



Universidad Nacional Autónoma
de México

Facultad de Química

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE ELECTRODISOLUCIÓN Y
DEL MECANISMO DE DESPRENDIMIENTO DE Cl_2 , EN Pd,
PARA DISOLUCIONES ÁCIDAS DE IONES Cl^-

T E S I S

Que para obtener el título de
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

p r e s e n t a

RUBEN DURAN ROMERO

1986



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA



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.

INDICE

CAPITULO I INTRODUCCION

1.0 Introducción

CAPITULO II CONCEPTOS TEORICOS

- 2.1 Estabilidad termodinámica de los metales
- 2.1.1 Conceptos básicos
- 2.1.2 Diagramas E-pH y E-pCl para el paladio
- 2.2 Cinética electroquímica
- 2.2.1 Procesos de electrodo
- 2.2.2 Velocidad de reacción de transferencia de carga.
(ecuación de Butler-Volmer)
- 2.2.2.1 Casos especiales de la ecuación de Butler-Volmer
 - a) Aproximación de bajo campo
 - b) Aproximación de alto campo (ecuación de Tafel)
- 2.2.3 Reacciones multietapas
- 2.2.4 Orden de reacción electroquímica
- 2.2.5 Métodos para determinar los parámetros cinéticos
- 2.2.5.1 Determinación del orden de reacción
- 2.2.5.2 Determinación de la pendiente de Tafel y coeficientes de transferencia
- 2.2.5.3 Determinación del número estequiométrico
- 2.2.5.4 Determinación del grado de recubrimiento
- 2.2.6 Isotermas de adsorción
- 2.2.7 Mecanismos de reacción
- 2.2.7.1 Determinación del mecanismo de la electrodisolución de paladio en condiciones de Langmuir y Temkin
- 2.2.7.2 Determinación del mecanismo para evolución de cloro sobre paladio

CAPITULO III PARTE EXPERIMENTAL.

- 3.0 Introducción.
- 3.1 Selección de variables.
- 3.2 Soluciones.
- 3.3 Equipo, material y montaje.
- 3.3.1 Electrodo.
- 3.3.2 Celda electrolítica.
- 3.3.3 Potenciostato.
- 3.3.4 Presentación general del montaje.
- 3.4 Desarrollo experimental.
- 3.4.1 Determinación de la velocidad de barrido y agitación magnética.
- 3.4.2 Voltamperograma para paladio en H_2SO_4 de concentración uno molar.

CAPITULO IV
RESULTADOS EXPERIMENTALES.

- 4.0 Introducción.
- 4.1 Determinación de condiciones experimentales.
- 4.2 Voltamperograma para Pd en $H_2SO_4=1$ M.
- 4.3 Electrodisolución de Paladió, efecto de los cloruros y del protón.
- 4.4 Evolución de Cloro.

CAPITULO V
DISCUSION DE RESULTADOS

- 5.1 Electrodisolución de Paladio.
- 5.2 Evolución de Cloro sobre Paladio.

CAPITULO VI
CONCLUSIONES

- 6.1 Electrodisolución de Paladio.
- 6.2 Evolución de Cloro.

BIBLIOGRAFIA

APENDICE

CAPITULO I

INTRODUCCION

El paladio y sus aleaciones tienen una larga historia en sus aplicaciones industriales, principalmente en catálisis, electrónica y más recientemente en electrocatálisis, por su potencial actividad en la reacción de desprendimiento de Cl_2 .

Si bien su resistencia a la corrosión es menor que la de otros metales del grupo del platino y específicamente del oro, compite ventajosamente con él, dado el incremento en el precio del oro desde la década de los 70.

Actualmente el paladio y sus aleaciones, especialmente Pd-Ag, Pd-Ni, Pd-Cu y Pd-Au tienen un amplio campo de aplicación. En la facultad de química se han llevado a cabo diferentes estudios concernientes con la utilización del paladio y aleaciones Pd-Au, como electrocatalizadores en la reacción de formación de O_2 . Así como investigaciones relacionadas con el comportamiento frente a diferentes medios agresores del paladio.

El paladio en la industria electrónica presenta el problema principal de la formación de películas de productos de la corrosión, especialmente en atmósferas contaminadas (urbano-industrial, marina), dando lugar a la formación de PdCl_2 hidratados que tienen como consecuencia aumento a la

resistencia de contacto, lo cual es perjudicial.

Si bien existen diferentes estudios de larga duración sobre el comportamiento del paladio, especialmente en centrales telefónicas, es necesario conocer con mayor detalle el mecanismo de formación de productos de corrosión sobre el paladio en atmósferas contaminadas.

En el presente trabajo se ha escogido una solución de ácido sulfúrico contaminada con cloruros, que corresponde idealmente a una de las peores situaciones desde el punto de vista de una atmósfera contaminada. El objetivo consiste en determinar el mecanismo y la cinética de la disolución anódica a fin de obtener información básica sobre el comportamiento de este metal que permita formular posteriormente las mejores aplicaciones de este metal.

CAPITULO II

CONCEPTOS TEORICOS

2.1 ESTABILIDAD TERMODINAMICA DE LOS METALES

La termodinámica permite predecir si una determinada reacción es posible, con base en el criterio de la energía libre de Gibbs, siendo ésta una función del potencial dada por la siguiente ecuación.

(1)

$$\Delta G = -nFE$$

Donde ' ΔG ' es el cambio en la energía libre; ' F ' constante de Faraday, y ' n ' número de electrones intercambiados.

El cambio de la energía libre (ΔG) es una medida directa de la capacidad de trabajo o la energía eléctrica máxima disponible de un sistema.

Si el cambio de energía libre es menor que cero ($\Delta G < 0$), indica que la reacción tendrá lugar espontáneamente, mostrando una disminución en la energía libre del sistema. Por el contrario, cuando el cambio en la energía libre es mayor que cero ($\Delta G > 0$), la reacción no se realiza espontáneamente; el estado final muestra un aumento en la energía libre y requerirá un suministro adicional de energía para alcanzarlo.

El criterio antes mencionado es la manera analítica de predecir el comportamiento termodinámico de una reacción. Algunas veces, esta información se encuentra dispersa y es difícil de manejar. Pourbaix propuso la realización de un diagrama donde se concentra la información para determinadas condiciones de equilibrio termodinámico, conocidos como diagramas de Pourbaix, o diagramas E-pH. Encontramos en estos gráficos las zonas de estabilidad entre el metal y sus compuestos oxigenados en función del pH y el potencial. Es importante mencionar que el diagrama solamente nos proporciona información termodinámica y nada nos dice sobre la cinética del equilibrio que se está tratando. También es posible encontrar otro tipo de diagramas, los E-pL, donde L es la partícula que se intercambia y $pL = -\log L$. El diagrama de Pourbaix es un caso particular donde la partícula que se intercambia es el protón (H^+); por ejemplo tenemos el diagrama E-pCl, donde la partícula que se intercambia son los iones cloruros (Cl^-), así $pCl = -\log Cl^-$.

2.1.1 CONCEPTOS BASICOS

Los oxidantes son capaces de fijar electrones (se reducen), los reductores son capaces de cederlos (se oxidan), la relación que define a las especies mencionadas es la siguiente:

(2)



El fenómeno descrito por la ecuación (2) se puede presentar en dos formas: La primera como una reacción química, así los

electrones no existen en estado libre en solución acuosa, para que un oxidante pueda tomar electrones es preciso que coexista un reductor capaz de cederlos, es decir la reacción se efectúa en el seno de la solución, y no hay flujo de corriente neta; se trata de reacciones homogéneas. Por ejemplo, la oxidación de los iones ferrosos (reductor) con la presencia de iones céricos (oxidante); los primeros pasan a iones férricos mientras que los segundos se reducen a iones cerosos. Esta reacción de transferencia de carga (3) se efectúa al azar en el seno de la solución, por tanto no hay flujo de corriente neta.

(3)



La segunda forma es una reacción electroquímica, donde el intercambio de electrones, se realiza en una interfase, formada por un electrodo y la solución en que se encuentra inmerso; en este caso hay flujo de corriente mientras no se alcance el equilibrio; se trata de una reacción heterogénea.

En un sistema electroquímico, conocido como pila (fig. 2.1), se presentan las siguientes reacciones:

En el ANODO (+); se tienen las reacciones de oxidación por ejemplo: $\text{Fe} - 2e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$

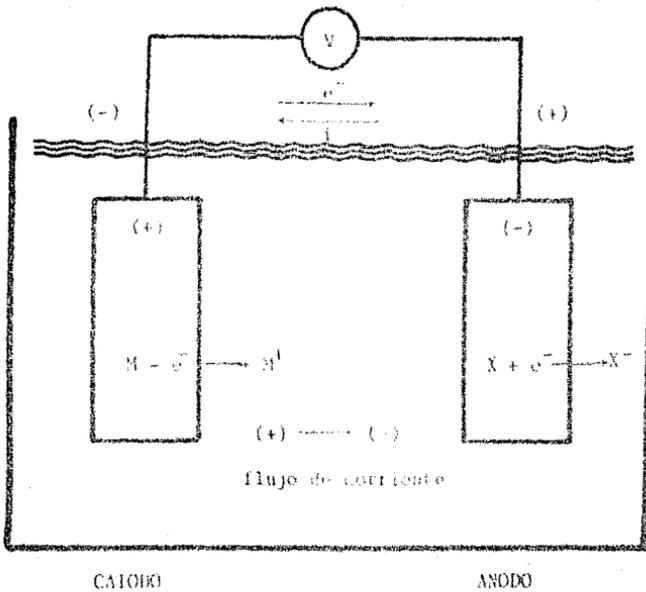
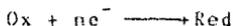


Figura 2.1 Celda galvánica o pila, mostrando las partes que la constituyen y las reacciones que se presentan.

En el CATODO (-); se tienen las reacciones de reducción :



por ejemplo: $\text{Pd}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pd}$

Por tanto una reacción anódica es una oxidación y una reacción catódica es una reducción.

El potencial para un sistema de oxido-reducción, como el indicado en la ecuación (2), está dado por:

$$E = E_0 + [RT/nF] \ln[\text{Ox}]^a / [\text{Red}]^b$$

Conocida como la ecuación de Nernst; da el valor del potencial en función de la concentración del oxidante y el reductor. Sustituyendo en la ecuación (5): $F = 96500\text{Cb}$; $T = 298^\circ\text{K}$, y cambiando a logaritmos base 10, se tiene:

$$E = E_0 + [0.058/n] \log[\text{Ox}]^a / [\text{Red}]^b$$

Donde: E_0 es una constante característica del sistema oxido-reductor definido como potencial normal; E , es el potencial para las condiciones dadas y $[\text{Ox}]$ y $[\text{Red}]$, son las concentraciones del oxidante y reductor, respectivamente; si se desea tener mayor exactitud se debe considerar la actividad de las especies en lugar de la concentración.

2.1.2 DIAGRAMAS E-pH Y E-pCl PARA EL PALADIO.

En la construcción de cualquier diagrama E-pH se requiere conocer cierta información básica, que son los diferentes equilibrios entre el metal y sus compuestos. El potencial normal de dichos equilibrios, cuando no se cuenta con

este valor, se puede calcular a partir de información termodinámica, como la energía libre estandar de formación y la constante de equilibrio. La concentración de las especies se fija en 10^{-6} M, a una temperatura de 298°K (25°C) en la ecuación de Nernst para graficar los equilibrios. Existe una gran variedad de diagramas de Pourbaix (1), donde se puede obtener información para diferentes sistemas.

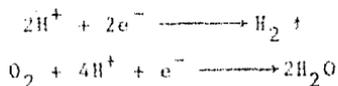
Los diagramas de Pourbaix, presentan tres tipos de comportamientos en sus líneas:

a) Cuando la pendiente es igual a cero ($m = 0$), son rectas paralelas a la abscisa (pH), e indica que el potencial del equilibrio es independiente del pH.

b) La pendiente es infinita ($m = \infty$), la recta es paralela a la ordenada (eje del potencial, E), muestra que el pH para el equilibrio es independiente del potencial.

c) La pendiente toma valores diferentes a los casos extremos, el equilibrio depende del potencial y el pH.

Como se trabaja en medio acuoso, es importante marcar la zona de estabilidad termodinámica del agua, dada por el desprendimiento de oxígeno e hidrógeno a partir de la descomposición del agua de acuerdo con los siguientes equilibrios:



cuyas ecuaciones son respectivamente las siguientes:

(7)

$$E = - 0.059 \text{ pH}$$

(8)

$$E = 1.23 - 0.059 \text{ pH}$$

La tabla (2.1) muestra los equilibrios para el paladio y sus compuestos (2) , que están representados en el diagrama E-pH (fig. 2.2), y de la tabla (2.2) se toman los equilibrios para el diagrama E-pCl (fig. 2.3).

Las figuras 2.2 y 2.3, muestran que la oxidación del paladio es termodinámicamente factible y que no siempre se comportará como un metal noble, dependiendo de las condiciones en que se encuentre. Del diagrama E vs pH, encontramos que el paladio se disolverá en soluciones ácidas, formando iones a pH menores que 1.8, y potenciales mayores a 0.81 voltios, respecto al electrodo normal de hidrógeno.

De la gráfica E vs pCl, (fig 2.3), se observa que en presencia de cloruros, el paladio es capaz de formar complejos con éstos, en todo el intervalo de concentración (pCl); así para concentraciones de cloruros mayores a 0.0016 M, o pCl menor que 2.8 y potenciales mayores de 0.4 voltios, se forma el complejo $\{PdCl_4\}^{2-}$.

Estos ejemplos muestran como los diagramas E vs pL, pueden ser de utilidad para predecir si se efectuará o no la reacción de interés, pero en el caso de que se efectúe nada nos dice sobre la velocidad de reacción, y del camino que ésta seguirá.

Tabla 2.1. Equilibrios y ecuaciones de Nernst para el Pd.

EQUILIBRIO	$E = f(\text{pH}), [\text{Pd}^{2+}] = 10^{-6}$
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pd}$	$E = 0.915 + 0.0295 \log [\text{Pd}^{2+}] = 0.74$
$\text{PdO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PdO} + \text{H}_2\text{O}$	$E = 1.263 - 0.059 \text{pH}$
$\text{Pd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PdO} + 2\text{H}^+$	$\log [\text{Pd}^{2+}] = 2\text{pH} - 2.38 = 1.8$
$\text{PdO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pd} + \text{H}_2\text{O}$	$E = 0.917 - 0.059 \text{pH}$
$\text{PdO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pd}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$E = 1.371 - 0.118 \text{pH}$

Tabla 2.2. Equilibrios y ecuaciones de Nernst en función de los cloruros para el Pd.

EQUILIBRIO	$E = f(\text{pCl})$
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pd}$	$E = 0.95$
$[\text{PdCl}_4]^{2-} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	$E = 0.6240 + 0.118 \text{pCl} + 0.0295 \log [\text{PdCl}_4]^{2-}$
$\text{Pd}^{2+} + 4\text{Cl}^- \longrightarrow [\text{PdCl}_4]^{2-}$	$\text{pCl} = 2.75$
$[\text{PdCl}_6]^{2-} + 2\text{e}^- \longrightarrow [\text{PdCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$	$E = 1.26 + 0.0295 \log [\text{Pd(IV)}/\text{Pd(II)}] + 0.059 \text{pCl}$
$[\text{PdCl}_6]^{2-} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pd}^{2+} + 6\text{Cl}^-$	$E = 0.930 + 0.177 \text{pCl} + 0.0295 \log [\text{Pd(IV)}/\text{Pd}^{2+}]$

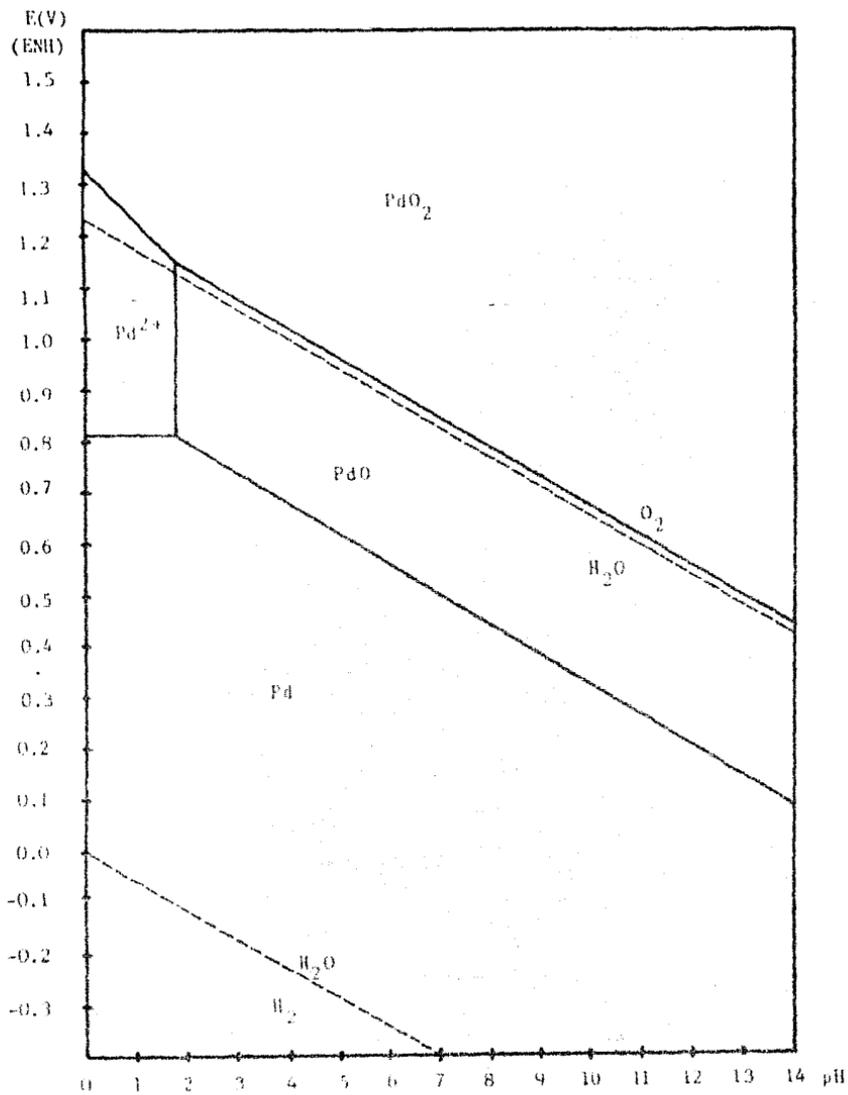


Figura 2.2 Diagrama de Pourbaix para el Paladio.

