tantas ecuaciones de la familia de la ecuación 4. como ternas de valores de I consecutivos $1, i-1, i-2$ quedan ó pueden formarse.

No ofrecerá dificultad alguna hallar los valores de a_1 y a_2 a partir de cualquier par de ecuaciones planteadas con valores exactos de $I(i), I(i-1)$. El problema se presenta cuando estos valores no son totalmente exactos por provenir de medidas experimentales. En este caso, es aconsejable recurrir a una optimización por mínimos cuadrados lineales de los coeficientes a_1 y a_2 al tomar en consideración todas las ecuaciones particulares que pueden plantearse con todos los valores de I disponibles.

Una vez deducidos los valores de a_1 y a_2 , hace falta calcular los valores de α y β que satisfacen la igualdad :

$$I(i) = -a_1 I(i-1) - a_2 I(i-2) = K_1 \alpha^i + K_2 \beta^i$$

El cálculo de α y β se realiza aplicando el teorema de Cayley Hamilton a los valores propios de la matriz del modelo de estado escogido (11). Así se llega a la conclusión que α y β coinciden con las raíces de la ecuación :

$$x^2 + a_1 x + a_2 = 0 \quad (5)$$

Luego :

$$\alpha, \beta = \frac{-a_1 \pm \sqrt{a_1^2 - 4a_2}}{2} \quad (6)$$

Las bases matemáticas de este tratamiento se encuentran en (11). Es de observar que, si los datos experimentales no son demasiado malos, α y β serán positivos y además, uno será mayor que 1 y el otro menor que 1.

A partir de ahora, se va a considerar que el valor mayor que 1 es α , y que el otro es β . Se puede comprobar fácilmente que α origina la pendiente de Tafel anódica, y que β la catódica.

$$\alpha = \exp \frac{2.303}{i_n}$$

y, por tanto,

$$b_a = \frac{2.303}{i_n}$$

análogamente,

$$b_c = \frac{-2.303}{i_n}$$

por fin, no ofrece dificultad calcular el valor de I_{corr} .

Por ejemplo, mediante un ajuste por mínimos cuadrados lineales de la ecuación :

$$I = \frac{1}{2.3R_p} \frac{1}{\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c}} \left[\exp\left(\frac{2.3 \Delta E}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{-2.3 \Delta E}{b_c}\right) \right] \quad (7)$$

y llevando a ella los valores de b_a y b_c recién calculados de la serie completa de pares de datos experimentales (E,I) de que se dispone.

b) Comentarios al Programa VICOR

El programa VICOR, presenta los resultados obtenidos y el error relativo cuadrático medio del ajuste lineal. En este programa es imprescindible que los datos utilizados correspondan a una secuencia de puntos espaciados sobre la curva de polarización. Cuantos más puntos más seguras serán normalmente las determinaciones. Parte de estos puntos deben hallarse en una región cercana al potencial de corrosión.

Al introducir los datos de intensidad de corriente debe especificarse la dirección de ésta, dando el signo positivo a las corrientes anódicas y el negativo a las catódicas.

Hacen falta, como mínimo, tres puntos experimentales si el punto de polarización cero es el cuarto de la secuencia. De otro modo la secuencia tendrá que estar formada, al menos, por cuatro puntos experimentales.

El comando RUN inicia el programa VICOR preguntando el número de puntos disponibles para el análisis, entre los que se debe de incluir el punto de polarización cero cuando éste forme parte de la secuencia. A continuación el programa pide el valor de la máxima polarización catódica, o de la mínima anódica si la secuencia comprende sólo puntos positivos. El programa prosigue pidiendo ahora los valores de corriente, repetidamente hasta completar la secuencia de puntos. Por fin, pregunta el incremento (constante) de potencial entre dos puntos vecinos, y el análisis empieza automáticamente.

Al cabo de unos 10 segundos el programa da a conocer los valores de b_a , b_c , e I_{corr} , así como el porcentaje de desviación - (expresado como error relativo cuadrático medio).

Cabe señalar que existe una ligera asimetría en las operaciones de cálculo de introducirse los datos numéricos empezando por un extremo u otro de la secuencia de puntos. Esta asimetría no modifica lógicamente el resultado final si los datos son exactos, pero sí puede modificarlo algo si los datos muestran cierto error experimental.

Por este motivo el programa realiza automáticamente el cálculo empezando, sucesivamente, por uno extremo de la secuencia, y dando solo los valores de b_a , b_c e I_{corr} correspondientes al mejor ajuste de ambos cálculos.

El ajuste por mínimos cuadrados toma en consideración la desviación relativa de los valores de intensidad de corriente respecto a las calculadas por medio de la ecuación 7, y no la desviación absoluta que se ha supuesto de menor significación. El programa rechaza los datos de muy baja calidad o que se apartan excesivamente de la ecuación 7.

Uno de los problemas es que la variable DI (en línea 380) adquiera valores negativos, lo que imposibilitaría realizar la operación indicada en la línea 460. Para obviarlo, en las líneas 400-440 del programa VICOR se ha introducido una alternativa de cálculo, si bien a costa de un ajuste con mayor error.

El programa VICOR está escrito en BASIC. Aunque se escribió para utilizarlo con un computador APPLE II PLUS, con pequeñas modificaciones en la sintaxis del lenguaje se puede utilizar con cualquier otro computador. Necesita de muy poca capacidad de memoria, siendo posible servirse de él con los computadores disponibles hoy en día en la mayoría de los laboratorios.

Puesto que el método es iterativo, el cálculo se ejecuta en unos pocos segundos. Esta alta rapidez de cálculo se agradece cuando se tienen que realizar numerosas series de datos experimentales.

En determinados casos la exigencia de puntos igualmente espaciados podrá ser un inconveniente. No obstante, siempre existe la posibilidad de transformar matemáticamente una secuencia de puntos igualmente espaciados, mediante algunos de los programas de interpolación (cúbica, polinómica, etc.), que son bien conocidos.