

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**

**EFFECTO DE LOS IONES ALCALINOS Y ALCALINO-  
TERREOS EN LA ELECTRODEPOSITACION ZINC**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**  
**INGENIERO QUIMICO METALURGICO**  
**P R E S E N T A N**

**JAVIER AVILA MENDOZA**  
**MARIO ENRIQUE VAZQUEZ VALLES**

**México, D. F.**

**1976**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

LAB Tesis  
AÑO 1976  
FECHA \_\_\_\_\_  
PROC. M-1-50



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE: Prof. Manuel F. Guerrero Fernández

VOCAL: Prof. Fernando J. Maldonado Mendoza

SECRETARIO: Prof. Miguel Saloma Terrazas

SITIO DONDE SE DESARROLLA EL TEMA: División de Estudios Superiores de la Facultad de Química, UNAM.

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DE LOS SUSTENTANTES: \_\_\_\_\_

Javier Avila Mendoza: \_\_\_\_\_

Mario Enrique Vázquez Valles: \_\_\_\_\_

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA: \_\_\_\_\_

Dr. Miguel Saloma Terrazas: \_\_\_\_\_

A Nuestros Padres, de quienes hemos aprendido que la vida es una lucha eterna, llena de optimismo, con todo nuestro agradecimiento por haber sido el apoyo que siempre requerimos.

A mi Hermano Jaime

A mis Tíos y Primos

A mis Maestros

A mis Amigos y Compañeros

Javier

A mis Hermanos Salvador, Juan José y Luis Felipe

A mis Tíos y Primos

A la Memoria de mis Abuelos

A mis Maestros

A mis Amigos y Compañeros

Y muy especialmente a tí, Chela

Mario Enrique

Hacemos patente nuestro agradecimiento al Dr. Miguel Saloma Terrazas por la atinada dirección del presente trabajo. Asimismo agradecemos al Instituto de Física de la UNAM por las facilidades brindadas para utilizar su equipo Stereoscan 600 de Cambridge en la toma de las microfotografías que ilustran parte de este estudio y a todas las personas que en una forma u otra colaboraron desinteresadamente para la mejor realización de esta tesis.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
LISTA DE FIGURAS	iii
SUMARIO	1
INTRODUCCION	2
CONSIDERACIONES GENERALES	5
A Impurezas más Electronegativas que el Zinc	5
B Efecto de la Temperatura en la Electrólisis como un Método Cinético para Investigar la Naturaleza de Procesos Electroquímicos.	8
C Electrodo de Disco Rotatorio y Otros Dispositivos para crear una Convección Forzada.	15
PARTE EXPERIMENTAL	23
A Condiciones de Medida	23
B Electrodo de Disco Rotatorio	25
C Preparación de la Superficie Catódica	27
D Celda Electrolítica	28
E Soluciones	30
F Procedimiento Experimental	30
RESULTADOS	33
Parte I Sulfato de Zinc Puro	33
Parte II Efecto de los Iones Alcalinos y Alcalinotérreos	37
DISCUSION DE RESULTADOS	52
Parte I Electrolito de Sulfato de Zinc Puro	52
Parte II Efecto de las Especies Iónicas bajo	

Estudio en la Deposición de Zinc	53
Parte III Efecto del Ión Berilio en las Propiedades del Depósito Electrolyt ico	57
CONCLUSIONES	63
RECOMENDACIONES	64
APENDICES:	
I Estructura de la Interfase	65
II Cinética de las Reacciones Electroquímicas	77
III Deposición Catódica de Metales	111
IV Reacción de Evolución de Hidrógeno	118
REFERENCIAS	125