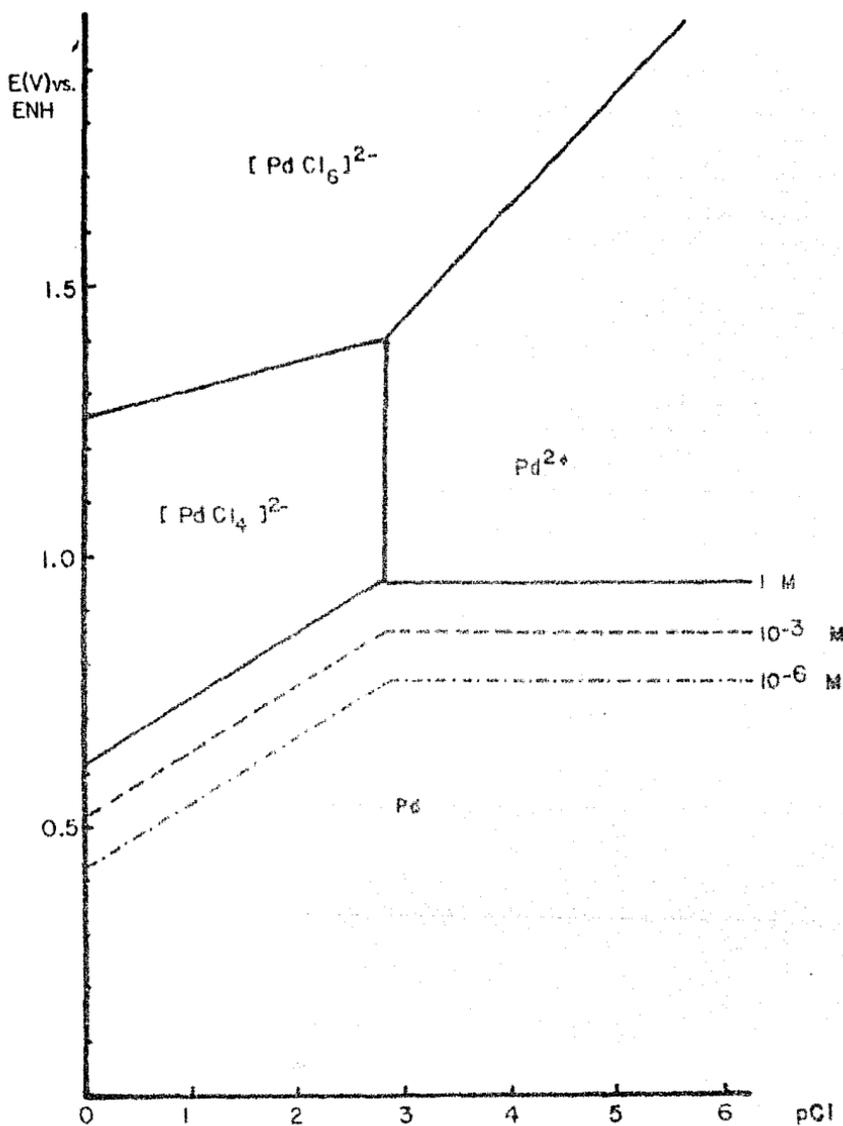


Figura 2.3 Diagrama E vs pCl para el Paladio.

2.2 CINÉTICA ELECTROQUÍMICA

La cinética electroquímica es un campo muy amplio de estudio, es multidisciplinaria y se encarga de estudiar los fenómenos electródicos, la doble capa que se presenta en éstos, las velocidades de reacción, la determinación de variables cinéticas para la postulación de mecanismos de reacción, y la relación corriente-potencial fuera del equilibrio, solo por mencionar algunos puntos de ésta rama.

2.2.1 PROCESOS DE ELECTRODO.

Un sistema electródico (fig. 2.4), es un sistema heterogéneo, formado por dos fases: una el metal, conductor electrónico; la otra la solución, conductor iónico, y una interfase debida a la unión de las fases anteriores. Las reacciones electródicas son reacciones heterogéneas, que pueden estar constituidas por los siguientes pasos (no necesariamente en ese orden), cuando haya paso de corriente:

- Transporte de las especies electroactivas hacia el electrodo.
- Adsorción de dichas especies en el electrodo.
- Transferencia de carga o activación.
- Desorción de los productos hacia el seno de la solución.
- Reacciones químicas secundarias.
- Formación de nuevas fases.

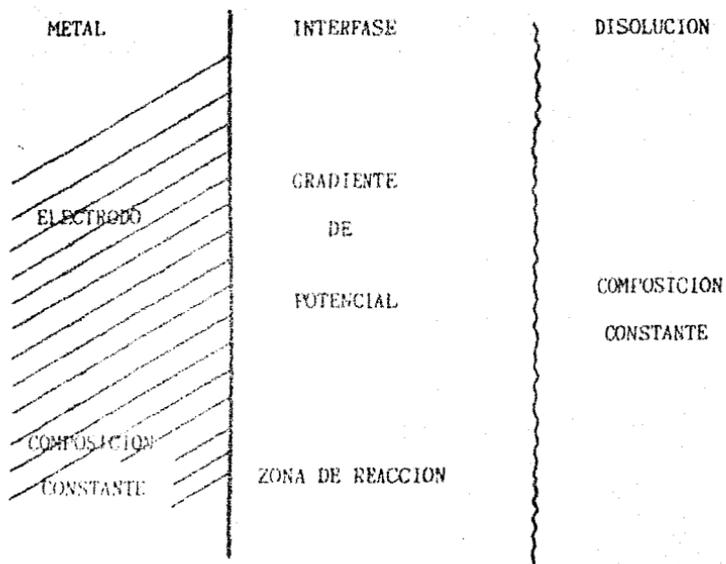


Figura 2.4 Sistema electródico fundamental.

Costa (3) define un proceso de electrodo como: "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 cuales está la propia reacción interfacial o reacción de electrodo, constituida al menos por una etapa en que la carga pasa a través de la interfase llamada etapa de transferencia de carga o proceso de activación".

Todos los procesos referidos en este trabajo son de activación. El modelo teórico empleado es para este tipo de procesos, por lo cual se presenta una breve descripción de los conceptos teóricos relacionados con este fenómeno.

2.2.2 VELOCIDAD DE LA REACCIÓN DE TRANSFERENCIA DE CARGA (ecuación de Butler-Volmer)

Para simplificar, consideremos una reacción de reducción en un solo paso:



Si esta reacción se realiza en condiciones de campo eléctrico nulo, su velocidad esta dada por:

$$v_c^+ = k C_A^+ \quad (10)$$

Donde: v_c^+ es la velocidad de reacción química de reducción en moles/cm²s; k es la constante de velocidad de reacción en l/s; C es la concentración de la especie A^+ en moles/cm³, (el subíndice c indica que se trata de una reacción

química y el símbolo \rightarrow que es una reducción).

En presencia de un campo eléctrico la reacción (9), se transforma en una reacción electroquímica, así la reacción tiene dos componentes en su energía de activación: uno químico y otro debido al campo eléctrico.

La velocidad de reacción para la ecuación (9), en presencia de un campo eléctrico está dada por:

$$(11)$$

$$\vec{v}_e = \vec{k}_c C_A \exp[-(1-\beta)F\Delta\phi / RT]$$

Sustituyendo (10) en (11) tenemos:

$$(12)$$

$$\vec{v}_e = \vec{v}_c \exp[-(1-\beta)F\Delta\phi / RT]$$

donde: \vec{v}_c es la velocidad de reacción electroquímica (e) de reducción (\rightarrow), en moles/cm²s.

\vec{v}_c es la velocidad de reacción química (c) de reducción (\rightarrow), en moles /cm²s.

$\exp[-(1-\beta)F\Delta\phi / RT]$ es la contribución eléctrica a la velocidad de reacción; β es el factor de simetría, $\Delta\phi$ es la diferencia de potencial absoluto, R es la constante de los gases y T la temperatura.

El término $-(1-\beta)\Delta\phi$ se puede tomar como la contribución de trabajo eléctrico a la energía libre de activación para la reacción de reducción.

La velocidad de reacción de las reacciones electroquímicas se acostumbra dar como una densidad de corriente representada por j en A/cm². Para obtener la densidad de corriente, la velocidad de reacción electroquímica (ecuación 12) se multiplica por la constante de faraday (F).

(13)

$$j_e = Fv_e = (C/\text{mol}) (\text{mol}/\text{cm}^2 \text{s})$$

quedando como: (13')

$$j = A/\text{cm}^2$$

Para una reacción que intercambia n electrones la densidad de corriente esta dada por:

(14)

$$j = nFv$$

La densidad de corriente de reducción para el equilibrio (9) se define como:

(15)

$$j^- = Fk_c C_A \exp[-(1-\beta)F\Delta\phi/RT]$$

La reacción (9) también puede efectuarse en sentido contrario; es decir, si el campo eléctrico impide la reacción de reducción favorece la de oxidación (+), para la cual se tiene:

(16)

$$v_e^+ = k_c C_D \exp[\beta F \Delta\phi / RT]$$

y la densidad de corriente es:

(17)

$$j_e^+ = Fk_c C_D \exp[\beta F \Delta\phi / RT]$$

donde $\beta\Delta\phi / RT$ es el trabajo eléctrico de activación para la oxidación.

La reacción (9) puede realizarse en ambos sentidos, el de reducción y el de oxidación sobre el mismo electrodo; en el equilibrio las velocidades de reacción o densidades de corriente tienen la misma magnitud pero de sentido opuesto, es decir no hay flujo de corriente neta, que

expresado matemáticamente toma la siguiente forma:

$$\vec{j} = \vec{j} \quad \text{despejando} \quad \vec{j} - \vec{j} = 0 \quad (18)$$

(se prescinde del subíndice e, de reacción electroquímica, todas las reacciones siguientes serán electroquímicas a menos que se indique lo contrario).

En el equilibrio, un sistema electródico no presenta flujo de corriente neta. Podemos definir un parámetro cinético muy importante, la densidad de corriente de intercambio (j_0), la cual no es accesible medirla experimentalmente de forma directa; ésta densidad de corriente de equilibrio nos da una medida cuantitativa de la velocidad de reacción que se produce en la interfase, cuando alcanza el equilibrio, expresada del siguiente modo:

$$j_0 = j = FkC_A \exp[-(1-\beta)FA\Delta\phi_e / RT] = FkC_D \exp[\Gamma\beta\Delta\phi_e / RT] \quad (19)$$

Donde $\Delta\phi_e$ es la diferencia de potencial absoluto en el equilibrio.

Una interfase metal-solución, presenta las siguientes posibilidades:

- a) Esté en el equilibrio
- b) Esté fuera del equilibrio
 - b.1) Del lado catódico (reducción)
 - b.2) Del lado anódico (oxidación).

Fuera del equilibrio, la densidad de corriente está dada por la diferencia de densidades de corriente de oxidación menos la de reducción, representada así:

(20)

$$j = \overset{+}{j} - \overset{-}{j}$$

Se toma primero la densidad de corriente de oxidación (+), por convención para que cuando la densidad de corriente de oxidación sea mayor que la de reducción, la densidad de corriente total sea positiva.

Para llevar fuera del equilibrio al sistema electroquímico, es decir polarizar el sistema, se tiene que aplicar una diferencia de potencial, $\Delta\phi$ diferente de $\Delta\phi_e$, que está dado por:

(21)

$$\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_e$$

Denominado el sobrepotencial (η), que mide qué tanto se ha desviado el potencial respecto al potencial de equilibrio. Así se dice que a sobrepotenciales mayores que cero, positivos ($\eta > 0$), tenemos reacciones anódicas (oxidaciones), y para sobrepotenciales menores que cero, negativos ($\eta < 0$), hay reacciones catódicas (reducciones).

El potencial de electrodo absoluto ($\Delta\phi$) es una magnitud no medible por sí solo, se tiene que medir una diferencia de potencial mediante un electrodo de referencia, que sea no polarizable, por ejemplo: el electrodo de hidrógeno (ENH) y el de calomel saturado (ECS). Cuando medimos el potencial de electrodo con una referencia de las antes mencionadas, tenemos una lectura de potencial en el voltímetro, que podemos denominar E, aunque en realidad es una diferencia de potencial, se le llama potencial de electrodo, de este modo podemos redefinir al sobrepotencial como:

$$\eta = E - E_{eq}$$

Manejando las ecuaciones 20, 21, 15 y 17 se tiene:

(22)

$$j = j_0 \left[\exp\left[\beta \eta F_n/RT\right] - \exp\left[-(1-\beta) \eta F_n/RT\right] \right]$$

La expresión (22) es conocida como la ecuación de Butler-Volmer, que es la ecuación fundamental de la cinética electroquímica; representa el modo de como varia la densidad de corriente a través de una interfase metal-disolución en función del sobrepotencial, en condiciones de no equilibrio. La figura (2.5) muestra la representación gráfica de la ecuación de Butler-Volmer. Las líneas-punteadas muestran la densidad de corriente anódica (+) y catódica (-), el trazo continuo representa la densidad de corriente total.

En la ecuación de Butler-Volmer, tenemos dos magnitudes interesantes: la densidad de corriente de intercambio (j_0), y el factor de simetría (β). A continuación se ampliará la explicación de estos conceptos.

La densidad de corriente de intercambio (j_0), representa el flujo incesante de cargas en ambos sentidos a través de una interfase en el equilibrio; en estas condiciones la corriente neta es igual a cero a través de la interfase metal-solución. La magnitud de j_0 , caracteriza la dinámica de la interfase; también se puede ver como la velocidad de transformación de las sustancias en la interfase sin la influencia aceleradora del sobrepotencial. Una aplicación directa es cuando se habla de electrodos idealmente no polarizables, es decir su valor de potencial no se ve afectado por el paso de corriente. Este tipo de electrodos tienen una j_0

muy grande ($j_0 \rightarrow \infty$), como los electrodos de referencia. Cuando j_0 es muy pequeña la interfase se polariza fácilmente.

El factor de simetría (β), es el que decide que parte de la energía eléctrica ~~se consume en la interfase~~ la interfase queda disponible para la reacción de transferencia de carga. Se puede considerar como una característica intrínseca de la reacción de transferencia de carga, involucra valores de la energía libre de activación. Se ha encontrado experimentalmente (3), que tiene un valor promedio de 0.5 para diferentes sistemas.

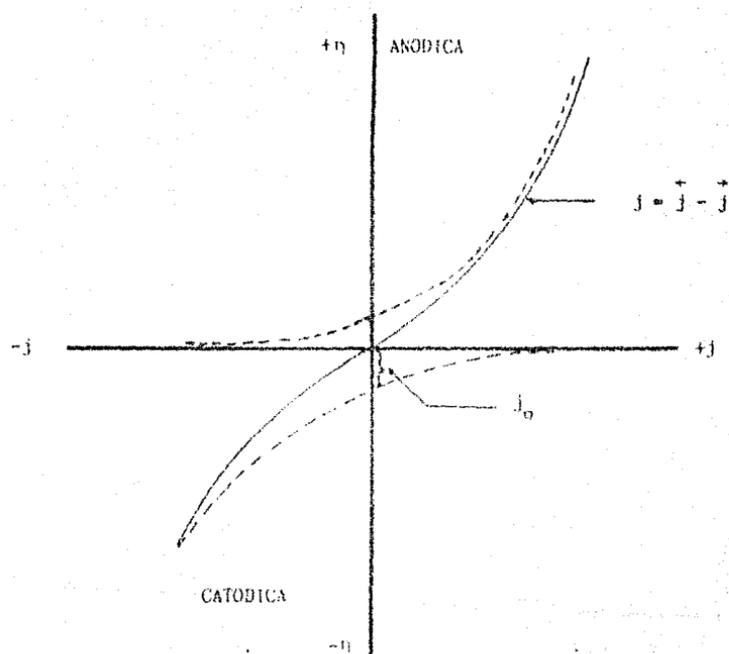


Figura 2.5 Representación de la ecuación de Butler-Volmer, línea continua; las líneas punteadas muestran la densidad de corriente anódica (j_a) y catódica (j_c) respectivamente.

2.2.2.1 CASOS ESPECIALES DE LA ECUACION DE BUTLER-VOLMER.

La ecuación de Butler-Volmer es el caso general para la representación de la densidad de corriente, en función del sobrepotencial para una reacción de transferencia de carga. A continuación se presentan las simplificaciones de que es susceptible.

a) Aproximación de bajo campo.

Para sobrepotenciales menores que diez milivoltios ($\eta < 10$ mV), del lado anódico o catódico, muy cerca del equilibrio, el sistema j vs η se comporta linealmente. Desarrollando la ecuación (22) en serie y efectuando las simplificaciones necesarias, se obtiene la expresión que representa el comportamiento de la densidad de corriente en función del sobrepotencial:

(23)

$$j = j_0 nF \eta / RT$$

Despejando al sobrepotencial de la ecuación (23) se obtiene:

(24)

$$\eta = RT j / j_0 nF$$

Las ecuaciones anteriores muestran que la densidad de corriente es directamente proporcional al sobrepotencial y a la densidad de corriente de intercambio, tomando la forma de la ley de Ohm.

b) Aproximación de alto campo (ecuación de Tafel)

Lejos del equilibrio, a sobrepotenciales grandes, mayores que 120 mV ($\eta > 120$ mV), del lado catódico, la densidad de corriente de reducción es mucho mayor que la de oxidación, por tanto podemos despreciar la densidad de corriente

de oxidación. En el caso inverso, del lado anódico, cuando la densidad de corriente de oxidación es mucho mayor que la de reducción, se puede despreciar la densidad de corriente de reducción. Esto se puede observar gráficamente de manera cualitativa en la figura 2.5. de este capítulo.

Aplicando las condiciones anteriores a la ecuación de Butler-Volmer, se obtiene una expresión exponencial simplificada.

Para el término catódico de la expresión (22) se tiene:

$$j = j_D \exp [-(1 - \beta) nF \eta / RT] \quad (25)$$

Para el término anódico de la expresión (22) se tiene:

$$j = j_O \exp [\beta nF \eta / RT] \quad (26)$$

Escribiendo en forma logarítmica las ecuaciones (25) y (26) para la reacción catódica y anódica respectivamente se obtiene:

$$\eta = [2.3 RT / (1 - \beta) nF] \log j_D - [2.3 RT / (1 - \beta) nF] \log j \quad (27)$$

$$\eta = [-2.3 RT / \beta nF] \log j_O + [2.3 RT / \beta nF] \log j \quad (28)$$

Las expresiones anteriores son conocidas como la ecuación de Tafel, válida únicamente para procesos de activación, que de forma general se escribe de la siguiente manera:

$$\eta = \pm a \pm b \log j \quad (29)$$

Que es la ecuación de una línea recta, donde "b" es la pendiente de Tafel.

La ecuación de Tafel, indica que a sobrepotenciales altos existe una relación lineal entre la sobretensión y el logaritmo de la densidad de corriente. En la figura 2.6 se muestra la gráfica de la ecuación de Tafel, la línea punteada es la representación teórica, la línea continua es la representación experimental.

La pendiente de Tafel (b), la definimos como la variación del potencial o del sobrepotencial respecto a la variación de la densidad de corriente catódica o anódica, a concentración constante de las especies en solución.

La pendiente de Tafel catódica es:

$$b_c = \left(\frac{\partial E}{\partial \log j_c} \right) = -2.3RT/(1-\beta) nF \quad (30)$$

La pendiente de Tafel anódica es:

$$b_a = \left(\frac{\partial E}{\partial \log j_a} \right) = 2.3RT/\beta nF \quad (31)$$

Nota: (c = catódica, a = anódica)

2.2.3 REACCIONES MULTIEtapas.

En el desarrollo teórico de la transferencia de carga, se consideró que la reacción electroquímica, ocurría en un sólo paso, siendo ésta monoelectrónica. Cuando la reacción consume un número mayor de electrones, suele desarrollarse en varias etapas, así la velocidad de cada una de ellas puede ser diferente, con lo que la velocidad de la etapa más lenta determina la velocidad global de reacción y se conoce como la etapa determinante de velocidad de reacción -edv (es común también llamarla rds, por sus siglas en inglés "rate determining step").

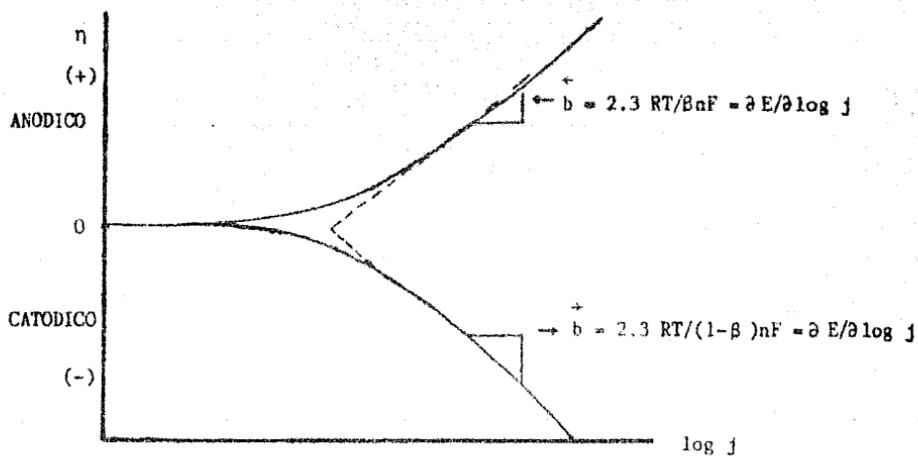


Figura 2.6 Gráfica η vs $\log j$, mostrando la ecuación de Tafel.

La reacción electroquímica global es pues, consecuencia de varias etapas elementales, cuyo acoplamiento puede realizarse de diferentes maneras. Así se puede hablar de reacciones:

a) Consecutivas, formada por etapas elementales que tienen lugar sucesivamente; es decir, el producto formado reacciona en el siguiente paso.

b) Paralelas en las cuales una misma especie reacciona por caminos diferentes para dar productos distintos.

Aquí se tratarán solamente las reacciones consecutivas, presentando un tratamiento cinético teórico, basado en la ecuación de Butler-Volmer, con la presentación de un parámetro cinético nuevo que representa éste tipo de situaciones.

Para una reacción de pasos múltiples, en el estado estacionario, todos sus etapas se desarrollan a la velocidad de la etapa determinante de velocidad (v_{edv}), j_{edv} y la corriente neta total es:

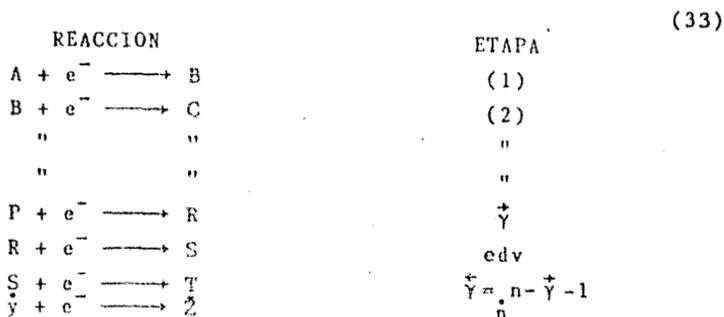
(32)

$$j = nj_{edv}$$

Donde n es el número de pasos aislados de transferencia de la reacción global.

La suposición de una etapa determinante de velocidad única permite considerar que todos los otros pasos se encuentran virtualmente en equilibrio; hipótesis del cuasi-equilibrio.

Sea la siguiente reacción de etapas múltiples:



Donde $\ddot{\gamma}$ indica el número de electrones transferidos antes de la etapa determinante de velocidad; en la edv se transfiere un electrón; $\ddot{\gamma}$ es el número de electrones transferidos después de la edv, y n es el número de electrones transferidos en la reacción global.

La ecuación de Butler-Volmer para la reacción (33) ésta dada por:

$$j = j_0 [\exp\{(n - \ddot{\gamma} - \beta)F \eta / RT\} - \exp\{-(\ddot{\gamma} + \beta)F \eta / RT\}] \tag{34}$$

En éste caso la densidad de corriente de canje, j_0 , es una expresión más compleja que la manejada anteriormente (22); cualitativamente indica que la velocidad en el equilibrio está relacionada con el producto inicial A y no con R (34).

Es probable que alguno de los pasos de una reacción multietapas involucre un paso de equilibrio químico, además que éste sea la edv, lo cual nos fuerza a agregar un factor r a la ecuación de Butler-Volmer; si $r=0$ cuando la edv es un paso químico, y $r=1$ cuando la edv es un proceso de activación. Agregando ésta consideración a la ecuación de Butler-Volmer se obtiene:

(35)

$$j = j_0 [\exp\{(n - \ddot{\gamma} - \beta r) F \eta / RT\} - \exp\{-(\ddot{\gamma} + \beta r) F \eta / RT\}]$$

Hasta aquí se consideró que la etapa determinante de velocidad se produce una sola vez para producir la reacción global. Esto no sucede siempre y es necesario definir otro parámetro cinético, el número o coeficiente estequiométrico (v), que es el número de veces que debe efectuarse la reacción determinante de velocidad (edv), por cada vez que ocurre la reacción global.

Sea la reacción global:



que es una reacción multietapas, que se desglosa de la siguiente manera:

(33a)

REACCION	ETAPA
$A + e^- \longrightarrow B$	(1)
$B + e^- \longrightarrow C$	(2)
" " " "	"
" " " "	"
$P + e^- \longrightarrow R$	$\ddot{\gamma}$
$v(R + e^- \longrightarrow S)$	edv
	repetida v veces
$S + e^- \longrightarrow T$	$\ddot{\gamma} = n - \ddot{\gamma} - r$
" " " "	"
$\ddot{\gamma} + e^- \longrightarrow Z$	"

Para la ecuación (33a), la relación $j=f(\eta)$ esta dada por:

(36)

$$j = j_0 [\exp\{(n - \ddot{\gamma} / v - (r\beta)) F \eta / RT\} - \exp\{-(\ddot{\gamma} / v + r\beta) F \eta / RT\}]$$

(37)

$$J = j_0 \{ \exp[(\bar{\gamma}/\nu + r - r\beta) F\eta / RT] - \exp[-(\bar{\gamma}/\nu + r\beta) F\eta / RT] \}$$

Las dos ecuaciones anteriores son formas generales de la ecuación de Butler-Volmer. Cuando el número estequiométrico es igual a la unidad, se transforma en la ecuación (34).

A partir de estas ecuaciones se define un nuevo parámetro cinético, denominado coeficiente de transferencia de carga ($\bar{\alpha}$), definido por:

(38)

$$\bar{\alpha} = (r - \bar{\gamma}/\nu) - r\beta$$

$$\bar{\beta} = (\bar{\gamma}/\nu) + r\beta$$

Anódico y catódico respectivamente, donde se deduce que:

(39)

$$\bar{\alpha} + \bar{\beta} = r/\nu$$

Sustituyendo la ecuación (38) en (36):

(40)

$$j = j_0 \{ \exp[\bar{\alpha} F\eta / RT] - \exp[-\bar{\beta} F\eta / RT] \}$$

Esta ecuación es la forma más general de la ecuación de Butler-Volmer para una reacción electroquímica multi-etapas cualquiera. Cuando se aplica la simplificación de alto campo, se obtiene la ecuación de Tafel; la pendiente de Tafel es función de los coeficientes de transferencia, la cual es una herramienta útil para la determinación de mecanismos de reacción.

El factor de simetría (β) y el coeficiente de transferencia (α) de la ecuación de Butler-Volmer, determinan la forma en que el aporte de energía eléctrica $F\eta$, afecta

la velocidad de reacción, aunque no deben confundirse, pues ambos términos difieren en algunos puntos; el factor de simetría corresponde al intercambio del electrón y sólo aparece en las etapas elementales, mientras que el coeficiente de transferencia incluye parámetros del mecanismo de reacción y forma parte de la ecuación cinética de una reacción multipasos.

2.2.4. ORDEN DE REACCION ELECTROQUIMICA

Si una o varias reacciones de activación están acopladas a reacciones químicas, donde en la activación pueden intervenir especies intermedias, es necesario incluir un parámetro que determine de qué especies depende la velocidad de reacción, para expresarlo en la ecuación cinética de la reacción. El parámetro adecuado es el orden de reacción (ρ) que puede expresarse para una especie determinada como: la variación del logaritmo de la velocidad de reacción con respecto a la variación del logaritmo de la concentración de la especie en turno a potencial constante:

(41)

$$\rho_i = \left(\frac{\partial \log \text{velocidad}}{\partial \log C_i} \right)_{C_{j \neq i}, E}$$

En cinética electroquímica, la velocidad de reacción se expresa como una densidad de corriente, por tanto el orden de reacción electroquímica de la especie i está dada por: la variación del logaritmo de la densidad de corriente respecto a la variación del logaritmo de la concentración de la especie i , cuando la concentración de las demás especies no varía, a potencial constante:

(42)

$$\rho_i = (\partial \log j / \partial \log C_i)_{C_{r \neq i}, E}$$

2.2.5 METODOS PARA DETERMINAR LOS PARAMETROS CINETICOS.

Es importante poder determinar los parámetros cinéticos, puesto que son la herramienta fundamental para la postulación de un mecanismo de reacción; dichas variables son:

b , pendiente de Tafel.

ρ_i , orden de reacción de la especie i .

ν , coeficiente o número estequiométrico.

α , coeficiente de transferencia.

θ , grado de recubrimiento de especies adsorbidas.

Dichos parámetros permiten obtener una ecuación cinética en función de los datos experimentales de la siguiente forma:

(43)

$$j = f(k, [x_i]^\rho x_i^{-\nu}, \theta, \exp(\alpha F \eta / RT))$$

2.2.5.1 DETERMINACION DEL ORDEN DE REACCION

Es una determinación que se realiza casi siempre cuando se efectúa el estudio de un mecanismo de reacción. Consiste en mantener constante el potencial del electrodo y las concentraciones de todos los reactivos y productos menos la especie en turno; en estas condiciones la ecuación (42) nos da el orden de reacción.

El método utilizado en éste trabajo, consistió en obtener datos de las curvas de polarización (E vs $\log j$),

para el paladio en soluciones ácidas de cloruros; se detallará en forma general para dar mayor claridad a la exposición.

Se hacen tantas series de curvas de polarización como concentraciones y especies en solución se manejen, cada especie tendrá una familia de curvas de polarización, de tantos elementos como concentraciones se estudien. Supongamos un estudio con dos especies iónicas: A_1 y A_2 , sean cinco concentraciones de A_1 (C_1, C_2, \dots, C_5), con una concentración constante para la especie A_2 dado que se desea estudiar el efecto de la especie A_1 en el sistema.

Para determinar el orden de reacción respecto a la especie A_1 , de las gráficas de potencial contra logaritmo de la densidad de corriente (curvas de polarización), a un potencial constante se leen los valores de densidad de corriente correspondientes a cada concentración, obteniendo cinco coordenadas (figura 2.7), con éstas coordenadas se hace una gráfica del logaritmo de la densidad de corriente contra el logaritmo de la concentración de la especie A_1 (figura 2.8), cuya pendiente es el orden de reacción respecto a la especie A_1 cuando A_2 y el potencial permanecen constantes.

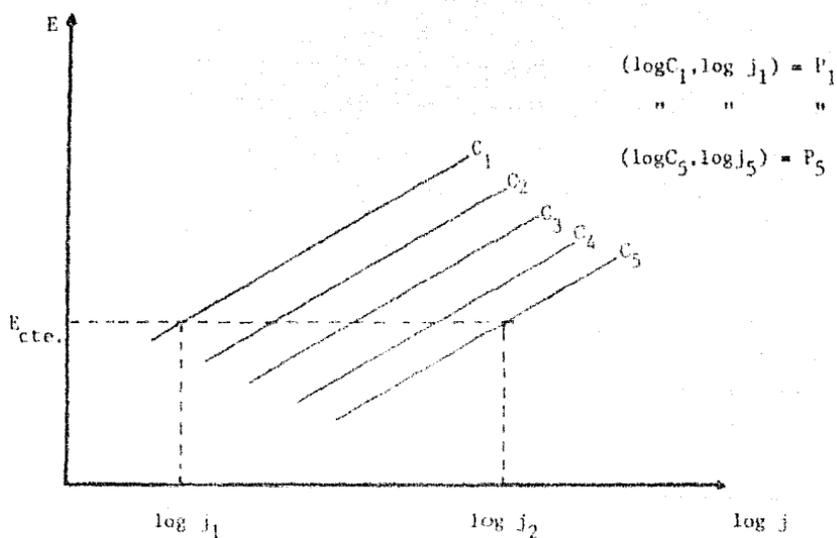


Figura 2.7 Curva de polarización anódica hipotética, para la especie A, en cinco diferentes concentraciones, donde se obtiene los puntos P_1 , para la obtención del número estequiométrico.

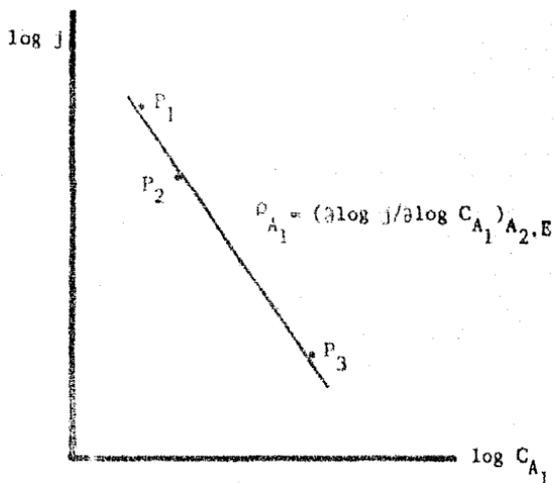


Figura 2.8 Gráfica del $\log j$ vs $\log C_{A_1}$, para determinar el orden de reacción respecto de la especie A_1 , cuando A_2 y E , permanecen constantes, el orden de reacción esta dado por la pendiente de la recta.

2.2.5.2 DETERMINACION DE LA PENDIENTE DE TAFEL Y EL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA

De la curva E vs $\log j$, en su tramo lineal (por lo menos dos décadas de densidad de corriente), la pendiente de esa sección es la pendiente de Tafel, dada por la variación del potencial respecto a la variación del logaritmo de la densidad de corriente.

(44)

$$b = \left(\frac{\partial E}{\partial \log j} \right)_{C_i} = 2.3RT / \alpha F$$

La figura (2.9) muestra una curva de polarización, E vs $\log j$, donde se puede calcular la pendiente de Tafel anódica y catódica. Una vez determinada la pendiente de Tafel, se puede obtener el coeficiente de transferencia deseado según se muestra en la figura (2.9).

2.2.5.3 DETERMINACION DEL NUMERO ESTEQUIOMETRICO

Este factor es importante porque en un momento dado es el que permite decidir entre dos mecanismos que coincidan en valores para sus otros parámetros cinéticos. Un método para determinarlo es cuando se han evaluado los coeficientes de transferencia anódico y catódico, en este caso se sustituyen en la ecuación (39), obteniendo el número estequiométrico.

Otro método consiste en realizar la gráfica del potencial de corrosión contra la concentración de la especie estudiada (figura 2.10). El número estequiométrico está involucrado en la pendiente de la recta de la figura (2.10), mediante la siguiente relación:

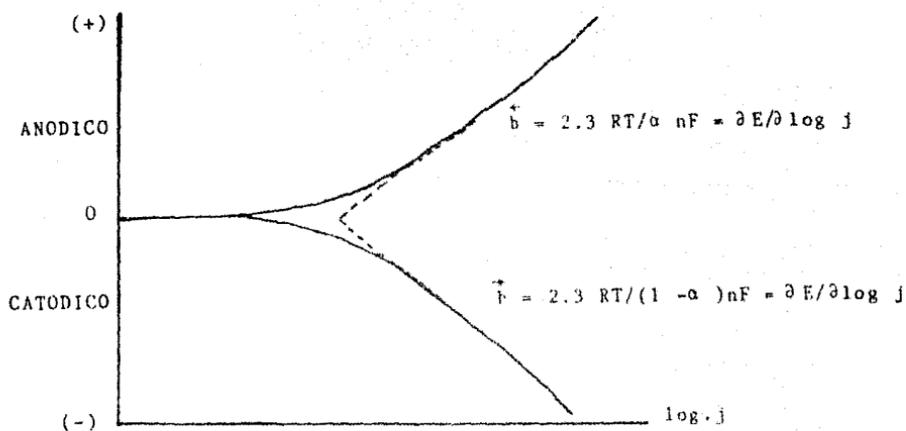


Figura. 2.9 Curva de polarización, E vs log j, donde a partir de de la pendiente de Tafel se pueden evaluar los coeficientes de transferencia.

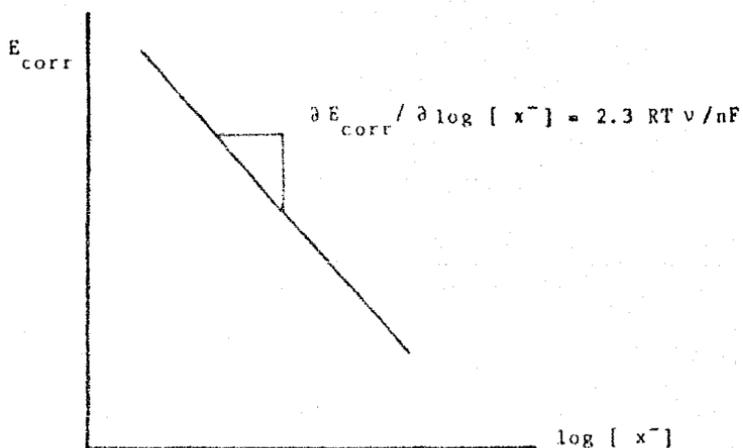


Figura: 2.10 Gráfica de E_{corr} vs $\log [x^-]$, para determinar el número estequiométrico, esta involucrado en la pendiente de la recta, (para un metal que se disuelve).

(44)

$$\left(\frac{\partial E_{\text{Corr}}}{\partial \log C_1} \right) = 2.3RT v_1/nF$$

Donde se puede despejar el número estequiométrico, siendo este obtenido de resultados experimentales.

2.2.5.4 GRADO DE RECUBRIMIENTO

Este parámetro es bastante difícil de determinar experimentalmente, pudiéndose evaluar por diferentes métodos. Solamente se mencionarán algunos, para mayor información se remite a la bibliografía (3,4).

El grado de recubrimiento se puede determinar por:

- método de trazadores radiactivos.
- método galvanostático.
- transiciones potencioestáticas
- método potenciodinámico o de barrido de potencial. (voltamperometrías).

2.2.6 ISOTERMA DE ADSORCION

En los fenómenos electródicos, como los que describe la ecuación de Butler-Volmer (40), es probable que en la superficie del electrodo donde se realiza la reacción electroquímica, se adsorban sustancias. Estas pueden ser algunos reactivos, productos ó intermedios; su concentración es función de la variable eléctrica (potencial), que caracteriza al sistema.

Una isoterma de adsorción, es una relación entre la cantidad de especie adsorbida por unidad de superficie y

la concentración de dicha especie en el seno de la solución.

Se tratarán los conceptos sobre isoterma de una manera cualitativa. Se conceptualizará la isoterma de Langmuir y la de Temkin.

Cuando una sustancia adsorbida en el electrodo está en equilibrio con la misma sustancia en el seno de la solución, los potenciales electroquímicos de la sustancia en ambos estados deben ser iguales. Partiendo de esta igualdad, se obtiene una expresión general de la isoterma de adsorción, de la cual se pueden establecer las isotermas de Langmuir y la de Temkin.

La isoterma de Langmuir supone que la especie adsorbida está situada homogéneamente sobre la superficie, es decir, en posiciones fijas y determinadas formando una monocapa y que éstas partículas no tienen interacciones entre sí, además no les afecta la heterogeneidad del sustrato.

De las condiciones de equilibrio entre la especie en el metal y la de la solución se tiene la relación de la isoterma de Langmuir:

(45)

$$\theta = \frac{BC}{1+BC}$$

Donde: θ es el grado de recubrimiento; C la concentración; B el coeficiente de adsorción dado por $\exp(-\Delta G_{ad}^{\circ}/RT)$.

La isoterma de Langmuir nos da buenas aproximaciones cuando el recubrimiento presenta valores próximos a cero ($\theta \rightarrow 0$) o cuando es cercano a la unidad ($\theta \rightarrow 1$), es decir, para recubrimientos muy bajos o muy altos respectivamente.

Temkin realizó un tratamiento cuantitativo para sistemas que se desviaban de la isoterma de Langmuir. Su modelo está basado en suponer que la superficie del metal no es homogénea, hay interacciones laterales entre las especies adsorbidas. Así la energía libre estandar de adsorción (ΔG_{ad}°), depende del recubrimiento quedando representada la isoterma de Temkin por:

(46)

$$\theta = (1/g) \ln(1+B_0 c) / 1+B_0 c \exp(-g)$$

Donde: θ es el grado de recubrimiento; B_0 es el valor constante de la isoterma de Langmuir; g el parámetro de interacciones dado por $(1/RT) d(\Delta G_{ad}^{\circ})/d\theta$, que evalúa la variación de la energía libre estandar de adsorción respecto a la variación del grado de recubrimiento.

La isoterma de Temkin da buenos resultados para recubrimientos intermedios, para valores de θ entre 0.2 y 0.8 ($0.2 < \theta < 0.8$). La figura 2.11 muestra una comparación de las isotermas de Langmuir y de Temkin.

2.2.7. MECANISMOS DE REACCION

Costa (3) menciona que: "el objetivo principal de un estudio cinético es dilucidar un 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".

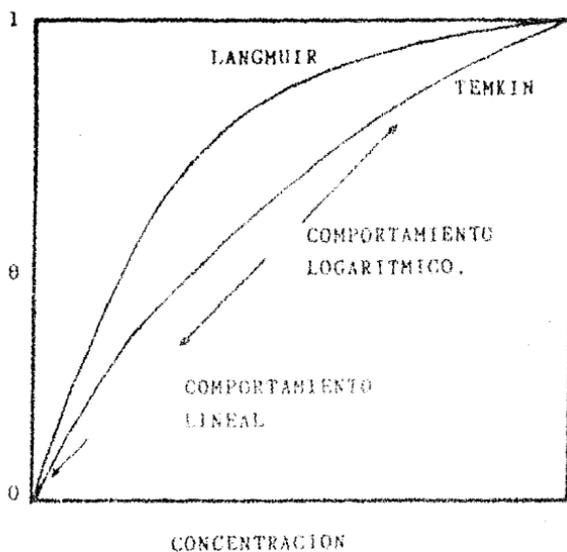


Figura 2.11 Comparación de las isothermas de Langmuir y Temkin, la parte media de la isoterma de Langmuir se desvía de la linealidad, mientras que la de Temkin tiene un comportamiento lineal.

La postulación de un posible mecanismo para una reacción electroquímica, requiere primero de una extensa investigación experimental sobre el fenómeno y segundo una amplia especulación teórica sobre todos los mecanismos hipotéticos viables para la reacción en estudio. La conclusión se obtiene de la intersección de ambas partes, comparándose los parámetros cinéticos experimentales con los obtenidos teóricamente; la concordancia de los datos experimentales con los teóricos supone al mecanismo propuesto como el más probable.

La determinación de los parámetros cinéticos experimentales ya fue comentada en la sección 2.2.5 de este capítulo. Conviene anotar que se debe tener cuidado en comparar mecanismos, porque los resultados experimentales dependen del método empleado para determinarlos, por lo que su análisis debe ser cuidadoso.

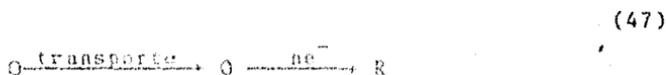
En la elucidación y postulación de un mecanismo de reacción, no hay nada escrito, con esto se quiere decir que no hay una regla general que se pueda aplicar a cualquier tipo de reacción electroquímica y sólo se podrán dar lineamientos generales. A continuación se presentan las secuencias básicas que se utilizarán para llegar a un mecanismo, junto con algunos conceptos útiles tomados de la teoría cinética electroquímica.

Para un proceso electroquímico de transferencia de carga, primero hay que establecer la reacción estequiométrica global la cual es la base para un estudio cinético, por tanto implica conocer a los reactivos, los productos y número de electrones transferidos, y de ser posible a las sus-

tancias o intermedios adsorbidos.

Un aspecto importante es que los esquemas de reacción que presentan una transferencia múltiple de carga se excluyen como mecanismos posibles y sólo se aceptan esquemas con etapas monoeléctricas. Se ha encontrado cuánticamente que es baja la probabilidad de que se efectúen reacciones de activación con transferencia de más de dos electrones (2).

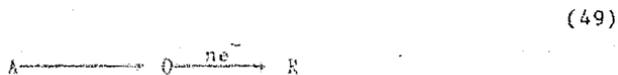
Existen diferentes tipos de procesos de electrodo y se pueden acoplar de diferentes maneras, por ejemplo: reacciones de transferencia de carga dependiendo del transporte de materia a la interfase, donde ambas etapas compiten, lo que se muestra en la ecuación (47).



Reacción de activación con transferencia de varios electrones, ecuación (48).



Reacciones de transferencia acopladas a reacciones químicas.



Para este esquema existen gran variedad de posibilidades de combinación. Es el tipo de esquema que se utilizará en este trabajo.

Sería demasiado confuso y sin interés el desarrollo meramente teórico de un mecanismo de reacción cualquiera, por lo que se desarrollarán varios ejemplos de algunos

de los posibles mecanismos de las reacciones que nos interesa estudiar: la electrodisolución de paladio y la evolución o desprendimiento de cloro, ejemplificando la técnica y conceptos empleados para proponer y dilucidar un mecanismo.

2.2.7.1 DETERMINACION DEL MECANISMO DE ELECTRODISOLUCION DE PALADIO EN CONDICIONES DE LANGMUIR Y TEMKIN

La reacción global de electrodisolución de paladio en medio ácido de iones cloruro es:

(50)



Conociendo los componentes de la reacción global, es posible proponer una serie de mecanismos como probables de 2, 3 y 4 etapas, se excluyen los que involucren intercambio de más de un electrón en una sola etapa. La tabla (2.3) presenta una serie de mecanismos para el paladio en cloruros.

Las convenciones utilizadas en el desarrollo son las siguientes:

- la reacción en sentido anódico, está simbolizada por:



- la reacción en sentido catódico, está simbolizada por:



- el subíndice 1 indica el sentido de la reacción, según lo marque el equilibrio correspondiente; -1 el caso contrario.

- reacciones electroquímicas simbolizadas por: E.

- reacciones químicas simbolizadas por: C.

- grado de recubrimiento simbolizado por: θ .
- grado de no recubrimiento (zonas libres), simbolizadas por : $(1 - \theta)$.

A continuación se desarrollará el mecanismo A de la tabla (2.3), para ejemplificar la metodología de la obtención de los parámetros cinéticos teóricos, que puede ser algo tediosa debido al manejo algebraico, por tanto deberá tenerse cuidado en no perder de vista los conceptos fundamentales.

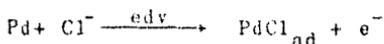
Tabla 2.3 Posibles mecanismos para el proceso de electrodisolución anódica del paladio en medio ácido de cloruros.

Mecanismo A	$\text{Pd} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PdCl}_{\text{ad}} + e^-$	1
	$\text{PdCl}_{\text{ad}} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PdCl}_2 + e^-$	2
Mecanismo B	$\text{Pd} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PdCl}_{\text{ad}} + e^-$	1
	$\text{PdCl}_{\text{ad}} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PdCl}_2$	2
	$\text{PdCl}_2 \rightleftharpoons \text{PdCl}_2 + e^-$	3
Mecanismo C	$\text{Pd} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PdCl}_{\text{ad}} + e^-$	1
	$\text{PdCl}_{\text{ad}} \rightleftharpoons \text{PdCl}^+ + e^-$	2
	$\text{PdCl}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PdCl}_2$	3
Mecanismo D	$\text{Pd} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PdCl}^-$	1
	$\text{PdCl}^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{Cl})_2^- + e^-$	2
	$\text{Pd}(\text{Cl})_2^- \rightleftharpoons \text{PdCl}_2 + e^-$	3
Mecanismo E	$\text{Pd} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PdCl}^-$	1
	$\text{PdCl}^- \rightleftharpoons \text{PdCl}_{\text{ad}} + e^-$	2
	$\text{PdCl}_{\text{ad}} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PdCl}_2 + e^-$	3
Mecanismo F	$\text{Pd} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PdCl}^-$	1
	$\text{PdCl}^- \rightleftharpoons \text{PdCl}_{\text{ad}} + e^-$	2
	$\text{PdCl}_{\text{ad}} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{Cl})_2^-$	3
	$\text{Pd}(\text{Cl})_2^- \rightleftharpoons \text{PdCl}_2 + e^-$	4
Mecanismo G	$\text{Pd} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PdCl}^-$	1
	$\text{PdCl}^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{Cl})_2^{2-}$	2
	$\text{Pd}(\text{Cl})_2^{2-} \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{Cl})_2 + e^-$	3
	$\text{Pd}(\text{Cl})_2 \rightleftharpoons \text{PdCl}_2 + e^-$	4

CASO A.1.1 BAJO CONDICIONES DE LANGMUIR

Tomese el mecanismo A de la tabla (2.3).

A.1



A.2



Sea la ecuación A.1, la etapa determinante de velocidad de reacción (edv), por tanto A.2 se supone en equilibrio, así: $v_2 = v_{-2}$ dado por:

(51)

$$k_2 \theta [\text{Cl}^-] \exp(\beta FE/RT) = k_{-2} (1-\theta) \exp[-(1-\beta) FE/RT]$$

despejando para obtener la isoterma de Langmuir

(52)

$$\theta / (1-\theta) = (k_{-2}/k_2) [\text{Cl}^-]^{-1} \exp(-FE/RT)$$

como A.1 es la edv, fija la ecuación de velocidad:

(53)

$$j = j_1 = nFv_1 = 2k_1 [\text{Cl}^-] (1-\theta) \exp(\beta FE/RT)$$

que es la ecuación cinética general del mecanismo para condiciones de adsorción de Langmuir. Las siguientes dos secciones muestran las simplificaciones posibles para este caso.

A.1.1.1 DESARROLLO PARA BAJO RECUBRIMIENTO

Cuando el recubrimiento es muy bajo ($\theta \longrightarrow 0$), entonces $(1-\theta) = 1$, y se puede simplificar directamente sobre la ecuación cinética general (53), obteniendo

(54)

$$j = 2Fk_1 [\text{Cl}^-] \exp(\beta FE/RT)$$

que es la ecuación cinética del mecanismo A, cuando A.1 es la edv y se consideran recubrimientos bajos. De la cual se obtienen los siguientes parámetros cinéticos para las condiciones dadas.

(55)

$$b = \left(\frac{\partial E}{\partial \ln j} \right)_{Cl^-} = RT/BFF \quad \text{si } \alpha = 1/2$$

$$b = 2 RT/F$$

y

$$\rho_{Cl^-} = \left(\frac{\partial \ln j}{\partial \log [Cl^-]} \right)_E = 1$$

(nota: sustituyendo los valores de R, T, y F, en las unidades adecuadas y convirtiendo a logaritmo base 10, el término exponencial puede tomar los siguientes valores:

$$(2.3RT/F) = 60 \text{ mV/década}; \quad 2.3(2 RT/F) = 120 \text{ mV/década};$$

$$2/3(2.3 RT/F) = 40 \text{ mV/década}; \quad 1/2(2.3RT/F) = 30 \text{ mV/década}).$$

Caso A.1.1.2. DESARROLLO PARA ALTO RECUBRIMIENTO

Cuando el grado de recubrimiento es grande ($\theta \rightarrow 1$), no se puede simplificar directamente la isoterma de Laguir, por conducir a una indeterminación, se tiene que desarrollar de la siguiente manera.

Si de la ecuación (31) se despeja (6) y se realiza el producto dado en el lado derecho de la igualdad y simplificando, se tiene:

(57)

$$\theta = (k_{-2}/k_2)[Cl^-]^{-1} \exp(-FE/RT)$$

$$- (k_{-2}/k_2)[Cl^-] \exp(-FE/RT)$$

Haciendo $(k_{-2}/k_2) = K_2$, reordenando y factorizando para despejar de la ecuación (57) se obtiene la siguiente expresi-

sión:

$$\theta = \frac{[K_2[Cl^-]^{-1} \exp(-FE/RT)]}{[1+K_2[Cl^-]^{-1} \exp(-FE/RT)]} \quad (58)$$

Sustituyendo la ecuación (58) en la ecuación general de velocidad (53) y suponiendo que para altos recubrimientos, lejos del equilibrio $K_2 \gg 1$, por lo que la ecuación de velocidad queda como:

$$j = 2Fk_1[Cl^-] \exp(\beta FE/RT) - 2Fk_1[Cl^-] \exp(-\beta FE/RT) = 0 \quad (59)$$

que es la ecuación cinética para altos recubrimientos, de aquí podemos obtener la pendiente de Tafel y el orden de reacción respectivamente:

$$b = \left(\frac{\partial E}{\partial \ln j} \right)_{Cl^-} = \infty \quad (60)$$

Muestra que la pendiente de Tafel es igual a infinito, es decir que se tiene una corriente límite de activación.

$$\rho_{Cl^-} = \left(\frac{\partial \log j}{\partial \log Cl^-} \right)_E = 0 \quad (61)$$

Esto se interpreta como que la velocidad de reacción no depende de la concentración de los cloruros.

Caso A.1.2. DESARROLLO PARA CONDICIONES DE TEMKIN

Recordando que la etapa A.1. es la edv y A.2. está en equilibrio, la velocidad de reacción está dada por A.1 mediante la siguiente ecuación:

$$j = j_1 = 2Fk_1[Cl^-](1 - \theta) \exp(-\alpha g \theta) \exp(\beta FE/RT) \quad (62)$$

Y que por estar en equilibrio la etapa A.2, la velocidad de reacción en el sentido de oxidación y de reducción son iguales ($v_2 = v_{-2}$), de esta igualdad (ecuación 51) se puede obtener la isoterma de Temkin dada por:

(63)

$$[\theta / (1 - \theta)] \exp(g \theta) = K_2 [Cl^-]^{-1} \exp(-FE/RT)$$

Tomando la relación de $\theta / (1 - \theta) = 1$, y elevando a $-\alpha$ la ecuación (63) se tiene:

(64)

$$\exp(-\alpha g \theta) = K_2 [Cl^-] \exp(FE/RT)$$

Sustituyendo la ecuación (64) en la expresión (62)

y simplificando, se obtiene:

(65)

$$j = 2FE_1 K_2 [Cl^-]^{1+\alpha} \exp[(\alpha + \beta)FE/RT]$$

Que es la ecuación cinética del mecanismo A, cuando la etapa A.1. es la determinante de velocidad, bajo condiciones de Temkin, para el cual se obtiene los siguientes valores de sus parámetros cinéticos:

(66)

Pendiente de Tafel, $b = RT/F$

Orden de reacción, $\rho_{Cl^-} = 3/2$,

si $\alpha = \beta = 1/2$, para ambos parámetros.

Hasta aquí se ha recorrido la mitad del camino para el mecanismo A, aún falta considerar la otra posibilidad, el caso inverso, que es cuando A.2. es la etapa determinante de velocidad y A.1. está en equilibrio.

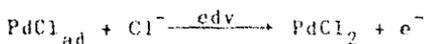
A.2.1. BAJO CONDICIONES DE LANGMUIR

Consideremos ahora la otra posibilidad para el mecanismo A, donde la etapa A.2. es la edv y la A.1. está en equilibrio.

A.1



A.2



Las condiciones anteriores nos permiten escribir que v_j es igual a v_{-j} , indicando que la etapa A.1 está en equilibrio y su velocidad de reacción en ambos sentidos son iguales, lo que se muestra en la siguiente expresión:

(67)

$$k_1 [\text{Cl}^-] (1 - \theta) \exp(\beta FE/RT) = k_{-1} \theta \exp[-(1 - \beta) FE/RT]$$

Despejando $(1 - \theta)$ de la expresión (67), para obtener la isoterma de Langmuir, se obtiene:

(68)

$$\theta / (1 - \theta) = (k_1 / k_{-1}) [\text{Cl}^-] \exp(FE/RT)$$

Como la etapa A.2. es la edv, entonces es la que fija la velocidad de reacción dada:

(69)

$$j = j_2 = nFv_2 = 2Fk_2 [\text{Cl}^-] \theta \exp(\beta FE/RT)$$

Que es la ecuación cinética general de velocidad de reacción cuando A.1. es la edv, y sus dos simplificaciones se muestran a continuación.

Caso A.2.1.1 Desarrollo para Bajo Recubrimiento

Cuando tenemos bajos recubrimientos, el grado de

recubrimiento tiende a cero ($\theta \rightarrow 0$), y por tanto el grado de no recubrimiento tiende a la unidad, pudiendo simplificar directamente sobre la isoterma de Langmuir y tomando $K_1 = k_1/k_{-1}$, quedando la ecuación (68) como:

(70)

$$\theta = K_1 [Cl^-] \exp(FE/RT)$$

Sustituyendo la ecuación (70) en la (69) se obtiene:

(71)

$$j = 2Fk_2 K_1 [Cl^-]^2 \exp[(1 + \beta)FE/RT]$$

Que es la ecuación cinética para bajos recubrimientos en condiciones de Langmuir, del mecanismo A, si la etapa A.2. es la edv, para el cual se obtienen los siguientes valores de sus parámetros cinéticos:

(72)

Pendiente de Tafel, $b = (2/3)[RT/F]$, si $\beta = 1/2$

Orden de reacción, $\rho_{Cl^-} = 2$

Caso A.2.1.2. Desarrollo para Alto Recubrimiento

Para altos recubrimientos, el grado de recubrimiento tiende a uno, y no se puede despejar directamente de la isoterma, hay que manejar algebraicamente la ecuación (68), despejando a θ de dicha ecuación se obtiene:

(73)

$$\theta = (1 - \theta) (k_1/k_{-1}) [Cl^-] \exp(FE/RT)$$

Tomando $K_1 = k_1/k_{-1}$, y desarrollando algebraicamente la ecuación (73) se obtiene:

(74)

$$\theta = K_1 [Cl^-] \exp(FE/RT) / (1 + K_1 [Cl^-] \exp(FE/RT))$$

Como hay alto recubrimiento k_1 mucho mayor que k_{-1} , por tanto K_1 es mucho mayor que la unidad, así la ecuación (74) se reduce a que $\theta = 1$, sustituyendo éste valor en la ecuación cinética general tenemos:

(75)

$$j = 2Fk_2[Cl^-] \exp(\beta FE/RT)$$

Que es la ecuación cinética para la aproximación de alto recubrimiento, de donde se obtienen los siguientes resultados:

(76)

Pendiente de Tafel, $b = 2RT/F$; si $\beta = 1/2$
 Orden de reacción, $\rho_{Cl^-} = 1$

Caso A.2.2. DESARROLLO PARA CONDICIONES DE TEMKIN

Las condiciones del mecanismo son que la etapa A.2. es la edv, y A.1. está en equilibrio, así que la velocidad está dada por la etapa A.2. mediante la siguiente expresión:

(77)

$$j = j_2 = 2 Fk_2[Cl^-] \exp(\alpha g \theta) \exp(\beta FE/RT)$$

Como la etapa A.1. está en equilibrio, la velocidad en ambos sentidos es igual, por lo que $v_1 = v_{-1}$, donde:

(78)

$$v_1 = k_1[Cl^-](1 - \theta) \exp(-\alpha g \theta) \exp(\beta FE/RT)$$

(79)

$$v_{-1} = k_{-1} \theta \exp[(1 - \alpha)g \theta] \exp[-(1 - \beta)FE/RT]$$

Igualando la ecuación (78) y (79), indica que la etapa A.1. está en equilibrio, y despejando para obtener la relación de la isoterma se tiene:

(80)

$$[\theta/(1-\theta)]\exp(g\theta) = K_1[Cl^-]\exp(FE/RT)$$

Tomando $\theta/(1-\theta) \approx 1$ y elevando a α la ecuación (80), se obtiene:

(81)

$$\exp(\alpha g\theta) = K_1[Cl^-]^\alpha \exp(\alpha FE/RT)$$

Que es la expresión de la isoterma de Temkin, sustituyendo la ecuación (81) en la ecuación de velocidad (77) y simplificando se llega a:

(82)

$$j = j_2 = 2Fk_2K_1[Cl^-]^{(1+\alpha)}\exp[(\alpha + \beta)FE/RT]$$

Que es la ecuación cinética del mecanismo A cuando la etapa A.2. es la edv, para condiciones de isoterma de Temkin, de donde se obtiene:

(83)

Pendiente de Tafel, $b = RT/F$

Orden de reacción, $\rho_{Cl^-} = 3/2$; si $\alpha = \beta = 1/2$

La tabla 2.4 muestra los parámetros cinéticos teóricos para los mecanismos de la tabla 2.3.

2.2.7.2. DETERMINACION DEL MECANISMO PARA EVOLUCION DE CLORO SOBRE PALADIO

La otra reacción de interés del estudio es la evolución o desprendimiento de cloro sobre paladio. Se desarrollarán algunos mecanismos para mostrar el procedimiento, el mismo de la sección anterior.

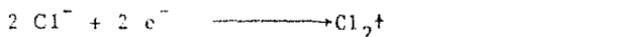
La reacción presenta cierta similitud con la de evolución de hidrógeno, que es una reacción muy estudiada,

Tabla 2.4 Valores teóricos de los parámetros cinéticos, para los mecanismos de la tabla 2.3.

MECANISMO	αlv	L A N G M U I R				T E M K I N	
		b		ρ		b	ρ
		θ → 0	θ → 1	θ → 0	θ → 1	θ=0.5	
A	1	2RT/F	∞	1	-	RT/F	3/2
	2	3RT/2F	2RT/F	2	1	RT/F	3/2
B	1	2RT/F	∞	1	-	RT/F	3/2
	2	RT/F	∞	2	1	2RT/F	3/2
	3	2RT/3F	2RT/3F	2	2	2RT/3F	2
C	1	2RT/F	∞	1	-	RT/F	1/2
	2	2RT/3F	2RT/F	1	0	RT/F	1/2
	3	RT/2F	RT/2F	2	2	RT/2F	2
D	2	2RT/F	2RT/F	2	2	2RT/F	2
	3	2RT/3F	2RT/3F	2	2		
E	2	2RT/F		1		RT/F	3/2
	3	2RT/3F	2RT/F	2	1	RT/F	3/2
F	2	2RT/F	4RT/F	1	1	RT/F	3/2
	3	2RT/3F	2RT/F	2	1	2RT/F	3/2
	4	2RT/3F	2RT/3F	2	2	2RT/3F	2
G	3	2RT/F	2RT/F	2	2		
	4	2RT/3F	2RT/3F	2	2		

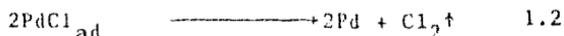
y que prácticamente se conocen todas sus características cinéticas, la cual se toma como modelo de los mecanismos aquí presentados.

Los mecanismos posibles para la descarga de cloro sobre paladio, sabiendo que la reacción global es:



son los siguientes:

1) MECANISMO VOLMER-TAFEL (85)



2) MECANISMO VOLMER-HEYROVSKY (86)



Denominados así por su analogía con la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

Desarrollo del mecanismo uno, (ecuación 85), que presenta los siguientes dos casos:

Caso A. el paso 1.1 es la edv, por tanto el paso 1.2 está en equilibrio.

Caso B el paso 1.1 está en equilibrio, por tanto el paso 1.2 es la etapa determinante de velocidad (edv).

Se ejemplifica el caso B, para condiciones de isoterma de Langmuir. Como la etapa de Volmer (1.1), está en equilibrio, la velocidad para ambos sentidos de la reacción es igual, por lo que $v_1 = v_{-1}$ donde:

$$v_1 = k_1 [\text{Cl}^-] (1 - \theta) \exp[-(1 - \beta) FE/RT] \quad (87)$$

(88)

$$v_{-1} = k_{-1} \theta \exp(\beta FE/RT)$$

Igualando las ecuaciones (87) y (88), y despejando para obtener la isoterma de Langmuir, se obtiene:

(89)

$$\theta/(1-\theta) = (k_1/k_{-1})[Cl^-] \exp(-FE/RT)$$

Y como el paso 1.2. es la edv, fija la velocidad de reacción dada por:

(90)

$$j = j_2 = nFv_2 = 2Fk_2 \theta^2$$

Despejando θ de la expresión (89):

(91)

$$\theta = (k_1[Cl^-])/k_1[Cl^-] + k_{-1} \exp(FE/RT)$$

Sustituyendo la ecuación (91) en la expresión (90):

(92)

$$j = j_2 = 2Fk_2 \left[\frac{k_1[Cl^-]}{k_1[Cl^-] + k_{-1} \exp(FE/RT)} \right]^2$$

Que es la ecuación cinética, bajo condiciones de Langmuir cuando la etapa de Tafel (1.2.) es la edv.

Para la isoterma de Langmuir, tenemos dos casos extremos: a) Para altos recubrimientos y b) Para bajos recubrimientos. Para ambos casos se puede aplicar a la ecuación de velocidad (92), obteniendo las siguientes simplificaciones:

a) Si $k_1 \gg k_{-1}$, implica que ($\theta \rightarrow 1$), e indica que se tienen recubrimientos altos. Sustituyendo en la ecuación (90) esta aproximación se obtiene:

(93)

$$j = j_2 = 2Fk_2$$

Que es la ecuación cinética, para el mecanismo Volmer-Tafel, cuando la etapa de Tafel controla (1.2.), y se encuentra con altos recubrimientos e indica que la densidad de corriente no es función del potencial (ó sobrepotencial), de donde se obtiene:

(94)

Pendiente de Tafel: $b = \infty$

Orden de reacción: $\rho_{Cl^-} = 0$

b) Si $k_1 \ll k_{-1}$, implica que el grado de recubrimiento tiende a cero ($\theta \rightarrow 0$), indica que está cerca del equilibrio y que se tiene bajos recubrimientos. En la expresión (91) se desprecia el término $k_1 [Cl^-]$ del denominador, con base en que $k_1 \ll k_{-1}$, obteniéndose:

(95)

$$\theta = k_1 [Cl^-] / k_{-1} \exp(FE/RT)$$

Sustituyendo el valor de θ en la expresión (90) y tomando $K = k_2 [k_1 / k_{-1}]$, se tiene:

(96)

$$j = 2FK [Cl^-]^2 \exp(-2FE/RT)$$

Siendo ésta la ecuación cinética para el mecanismo Volmer-Tafel, cuando la etapa de Tafel controla (1.2.) a bajos recubrimientos. Cuyos parámetros cinéticos son:

(97)

Pendiente de Tafel: $b = 1/2(RT/F)$

Orden de reacción: $\rho_{Cl^-} = 2$

Los parámetros cinéticos para los dos mecanismos propuestos referentes a la evolución de cloro sobre paladio,

están en la tabla 2.5, para condiciones de adsorción bajo la isoterma Lagmuir.

Corresponde ahora analizar el desarrollo bajo las condiciones de Temkin, sobre el mecanismo de Volmer-Heyrovsky (equilibrio 86). Con este fin se considera el paso 2.2. como la edv y el paso 2.1. se encuentra en equilibrio. La velocidad en ambos sentidos para el paso 2.1. está dada respectivamente por las siguientes expresiones:

(98)

$$v_1 = k_1 [Cl^-] (1 - \theta) \exp(-\alpha g \theta) \exp(\beta FE/RT)$$

(99)

$$v_{-1} = k_{-1} \theta \exp[(1 - \alpha) g \theta] \exp[-(1 - \beta) FE/RT]$$

(Para condiciones de Temkin el signo positivo es para especies adsorbidas y el negativo para los espacios libres).

De la condición de equilibrio para la etapa 2.1., que se obtiene al igualar la expresión (98) con la (99), y despejando para obtener la isoterma de Temkin se tiene:

(100)

$$(\theta / (1 - \theta)) \exp(g \theta) = (k_1 / k_{-1}) [Cl^-] \exp(FE/RT)$$

Simplificando la expresión (100), al despreciar los términos lineales, elevando a α y tomando $K_1 = k_1 / k_{-1}$ se tiene:

(101)

$$\exp(\alpha g \theta) = (K_1)^\alpha [Cl^-]^\alpha \exp(\alpha FE/RT)$$

De la consideración de que el paso 2.2. es la edv, nos fija la velocidad de reacción expresada por:

(102)

$$j = j_2 = 2Fk_2 [Cl^-] \exp(\alpha g \theta) \exp(\beta FE/RT)$$

Que es la ecuación cinética del mecanismo Volmer-Heyrovsky

en condiciones de Temkin.

Sustituyendo la ecuación (101) en la expresión de velocidad (102):

(103)

$$j = j_2 = 2Fk_2k_1[Cl^-]^{1+\alpha} \exp((\alpha + \beta)FE/RT)$$

Siendo la expresión (103), la ecuación cinética general del mecanismo Volmer-Heyrovsky, cuando la etapa de Heyrovsky controla la velocidad bajo condiciones de Temkin, sus parámetros son:

(104)

Pendiente de Tafel: $b = RT/F$

Orden de reacción: $\rho_{Cl^-} = 3/2$

Si $\alpha = \beta = 1/2$, para ambos casos.

Se considera a continuación el mecanismo Volmer-Tafel (equilibrio 85), bajo condiciones de Temkin. Sea la etapa de Volmer la *adv*, por tanto la etapa de Tafel (1.1.) se encuentra en equilibrio y la de Volmer fija la velocidad, dada por:

(105)

$$j = j_2 = 2Fk_2 \theta' \exp(2\alpha g \theta)$$

Elevando al cuadrado la expresión (101):

(106)

$$\exp(2\alpha g \theta) = k_1^{-\alpha} [Cl^-]^{\alpha} \exp(2\alpha FE/RT)$$

Sustituyendo la expresión (106) en la ecuación (105):

(107)

$$j = 2Fk_2k_1^{\alpha} [Cl^-]^{\alpha} \exp(2\alpha FE/RT)$$

Que es la ecuación cinética del mecanismo Volmer-Tafel, cuando la etapa de Tafel controla en condiciones de Temkin. De

en condiciones de Temkin.

Sustituyendo la ecuación (101) en la expresión de velocidad (102):

$$j = j_2 = 2Fk_2K_1[Cl^-]^{1+\alpha} \exp[(\alpha + \beta)FE/RT] \quad (103)$$

Siendo la expresión (103), la ecuación cinética general del mecanismo Volmer-Heyrovsky, cuando la etapa de Heyrovsky controla la velocidad bajo condiciones de Temkin, sus parámetros son:

(104)

Pendiente de Tafel: $b = RT/F$

Orden de reacción: $\rho_{Cl^-} = 3/2$

Si $\alpha = \beta = 1/2$, para ambos casos.

Se considera a continuación el mecanismo Volmer-Tafel (equilibrio 85), bajo condiciones de Temkin. Sea la etapa de Volmer la edv, por tanto la etapa de Tafel (1.1.) se encuentra en equilibrio y la de Volmer fija la velocidad, dada por:

$$j = j_2 = 2Fk_2 \theta^2 \exp(2\alpha g \theta) \quad (105)$$

Elevando al cuadrado la expresión (101):

(106)

$$\exp(2\alpha g \theta) = K_1^{\alpha} [Cl^-]^{\alpha} \exp(2\alpha FE/RT)$$

Sustituyendo la expresión (106) en la ecuación (105):

(107)

$$j = 2Fk_2K_1^{\alpha} [Cl^-]^{\alpha} \exp(2\alpha FE/RT)$$

Que es la ecuación cinética del mecanismo Volmer-Tafel, cuando la etapa de Tafel controla en condiciones de Temkin. De

donde se obtienen sus parámetros cinéticos dados por:

(108)

Pendiente de Tafel: $b = RT/F$

Orden de reacción: $\rho_{Cl^-} = 1$

Si $\alpha = \beta = 1/2$ para ambos casos.

Si se toma el caso contrario ~~de Tafel~~ etapa de Tafel está en equilibrio ($v_2 = v_{-2}$), y la etapa de Volmer es la que controla la velocidad de reacción.

Las velocidades para la etapa de Tafel están dadas por:

(109)

$$v_2 = k_2 \theta^j \exp(2 \alpha g \theta)$$

(110)

$$v_{-2} = k_{-2} P_{Cl_2} (1 - \theta)^j \exp[-2(1 - \alpha) g \theta]$$

Igualando las dos expresiones anteriores, se puede obtener la isoterma de Temkin, si se desprecia el término lineal:

(111)

$$\exp(2g \theta) = (k_{-2}/k_2) P_{Cl_2}$$

Elevando la expresión anterior a la 1/2:

(112)

$$\exp(g \theta) = (K_2 P_{Cl_2})^{1/2}$$

De la consideración de que el paso 1.1. es la edv, que fija la velocidad de reacción dada por:

(113)

$$j = j_1 = 2Fk_1 [Cl^-] \exp(-\alpha g \theta) \exp(\beta FE/RT)$$

Elevando la expresión (112) a la α se tiene:

(114)

$$\exp(\alpha g \theta) = (K_2 P_{Cl_2})^{\alpha/2}$$

Sustituyendo la expresión (114) en la expresión (113):

$$j = 2Fk_1[Cl^-](K_2P_{Cl_2})^{-\alpha/2} \exp(\beta FE/RT) \quad (115)$$

Siendo esta última la ecuación cinética general del mecanismo Volmer-Tafel cuando la etapa de Volmer controla bajo condiciones de Temkin. Sus parámetros cinéticos son:

$$(116)$$

Pendiente de Tafel: $b = 2RT/F$

Orden de reacción: $\rho_{Cl^-} = 1$

Si $\alpha = \beta = 1/2$, para ambos casos.

La tabla 2.6 contiene los parámetros cinéticos teóricos para los mecanismos de Volmer-Tafel y Volmer-Heyrovsky en condiciones de adsorción de Temkin.

Tabla 2.5 Parámetros cinéticos para la evolución cloro en condiciones de Langmuir.

Mecanismos	Etapa determinante	$\theta \rightarrow 0$	b	$\theta \rightarrow 1$	ρ	$\theta \rightarrow 1$
Volmer	$\text{Pd} + \text{Cl}^- + e^- \longrightarrow \text{PdCl}_{\text{ad}}$	$2RT/F$	-	1	1	1
Tafel	$2\text{PdCl}_{\text{ad}} \longrightarrow 2\text{Pd} + \text{Cl}_2$	$RT/2F$	∞	2	0	0
Volmer	$\text{Pd} + \text{Cl}^- + e^- \longrightarrow \text{PdCl}_{\text{ad}}$	$2RT/F$	$2RT/3F$	1	2	2
Heyrovsky	$\text{PdCl}_{\text{ad}} + \text{Cl}^- + e^- \longrightarrow \text{Pd} + \text{Cl}_2$	$2RT/3F$	$2RT/F$	2	1	1

Tabla 2.6 Parámetros cinéticos para la evolución cloro en condiciones de Temkin.

Mecanismos	Etapa determinante	b	ρ
Volmer	$\text{Pd} + \text{Cl}^- + e^- \longrightarrow \text{PdCl}_{\text{ad}}$	$2RT/F$	1
Tafel	$2\text{PdCl}_{\text{ad}} \longrightarrow 2\text{Pd} + \text{Cl}_2$	RT/F	1
Volmer	$\text{Pd} + \text{Cl}^- + e^- \longrightarrow \text{PdCl}_{\text{ad}}$	$2RT/F$	1
Heyrovsky	$\text{PdCl}_{\text{ad}} + \text{Cl}^- + e^- \longrightarrow \text{Pd} + \text{Cl}_2$	RT/F	$3/2$

CAPITULO III
PARTE EXPERIMENTAL

3.0 INTRODUCCION

En éste capítulo se comentará sobre el equipo, los materiales, los procedimientos y técnicas electroquímicas empleadas en el estudio que comprende las siguientes dos secciones:

- a) Electrodisolución de paladio.
 - a.1) Efecto del ión cloruro a pH constante.
 - a.2) Efecto del protón, a concentración de cloruros constante.
- b) Evolución de cloro sobre paladio, a pH constante.

Para todas las experiencias se mantuvieron constantes la temperatura a 25°C, y la fuerza iónica igual a la unidad.

Se emplearon técnicas potencioestáticas, propiamente dichas, simulando velocidades de barrido lentas, para lograr una situación de cuasi-equilibrio en la zona de alto campo, para que permita aplicar la extrapolación de Tafel, a los resultados experimentales indicando que se tiene un sistema gobernado por activación; y con base al modelo teórico, para proponer un mecanismo de reacción de los sistemas estudiados, a partir de dos parámetros cinéticos experimen-

tales: pendiente de Tafel y orden de reacción respecto a la especie en estudio (Cl^-).

3.1 SELECCION DE VARIABLES

Las variables involucradas en el sistema para la aplicación de una técnica potencioestática pueden ser: temperatura; fuerza iónica (i); pH; concentración de las especies electroactivas; condiciones hidrodinámicas; velocidad de barrido de potencial; área, que determina la densidad de corriente, y acabado superficial de electrodo de trabajo. Estos son algunos de los parámetros que se pueden controlar a voluntad y/o según las necesidades de la investigación.

Para todas las experiencias del trabajo se fijaron como parámetros constantes:

- fuerza iónica igual a la unidad ($I=1$)
- temperatura igual a 25°C
- área del electrodo de trabajo igual a 1 cm^2
- acabado superficial del electrodo de trabajo
- variación de potencial, equivalente a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s
- pH, excepto en la sección del efecto de ión H^+ para la electrodisolución de paladio.
- condiciones hidrodinámicas, dadas con agitación magnética

Como parámetros independientes:

- Concentración de cloruro y del protón, en un intervalo representativo

- potencial aplicado mediante el potenciostato, al electrodo de trabajo.

Como parámetro dependiente:

- La respuesta de intensidad o densidad de corriente del sistema, con los cuales se obtiene la curva de polarización.

3.2 SOLUCIONES

Las concentraciones de las soluciones para el estudio del efecto del ión cloruro sobre la electrodisolución de paladio y evolución de cloro sobre el paladio, son las mismas y se presentan en la tabla (3.1); para el efecto del protón, sobre la electrodisolución de paladio en la tabla (3.2). También se presenta la concentración del electrólito soporte, sulfato de sodio (Na_2SO_4), para ajustar la fuerza iónica.

Los electrólitos se prepararon con reactivos calidad R.A. y agua bidestilada. Para mantener una variación mínima en las concentraciones del electrólito se prepararon tres soluciones base de las siguientes concentraciones:

$[\text{NaCl}] = 1 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 4 \text{ M}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$,

de estas soluciones se tomaron las alícuotas necesarias para preparar los electrólitos de concentración deseada según las tablas (3.1) y (3.2).

Tabla 3.1 Concentración de las soluciones, para la electrodisolución de Paladio, efecto de los cloruros.

DISOLUCION	$[\text{Cl}^-]$ Moles/l	$[\text{H}^+]$ Moles/l	$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ Moles/l(I=1)
D ₁	0.5	0.4	-
D ₂	0.3	0.4	0.08
D ₃	0.1	0.4	0.16
D ₄	0.05	0.4	0.18
D ₅	0.01	0.4	0.19

Tabla 3.2 Concentración de las soluciones para la electrodisolución de Paladio efecto del pH.

DISOLUCION	$[\text{H}^+]$ Moles/l	$[\text{Cr}]$ Moles/l	$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ Moles/l.(I=1)
D _A	0.05	0.1	0.275
D _B	0.1	0.1	0.25
D _C =D ₃	0.4	0.1	0.1

3.3 EQUIPO, MATERIAL Y MONTAJE

3.3.1 Electrodo

El montaje potencioestático utilizado, contempla el uso de tres electrodos que son:

- electrodo de referencia (ER), que es el de calomelanos saturado (ECS). Todos los potenciales del trabajo están referidos a él, a menos que se indique lo contrario.
- electrodo auxiliar o contraelectrodo (EA), que es de grafito con gran área, de calidad espectroscópica.
- electrodo de trabajo que es paladio de 99.99% de pureza, montado en una resina como indica la figura (3.1), dejando expuesta un área de 1 cm^2 . Su acabado superficial se preparaba antes de cada experiencia, consistiendo en pulir a espejo con alúmina 9.5μ , enjuague con agua bidestilada y desengrase con acetona.

3.3.2 CELDA ELECTROLITICA

La celda electrolytica para montaje con tres electrodos consiste en un matraz de cinco orificios, con capacidad de 1 litro para el cual se emplearon dos contraelectrodos de grafito, con el fin de mantener simétricas las líneas de distribución de corriente y el gradiente de potencial; en otro orificio entra un burbujeador de punta porosa, donde se alimentó nitrógeno, para deoxygenar la solución; el electrodo de referencia se introduce con una extensión, donde en un

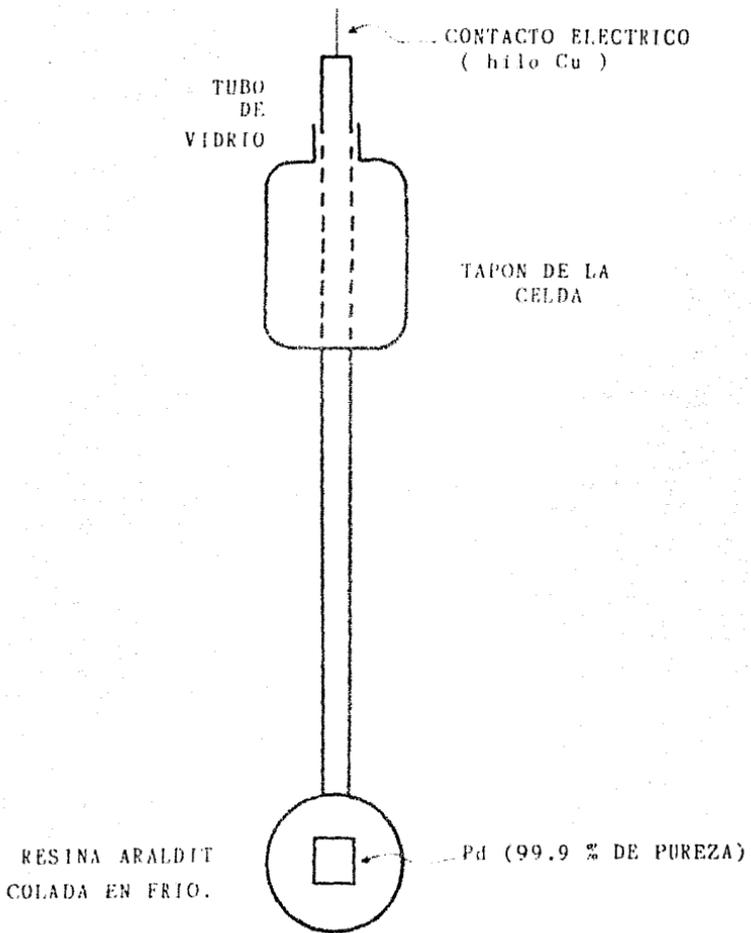


Figura 3.1 Electrodo de trabajo.

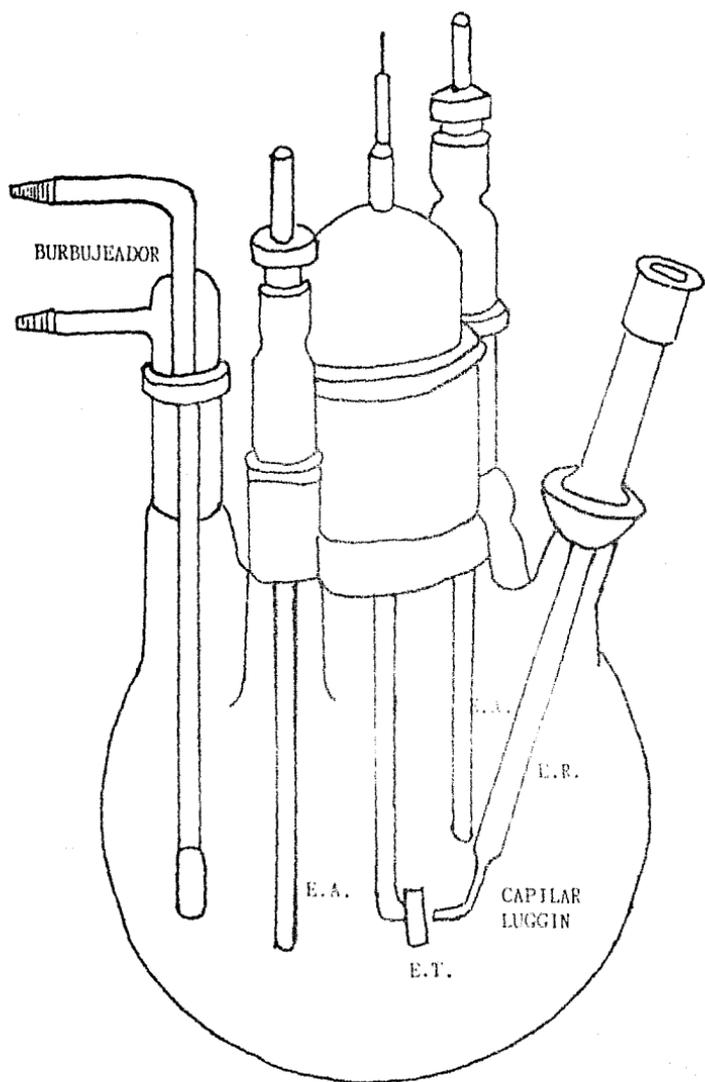


Figura 3.2 Celda electrolítica.

extremo se coloca un capilar de Luggin; la extensión tiene dos funciones una la de puente salino, generalmente se llena del mismo electrólito que se está estudiando, la otra es la de soportar el capilar de Luggin que evita y/o disminuye la caída de potencial óhmico entre el electrodo de trabajo y el de referencia, debido a la resistencia del electrólito; y por el orificio central entra el electrodo de trabajo (figura 3.2).

3.3.3 POTENCIOSTATO

El potencióstato es un dispositivo electrónico que permite controlar el potencial aplicado al electrodo de trabajo respecto al potencial de electrodo de referencia. Consiste de una fuente de potencial; un milivoltímetro; un amplificador operacional, conectado de manera tal que la salida de corriente depende de la diferencia de potencial entre sus dos entradas. Las entradas del amplificador están conectadas, una al electrodo de referencia y otra a la fuente programable de potencial. A la diferencia entre el electrodo de trabajo y el de referencia se le llamará V , y entre el electrodo de referencia y la fuente de potencial V^* . La salida del amplificador operacional entrega una corriente I que circula entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo. El valor de I dependerá de la diferencia $(V^* - V)$ de tal manera que siempre valga cero (este valor lo ajusta automáticamente el potencióstato, figura 3.3), para así mantener la diferencia de potencial deseada entre el electrodo de trabajo y el de referencia, de aquí que cuando tenemos un

montaje potencioestático de tres electrodos, entre el electrodo de trabajo y el de referencia, no circula ninguna corriente, lo cual nos permite estudiar el efecto de la variación de potencial en el electrodo de trabajo sin tener interferencia en su potencial, debido a la corriente circulante en el sistema, ya que ésta circula entre los electrodos de trabajo y el auxiliar. Por tanto la corriente se lee en serie y el potencial en paralelo.

En la figura (3.4), se presenta un montaje potencioestático de tres electrodos; A, C, T, son los bornes de la figura (3.3), nótese que el voltímetro está conectado en paralelo.

El potencioestato usado fue un Potencioestato/Galvanostato VIMAR PG-2EV, con un voltaje de salida igual a 3.0 V y 1 A de corriente de salida.

Caba señalar que el potencioestato admite, la entrada de una señal externa, permitiendo variar automáticamente el potencial de diferentes formas, señal cuadrada, triangular, etc.

3.3.4 PRESENTACION GENERAL DEL MONTAJE

El equipo utilizado para realizar el trabajo experimental, está representado en la figura (3.5), mediante un diagrama de bloques para dar una idea general del arreglo empleado durante el desarrollo del trabajo de laboratorio, indicando las conexiones entre los diferentes equipos.

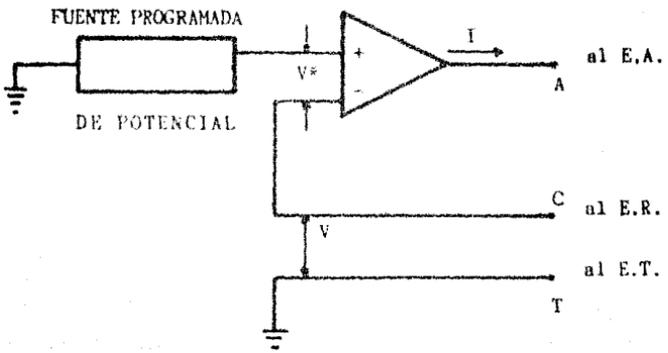


Figura 3.3 Diagrama esquemático de un potenciostato.

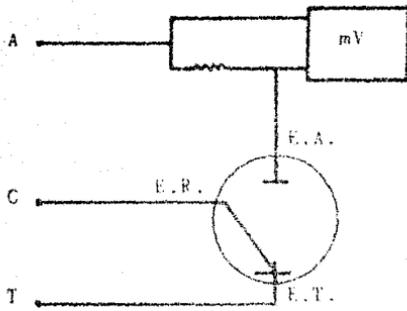


Figura 3.4 Diagrama que muestra la conexión entre el potenciostato y la celda de corrosión.

- 1.- Potenciostato/Galvanostato VIM AR-2EV.
- 2.- Generador de Señales, Chemicals Electronics.
- 3.- Graficador Lineal X-Y, FAR-RE0074.
- 4.- Agitador Magnético.
- 5.- Celda Electrolytica.
- 6.- Electrodo de Referencia (FCS) capilar de Luggin
- 7.- Electrodo Auxiliar (grafito).
- 8.- Electrodo de Trabajo (Pd).
- 9.- Voltímetro.
- 10.- Burbujeador.

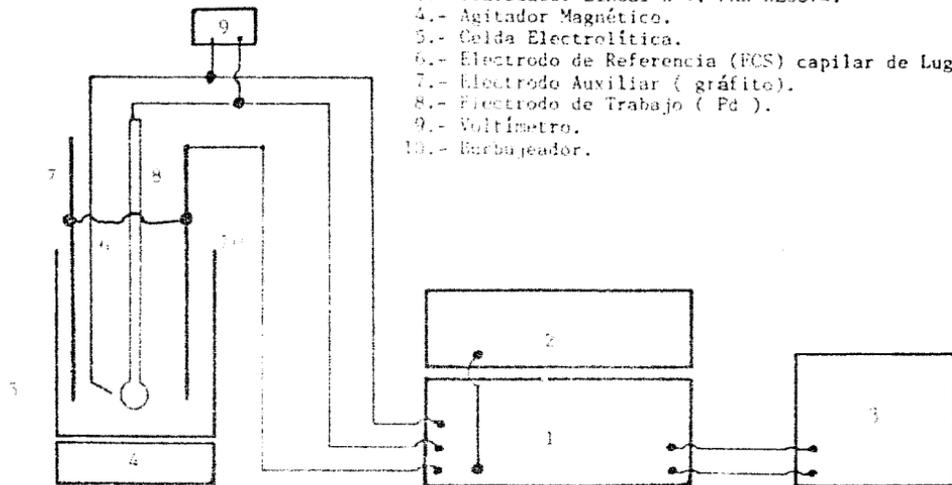


Figura 3.5 Diagrama de bloques, del montaje general.

3.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La obtención de resultados en el laboratorio tuvo la siguiente secuencia:

1. Determinación de la velocidad de barrido y de agitación magnética.
2. Obtención de un voltamperograma cíclico para paladio en H_2SO_4 , antes de cada experiencia.
3. Obtención de resultados para la electrodisolución de paladio para los dos casos; efecto de los cloruros y del protón.
4. Obtención de resultados para evolución de cloro.

A continuación se detalla cada punto.

3.4.1. DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE BARRIDO Y AGITACION MAGNETICA

El paladio en disoluciones ácidas de iones cloruro, no se comporta como un metal noble, es decir se corroe o electrodisuelve comportándose como un sistema activo-pasivo (5). Es bien sabido que en este tipo de sistemas puede haber problemas de transporte de materia (difusionales), entre el seno del electrolito y la interfase electródica metal-disolución, cuando el potencial está próximo a la zona de transición activo-pasivo. De aquí la importancia de controlar la velocidad de agitación, para evitar y/o disminuir en lo posible los problemas difusionales. Se deben obtener resultados experimentales con un control cinético correspondiente a activación pura, para aplicar el modelo teórico propuesto en la sección de bases teóricas.

Se tomaron diferentes velocidades de barrido para una solución de concentración conocida, hasta que no hubo efecto de la velocidad de barrido en la respuesta de corriente.

La variación de potencial se realizó manualmente, haciendo un incremento de potencial y después se tomó la lectura de corriente (i), en condiciones pseudo-estacionarias para la obtención de curvas de polarización potencioestáticas. Se trató de simular velocidades de barrido lentas con el objeto de obtener valores de cuasi-equilibrio (6).

En lo referente a la agitación magnética, como no se tuvo el equipo adecuado para controlar la hidrodinámica del sistema de una manera objetiva, por ejemplo un electrodo de disco rotatorio, se controló de una manera "sui generis", con agitación magnética. El control de esta manera es subjetivo, por tanto se trató de mantener igual durante todas las experiencias controlando el volumen del electrolito, tamaño de la barra magnética y el control de velocidad de agitación.

La técnica fue la siguiente:

- preparación del electrodo como se indicó en 3.3.1.
- trazado del voltamperograma de paladio en H_2SO_4 , según 3.4.2.
- enjuague del electrodo de trabajo y cambio de electrolito.
- lectura del potencial de reposo o de corrosión después de quince minutos de haber introducido

el electrodo.

- obtención de la curva intensidad-potencial a diferentes velocidades, a partir de resultados experimentales de potencial y densidad de corriente graficados en papel semilogarítmico.

Para determinar la velocidad de agitación se tomó una disolución y se probaron diferentes velocidades de agitación siguiendo la secuencia anterior.

3.4.2 VOLTAMPEROGRAMA DE PALADIO EN H_2SO_4 1M

Esta experiencia tuvo por objeto determinar el estado superficial del electrodo de trabajo de una manera aproximada, en base al análisis del pico de desorción del oxígeno quimisorbido en el proceso anódico. La cantidad de electricidad involucrada en dicho proceso de desorción da una idea del factor de rugosidad y permite mayor reproducibilidad.

La técnica fue la siguiente:

- preparación del electrodo según se indica en 3.3.1
- burbujeo del electrólito con nitrógeno durante cinco minutos.
- lectura de potencial de corrosión después de quince minutos, con agitación del electrólito.
- inicio de la curva intensidad-potencial potenciodinámica a una velocidad de barrido de 25 mV/s, entre 0.0 y 1.5 V.

- obtención del voltamperograma en el registrador x-y.

3.4.3 ELECTRODISOLUCION DE PALADIO Y EVOLUCION DE CLORO

La obtención de estas curvas es la esencia del trabajo. Como en ambas partes se desea obtener curvas de polarización, E vs log j, se utilizó la misma técnica potencioestática. Sólo difieren en la concentración de los electrolitos y el potencial de inicio, teniendo la siguiente secuencia:

- Preparación del electrodo de trabajo (3.3.1).
- Trazado del voltamperograma de paladio en H_2SO_4 , antes de cada experiencia (3.4.2).
- Burbujeo del electrolito con nitrógeno, durante 5 minutos.
- Lectura del potencial de reposo después de 15 minutos, con agitación del electrolito.
- obtención de la curva de polarización potencioestática a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s (cambios de potencial manuales a razón de 15 mV por 2.5 minutos) ,en papel semilogarítmico a partir de datos de potencial en mV y de densidad de corriente en mA/cm².

CAPITULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.0 INTRODUCCION

Se muestran los ~~resultados~~ obtenidos durante las experiencias realizadas en el laboratorio de acuerdo a la técnicas y procedimientos mencionados en el capítulo anterior.

4.1 DETERMINACION DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

Para obtener la velocidad de barrido y de agitación magnética adecuadas se tomó como referencia la disolución D_2 , probando las siguientes velocidades de barrido : 30mv/m, 15mv/m, 10mv/m, 6mv/m; las dos primeras se realizaron a velocidad de agitación magnética baja, y las siguientes a agitación máxima; las curvas obtenidas se muestran en la figura 4.1 .

(Nota : en el apéndice se encuentra un complemento a esta sección , mostrando el método termocinético de Gorbachev .)

4.2 VOLTAMPEROGRAMA DE Pd EN H_2SO_4 .

Se muestra un solo voltamperograma en la figura 4.2 como representativo de los obtenidos experimentalmente. Se obtuvo un área promedio de 0.94 cm^2 para el pico de desorción de oxígeno, para todos los casos.

4.3 ELECTRODISOLUCION DE PALADIO

Las curvas de polarización para la disolución anódica del Paladio se muestran en la figura 4.3 y 4.4, para el estudio del efecto de los cloruros y el protón respectivamente. El cálculo del orden de reacción para ambas especies se realiza a partir de las dos gráficas anteriores, y se presenta en las figuras 4.5 y 4.6.

La figura 4.7 muestra la obtención del número estequiométrico (v_{Cl^-}), a partir de la variación del potencial de corrosión contra el logaritmo de la concentración de cloruros.

4.4 EVOLUCION DE CLORO

La evolución de cloro sobre Paladio se presenta en la figura 4.8, mediante una curva de polarización y a partir de ésta se obtienen los datos para obtener el orden de reacción respecto a cloruros, graficado en la figura 4.9.

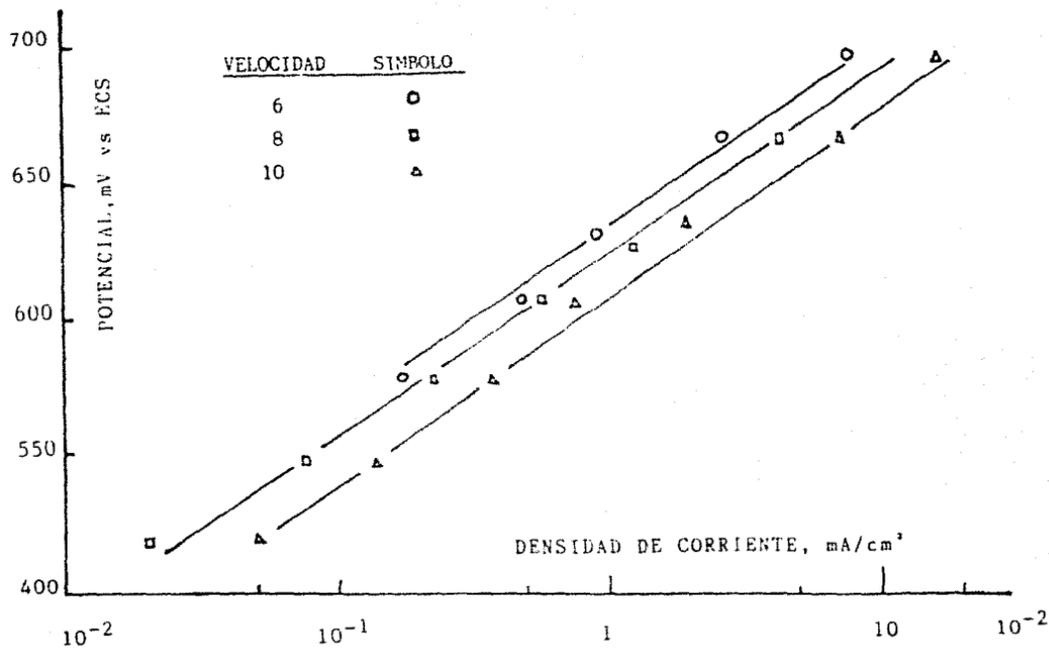


Figura 4.1 Curva de polarización para determinar las experimentales de velocidad de agitación magnética.

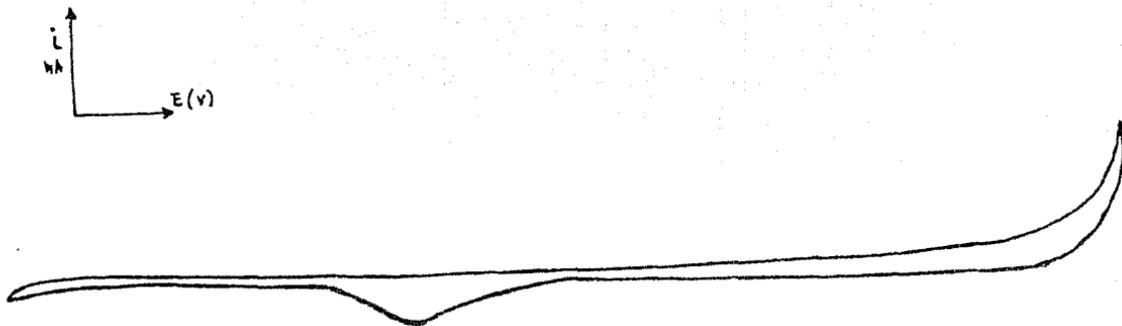


Figura 4.2 Voltamperograma característico de Pd en ácido sulfúrico 1 M , a una velocidad de barrido de 1.5 V/ min.

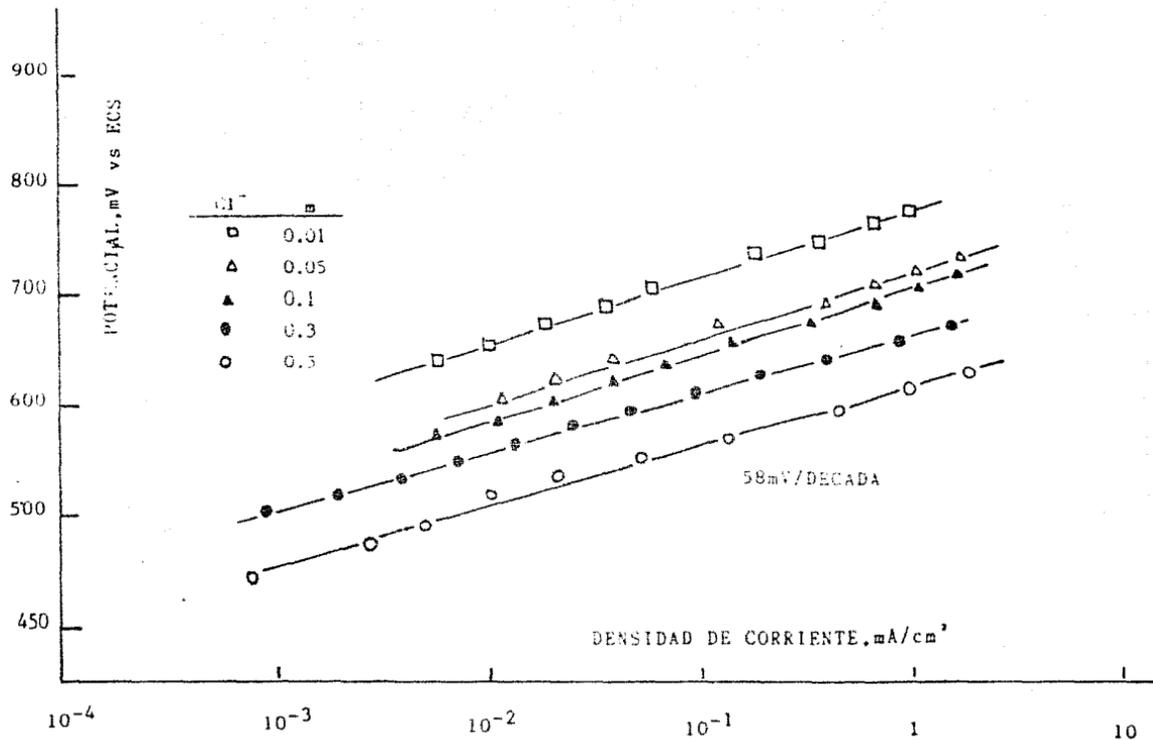


Figura 4.3 Curva de polarización para la disolución de Pd en la región de Tafel, efecto de los cloruros.

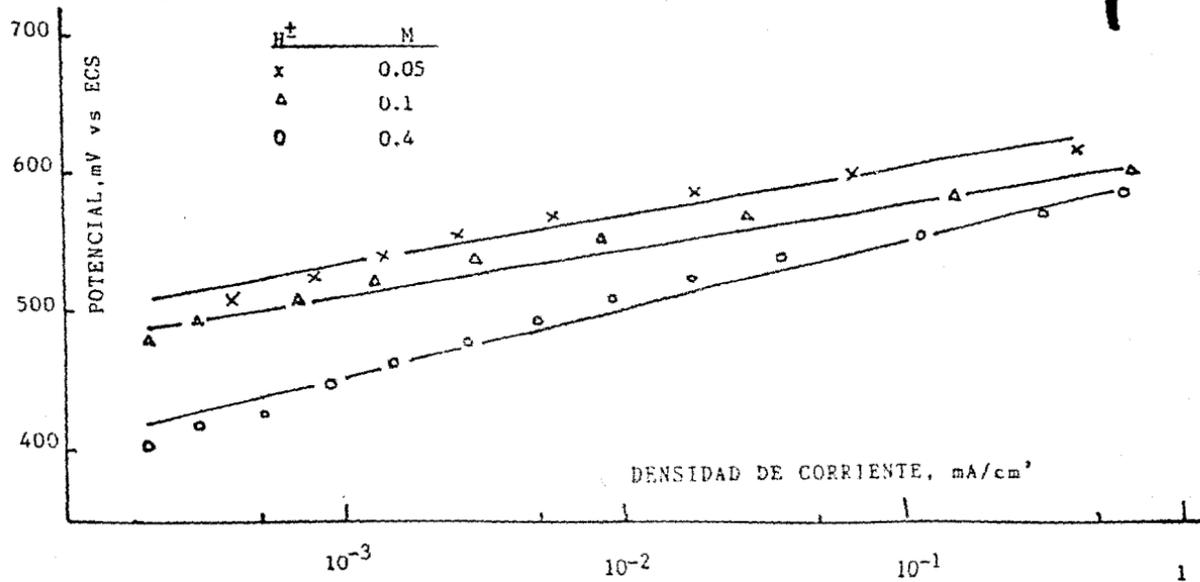


Figura 4.4 Curva de polarización para la disolución del Pd en la región de Tafel, efecto del pH.

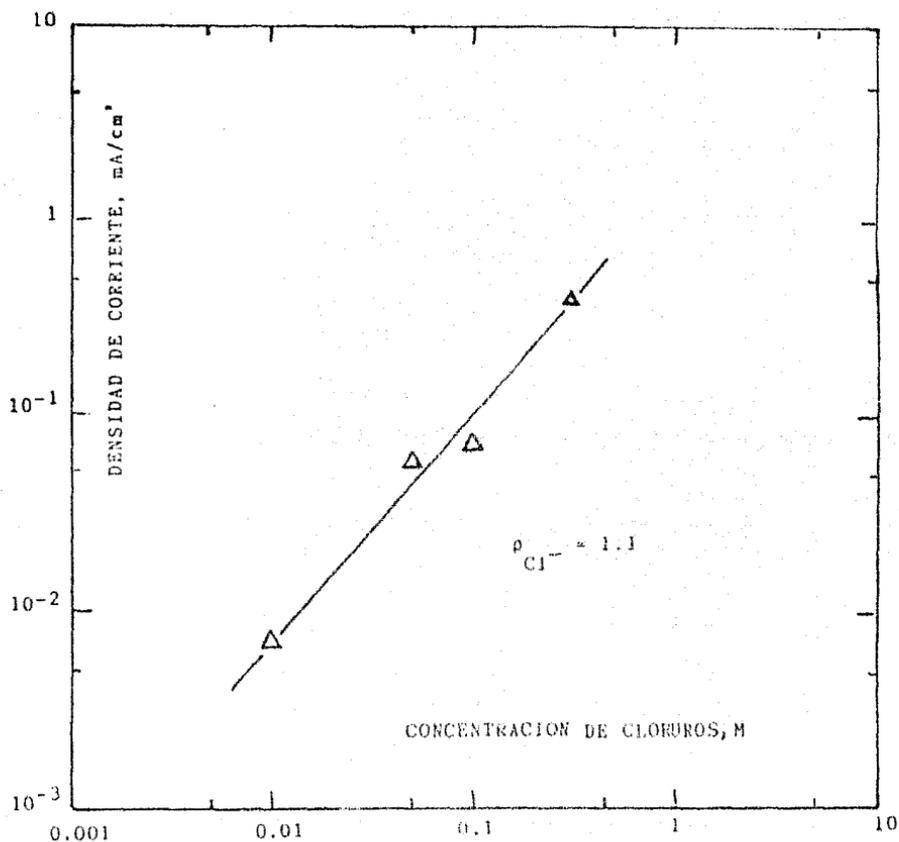


Figura 4.5 Obtención del orden de reacción respecto a los cloruros para la disolución anódica del Pd.

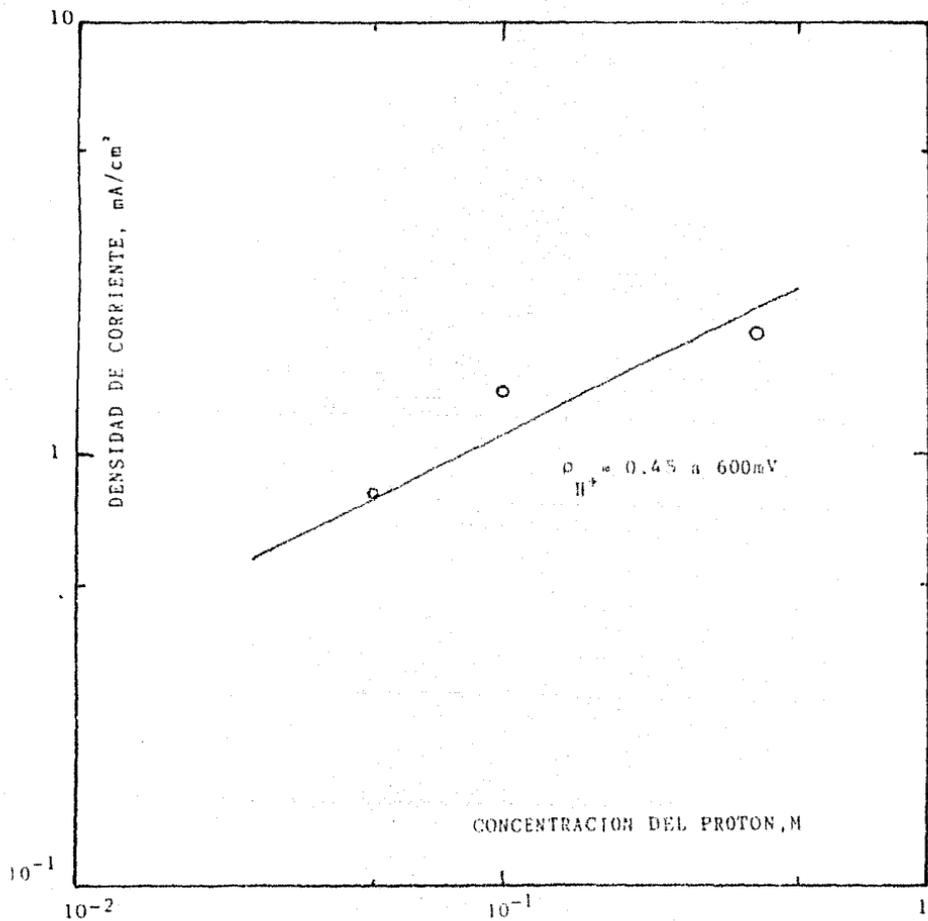


Figura 4.6 Gráfica de $\log j$ vs $\log[H^+]$, para determinar el orden de reacción, respecto al protón a 600 mV.

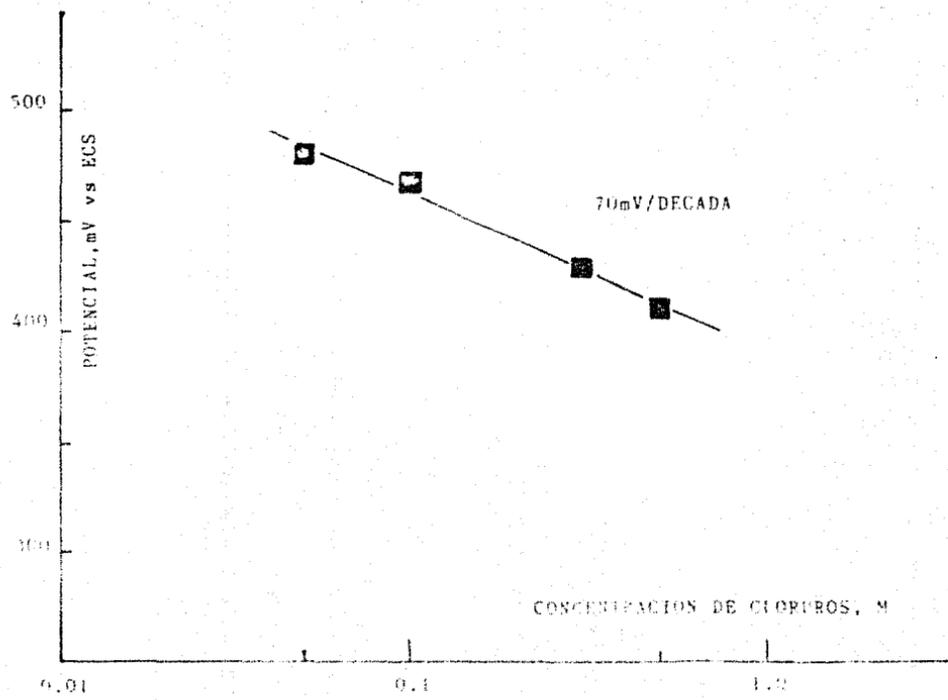


Figura 4.7 Gráfico de E_{pot} vs $\log[Cl^-]$, para la obtención del número estequiométrico.

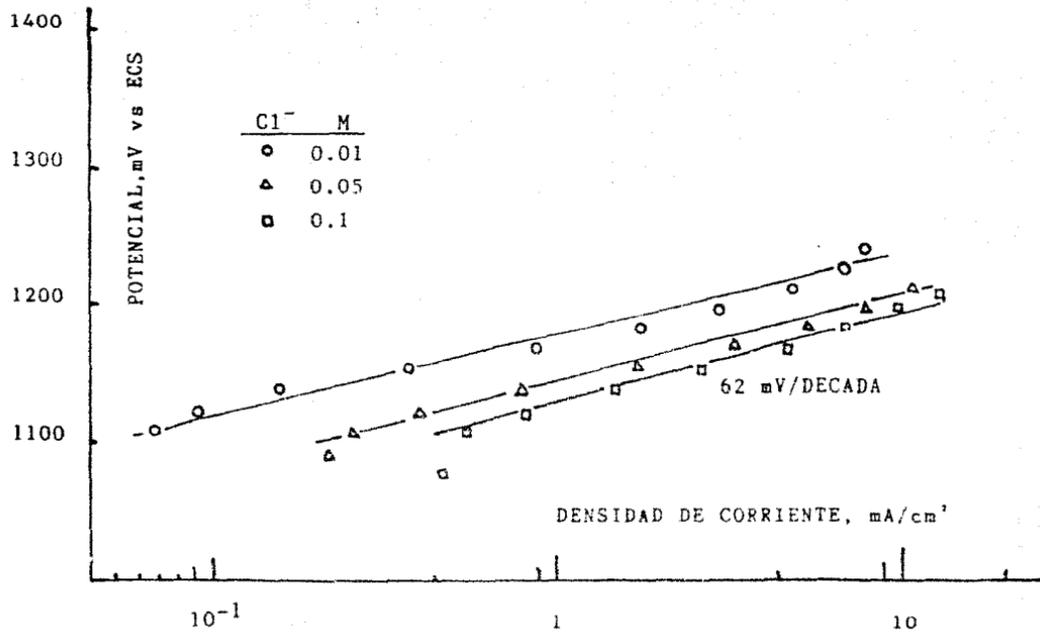


Figura 4.8 Curva de polarización

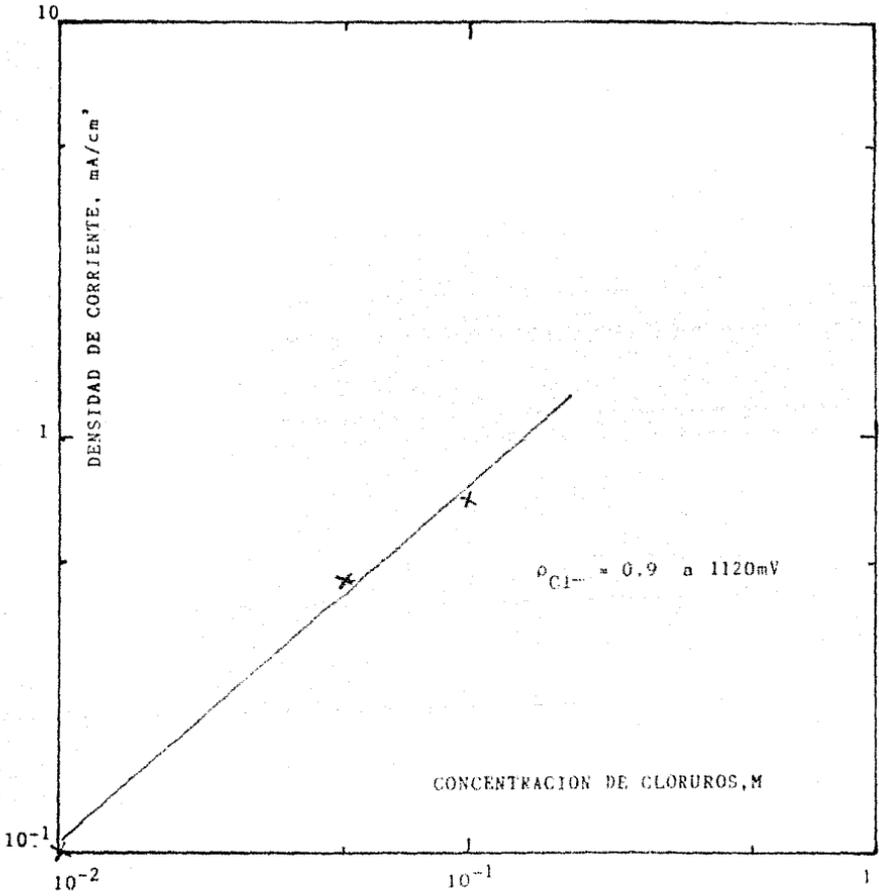


Figura 4.9 Gráfica para la determinación del orden de reacción respecto a los cloruros para el desprendimiento de Cl₂, a 1120 mV.

CAPITULO V

DISCUSION DE RESULTADOS

5.1 ELECTRODISOLUCION DE PALADIO

En la zona de potenciales estudiada, la electrodisolución del Pd en soluciones de ácido sulfúrico de diferente concentración de cloruros no parece estar influenciada por los efectos del transporte de masa. En efecto, en la figura A.1 del apéndice se presenta la variación del $\log j$ vs $1/T$ y como se puede comprobar, las rectas obtenidas a diferentes valores de potencial indican claramente que son dependientes del mismo, lo cual en términos del método termocinético propuesto por Gorbachev (7) indicaría un control cinético activacional para el proceso, en la zona estudiada.

Los parámetros cinéticos experimentales, obtenidos de las curvas de polarización reportados en el capítulo anterior, para la electrodisolución de paladio son:

Pendiente de Tafel anódica de la figura (4.3), para diferentes concentraciones del ión cloruro, aproximadamente de 58 mV/década.

El orden de reacción respecto a los cloruros, obtenido de la región de Tafel de las curvas de polarización de la figura (4.5), tenemos:

$$\rho_{Cl^-} = (\log j / \log [Cl^-])_{pH, E} = 1.1$$

El número estequiométrico puede ser calculado a partir de la variación del potencial de corrosión del paladio respecto a la variación del logaritmo de la concentración de los cloruros; viene representado por la pendiente de la figura 4.7, cuyo valor experimental es de 70mV/década. Conociendo el valor de la pendiente del gráfico E_{corr} vs $\log [\text{Cl}^-]$, podemos calcular el número estequiométrico mediante la relación siguiente:

(i)

$$\partial E_{\text{corr}} / \partial \log [\text{Cl}^-] = 2.3RT v_{\text{Cl}^-} / nF = 70\text{mV/década.}$$

Como el número de electrones intercambiados es dos ($n=2$), sustituyendo en la ecuación (i) y despejando se obtiene el número estequiométrico experimental igual a dos. La reacción global propuesta para este intervalo de concentraciones es:

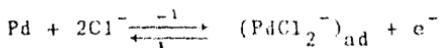


La ecuación cinética consistente con los resultados experimentales es:

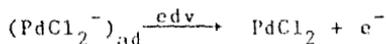
$$j_a = k_a [\text{Cl}^-]^{1.1} \exp (FE/RT)$$

El siguiente mecanismo se propone para la electrodisolución de paladio en medio cloruros

(ii)



(iii)



En el cual se considera a la reacción (iii) como la etapa determinante de velocidad (edv). La reacción (ii), que está en cuasi-equilibrio, es la reacción de descarga del ión Cl^- ,

con la formación simultánea de grupos de cloruros quimisorbidos en la superficie $(\text{Pd}\dots\text{Cl}_2^-)_{\text{ads}}$.

La velocidad de disolución está dada por la reacción (iii). Así para un potencial dado deberá ser proporcional a la concentración de cloruros en la superficie. El producto de la reacción PdCl_2 , se disuelve en exceso de cloruros dando un complejo bien definido $[\text{PdCl}_4]^{2-}$; este complejo es aproximadamente diez veces más estable que $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (8).

La formación y presencia del complejo $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, ha sido demostrada (8), por análisis de espectroscopía de absorción UV. de la solución, lo cual está en concordancia con el diagrama E-pCl, mostrado en la figura (2.3), que postula la estabilidad termodinámica de dicha especie.

El mecanismo propuesto presenta una especie intermedia adsorbida, $(\text{PdCl}_2^-)_{\text{ads}}$, la cual afecta el valor de los parámetros cinéticos.

Si el intermedio adsorbido sigue un comportamiento de adsorción de Temkin ($0.2 < \theta < 0.8$), la reacción (ii) está en un estado de cuasi-equilibrio por lo que :

$$v_1 = v_{-1}$$

Donde: (iv)

$$v_1 = k_1 [\text{Cl}^-]^{\alpha} (1 - \theta) \exp(\alpha g \theta) \exp(\beta FE/RT)$$

(v)

$$v_{-1} = k_{-1} \theta \exp[-(1 - \alpha) g \theta] \exp[-(1 - \beta) FE/RT]$$

Igualando las dos últimas expresiones y despejando:

(vi)

$$\theta / (1 - \theta) = K_1 [Cl^-]^2 \exp(-g \theta) \exp(FE/RT)$$

Donde $K_1 = k_1/k_{-1}$, g es la variación en la energía libre de adsorción en función del recubrimiento, dado por:

$$g = \Delta G_{ads}^\circ / \partial \theta$$

Para valores intermedios de θ , y usando la aproximación de Temkin

(vii)

$$\exp(g \theta) = k_1 [Cl^-]^2 \exp(FE/RT)$$

Como la ecuación (iii) es la etapa determinante, fija la velocidad:

(viii)

$$j_2 = k_2 \theta \exp(\alpha g \theta) \exp(\beta FE/RT)$$

Sustituyendo en la ecuación de velocidad el valor de la isoterma de Temkin se obtiene:

(ix)

$$j_2 = k_a [Cl^-]^{1/2} \exp[(\alpha + \beta) FE/RT]$$

Con $k_a = (k_2 K_1)$.

Considerando los coeficientes α y β iguales a 1/2 se tiene:

(x)

$$j_a = k_a [Cl^-] \exp(FE/RT)$$

Que es la ecuación cinética teórica para el mecanismo propuesto bajo condiciones de Temkin, a partir de la cual se pueden obtener los parámetros cinéticos:

(xi)

Pendiente de Tafel:

$$b = \partial \log E / (\partial \log j) = 2.3RT/F = 60mV/década$$

Orden de reacción:

$$\rho_{\text{Cl}^-} = \left(\frac{\partial \log j_a^+}{\partial \log [\text{Cl}^-]} \right)_{\text{pH}, E} = 1$$

Los cuales son consistentes con los valores obtenidos experimentalmente, indicando que el mecanismo propuesto, es factible para explicar el proceso de la electrodisolución de paladio en medio cloruros.

La expresión teórica del coeficiente de transferencia, facilita la verificación de los pasos propuestos para los resultados experimentales:

(xii)

$$\alpha = \left(\frac{\gamma}{v} \right) + \beta r = 1$$

Donde γ es el número de pasos previos a la edv, r es le número de electrones transferidos en ese paso y β el coeficiente o factor de simetría.

Por tanto el mecanismo propuesto predice valores de 60 mV/década y 1 para la pendiente de Tafel anódica y el orden de reacción respecto a cloruros, respectivamente. Estos valores de los parámetros calculados están en buen acuerdo con los resultados experimentales, pudiéndose concluir que la participación de los iones cloruro en la disolución de paladio es independiente del tipo de anión los SO_4^{2-} en este estudio y de los ClO_4^{2-} (10); para ambos casos los cloruros tienen un efecto acelerador.

Podemos mencionar que el orden de reacción respecto a cloruros en soluciones de percloratos y de sulfatos es específico para cada sistema. Esta diferencia en sus respectivos órdenes de reacción, 1 para sulfatos y 2 para percloratos podría ser interpretada en términos de una adsorción com-

petitiva entre los iones cloruros y sulfatos sobre la superficie del paladio. Este efecto vendría confirmado por la diferencia en las pendientes de Tafel, ya que se observa un efecto despolarizante en el sistema $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$, 58 mv/década vs. 110 mv/década del sistema $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$, el cual puede ser atribuido al desplazamiento de los iones cloruro por los sulfatos.

La adsorción competitiva de los iones sulfato y cloruro en el caso del hierro fue estudiada por Hackerman y Stephens (11) usando técnicas de radio trazadores. Sus resultados indican que pequeñas cantidades de iones cloruro en una solución de sulfatos aumenta la adsorción de sulfatos. Por otro lado, grandes concentraciones de ión cloruro disminuyen la adsorción de sulfatos.

Como fue descrito anteriormente, es evidente que el efecto de los iones cloruro en la disolución de paladio produce un fenómeno complejo, por la presencia del ión sulfato en la solución.

Aunque el ión sulfato no participa directamente en el mecanismo de disolución, su efecto en la adsorción de iones cloruro debe ser considerado; así es difícil interpretar los resultados obtenidos para el sistema $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$, por la participación indirecta del ión sulfato.

5.2 EVOLUCION DE CLORO SOBRE PALADIO

Los resultados experimentales obtenidos para la evolución de cloro sobre paladio son los siguientes :

Pendiente de Tafel anódica obtenida de la curva de

polarización E vs log j, gráfica 4.8, igual a :

$$b_a = 62 \text{ mV/década}$$

Orden de reacción respecto a cloruros calculado a partir de datos de la curva de polarización (gráfica 4.8), en la gráfica 4.9, con valor de:

$$\rho_{\text{Cl}^-} = 0.9$$

Considerando la siguiente reacción global:



se propone la siguiente ecuación cinética, con base en los resultados experimentales:

$$j_a = k_a [\text{Cl}^-]^{0.9} \exp(\text{FE}/\text{RT})$$

Con los parámetros cinéticos experimentales, pendiente de Tafel y orden de reacción, se está en condiciones de proponer un mecanismo para la reacción, comparando dichos resultados con los de la tabla 2.5 y 2.6 del capítulo 2. Se encuentra que el mecanismo teórico que presenta los mismos valores en sus parámetros es el de Volmer-Tafel bajo condiciones de Temkin cuando la etapa de Tafel es la edv:



Cuyos parámetros cinéticos son: $b = -\text{RT}/F$ y $\rho_{\text{Cl}^-} = 1$ lo cual permite proponer la siguiente ecuación cinética teórica:

$$j_a = k_a [\text{Cl}^-] \exp(\text{FE}/\text{RT})$$

Que está en concordancia con la obtenida a partir de datos experimentales.

La reacción de desprendimiento de cloro ha sido muy estudiada. Tan solo la enciclopedia de electroquímica de Bard

(12), reporta en su bibliografía 161 publicaciones, debido al gran interés industrial por la producción de cloro. Es bien sabido que el paladio no es el mejor metal para desprender cloro, precisamente por su baja resistencia a la corrosión en medios clorurados. Sin embargo, por el potencial a que tiene lugar la reacción de formación del Cl_2 , el Pd se encuentra oxidado, posiblemente formando una mezcla de PdO y PdO_2 (vease el diagrama E-pH Figura 2.2.). Entonces pudiera ser un material potencialmente de interés en su forma oxidada, como recubrimiento de un sustrato con alta resistencia a la corrosión en estos medios, por ejemplo como el titanio.

En el presente trabajo se ha determinado el mecanismo y la cinética de la formación del Cl_2 , únicamente como complemento a la determinación del mecanismo de la disolución anódica del Pd dejándose para posteriores investigaciones su posible estudio como electrocatalizador en la reacción del Cl_2 .

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

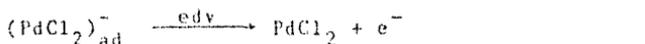
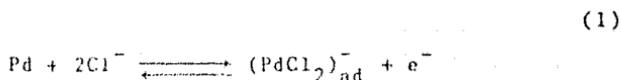
6.1 PARA LA ELECTRODISOLUCIÓN DE PALADIO

De los resultados obtenidos, se puede concluir que:

1. En ausencia de oxígeno, la pendiente de Tafel y el orden de reacción obtenidos experimentalmente para la reacción anódica, permiten proponer la siguiente ecuación cinética experimental:

$$j_a = k_a [\text{Cl}^-]^{1.1} \exp(\text{FE}/\text{RT})$$

2.- El posible mecanismo es:



Donde la etapa determinante de velocidad es el paso 2, el cual permite proponer la siguiente ecuación cinética teórica, bajo condiciones de adsorción de Temkin:

$$j_a = k_a [\text{Cl}^-] \exp(\text{FE}/\text{RT})$$

La cual concuerda con los resultados experimentales.

3.- La reacción global para la disolución de paladio es:



donde PdCl_2 se disuelve, para dar como producto final $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.

4.- En la zona de potenciales estudiados, el control cinético es de naturaleza activacional exclusivamente.

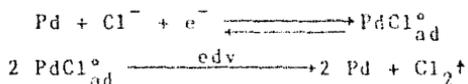
6.2 PARA EVOLUCION DE CLORO SOBRE PALADIO

De los resultados obtenidos se puede concluir que:

1.- En ausencia de oxígeno, la pendiente de Tafel y el orden de reacción obtenidos experimentalmente de la reacción anódica, permiten escribir la siguiente ecuación cinética:

$$j_a = k_a [Cl^-]^{0.9} \exp(FE/RT)$$

2.- El mecanismo probable es del tipo Volmer-Tafel bajo condiciones de adsorción de Temkin cuando la etapa de Tafel es la edv.

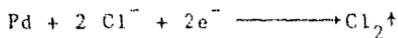


Sus parámetros cinéticos son: $b = 2.3RT/F$ y $\rho_{Cl^-} = 1$

Cuya ecuación cinética teórica bajo condiciones de Temkin es:

$$j_a = k_a [Cl^-] \exp(FE/RT)$$

3.- La reacción global propuesta es:



BIBLIOGRAFIA

- 1.- Pourbaix, M.; "Atlas d'Equilibres Electrochimicas á 25°C"; Gauthier Villars. París 1963.
- 2.- Bard; "Enciclopedia of Electrochemistry of the Elements" Palladium, Cap VI-7, Vol. XI, 1976.
- 3.- Costa José M.; "Fundamentos de Electrónica"; Alhambra. España, 1981.
- 4.- Bockris, J. O'M y Reddy, A. "Electroquímica Moderna"; Vol. 2 Reverté. España, 1980.
- 5.- Domenech, F., J. Genescá y F. Victori; "Influencia de los Iones Cloruro en el Comportamiento Anódico del Paladio para Valores de pH Medianamente Acidos"; Revista Metal, CENIM, Vol 14, Núm. 9. 321.(1978).
- 6.- Victori, L. "Técnicas Potenciostáticas, su Aplicación en el Laboratorio"; Corrosión y Protección, Vol. 5, Núm.6. 371.(1974).
- 7.- Gorbachev, S.V.; Soviet Electrochemistry, Proceedings of the Fourth Conference on Electrochemistry, Vol. I, p 63; Consultants Bureau, New York (1961).
- 8.- Victori, L. J. Tomas y F. Malgosa; Afinidad, Núm 32, 867 (1975).
- 9.- Victori, J. Tesis Doctoral, Universidad de Madrid, 1975.
- 10.- Genescá, J., Victori, L.; "The Electrodeposition Kinetics of Palladium". Platinum Metals Rev., 30,(2), 80-83. 1986.
- 11.- Hackerman, M. y S.J. Stephens; J. Phys. Chem., 58, 904 (1954).
- 12.- Op. cit. 2, Vol. 1.
- 13.- Posadas, Dionisio; "Introducción a la Electroquímica"; OEA, Monografía 22, serie química. Washington D.C. USA. 1980.

APENDICE

EL METODO TERMOCINETICO

EL método (7) está basado en la investigación de la dependencia de la densidad de corriente con la temperatura a un potencial de polarización constante, lo cual hace posible determinar la energía de activación aparente de un proceso electroquímico.

La determinación de la energía de activación depende de una relación lineal entre el logaritmo de la densidad de corriente y el inverso de la temperatura. Esta relación lineal es observada con el sobrepotencial de concentración y el sobrepotencial de transferencia de carga y no es observada con el sobrepotencial de cristalización.

La relación entre $\log j$ y $1/T$ a varios potenciales de polarización para un sistema en el cual hay sobrevoltaje de concentración no depende del potencial. La situación es diferente con el sobrevoltaje de transferencia de carga.

Para dilucidar el tipo de polarización de la disolución anódica del Pd en las soluciones estudiadas, el logaritmo de la densidad de corriente fue graficado contra el recíproco de la temperatura absoluta ($\log j - 1/T$) a potencial de polarización constante. La figura A.1 muestra la relación $\log j - 1/T$ para varios potenciales, en el caso del paladio en la solución de la siguiente concentración 0.2 M de H_2SO_4 - 0.5 M de NaCl. En el intervalo investigado de tem-

peratura y potenciales de polarización, la gráfica $\log j$ vs $1/T$ es lineal. El arreglo de "abanico" de las líneas es significativo. Por tanto, en el intervalo de potenciales estudiado, la cinética de la disolución anódica del paladio parece ser que está bajo control de transferencia de carga, la energía de activación aparente depende del potencial de polarización.

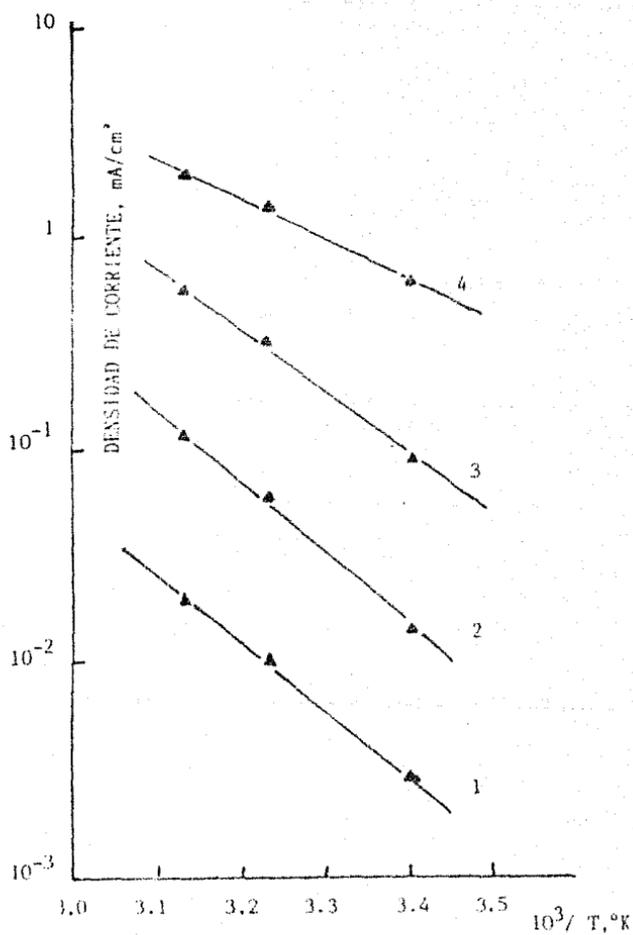


Figura A.1 Variación de $\log j$ vs $1/T$, a potencial de polarización constante del electrodo de Pd, en solución 0.2 M H_2SO_4 - 0.5M NaCl potencial de polarización en mV; 1) 350 , 2) 400, 3) 450, 4) 500.