LISTA DE FIGURAS

Fig.		Pág.
1	Ejemplos Característicos de la Dependencia de la Temperatura con los diversos Tipos de Polarización	10
2	Ejemplo de Polarización por Concentración	11
3	Ejemplo de Polarización por Transferencia de Carga (NaCl)	12
4	Ejemplo de Polarización por Transferencia de Carga ( $\text{CuSO}_4 + (\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ )	13
5	Relación entre la Energía de Activación Efectiva y el Potencial de Polarización para una Polarización por Transferencia de Carga	14
6	Relación entre la Energía de Activación Efectiva para un Cambio de Polarización, de transferencia de Carga a Polarización por Concentración	14
7	Dependencia de la Densidad de Corriente sobre la Velocidad de Rotación para Varios Ordenes de Reacción	20
8	Electrodo de Disco Rotatorio con su Unidad de Control de Velocidad	25
9	Acercamiento del Electrodo de Disco Rotatorio	26
10	Celda Electrolítica	28
11	Localización de las Celdas de Electrólisis y de Referencia	29
12	Equipo Usado Durante la Experimentación	32
13	Efecto de la Temperatura sobre las Curvas de Polarización catódica en soluciones de $\text{ZnSO}_4$	35
14	Dependencia del $\log i$ con $1/T$ para una solución de $\text{ZnSO}_4$	36

	Efecto de la Temperatura en las Curvas de Potencial Catódico contra Densidad de Corriente	
15	Solución de Sulfato de Zinc conteniendo Iones Litio como Impurezas	39
16	Solución de Sulfato de Zinc conteniendo Iones Sodio como Impurezas	40
17	Solución de Sulfato de Zinc conteniendo Iones Potasio como Impurezas	41
18	Solución de Sulfato de Zinc conteniendo Iones Cesio como Impurezas	42
	Dependencia del $\log i$ con $1/T$	
19	Solución de Sulfato de Zinc conteniendo Iones Litio como Impurezas	43
20	Solución de Sulfato de Zinc conteniendo Iones Sodio como Impurezas	44
21	Solución de Sulfato de Zinc conteniendo Iones Potasio como Impurezas	45
22	Solución de Sulfato de Zinc conteniendo Iones Cesio como Impurezas	46
	Efecto Depolarizante de los Iones de la Familia de los Metales Alcalinos en el Proceso de Electrodeposición de Zinc	
23	Para una Temperatura de 20° C	47
24	Para una Temperatura de 30° C	48
25	Para una Temperatura de 40° C	49
26	Para una Temperatura de 50° C	50
27	Efecto Depolarizante de los Iones de la Familia de los Metales Alcalinotérreos para 20° C	51
28	Termodinámica de la Adsorción por Contacto	56
29	Depósito de Zinc en presencia de Berilio a 1000 X	59

30	Depósito de Zinc en presencia de Berilio a 2000 X	60
31	Depósito de Zinc a partir de una Solución de Sulfato pura a 2000 X	60

## SUMARIO

El presente trabajo discute el efecto depolarizador de los iones alcalinos y alcalinotérreos en la electrodeposición de zinc, por medio de un estudio sistemático de tales especies y haciendo uso del Método Termocinético de Gorbachev<sup>1</sup>, el cual se basa en la investigación de la dependencia de la densidad de corriente con respecto a la temperatura a un potencial constante.

Se investiga usando la técnica de electrodo de disco rotatorio, el efecto de la temperatura sobre la polarización y sobre la velocidad de la electrodeposición de zinc, partiendo de soluciones de sulfato puras y soluciones conteniendo los iones bajo estudio.

Asimismo, se presenta una breve revisión de las principales técnicas experimentales usadas en el desarrollo de este trabajo.

Los resultados experimentales son dados por medio de curvas de polarización para cada valor de temperatura en que se trabajó, así como para cada familia estudiada. Estos resultados son consistentes con la sugerencia de que las impurezas metálicas en forma de iones, actúan para eliminar la acción retardante del hidrógeno.

En la parte final se exponen y analizan las diferencias existentes en los depósitos de zinc, obtenidos en la presencia de las diferentes impurezas. Se puso especial atención en el peculiar depósito de zinc desarrollado en presencia de iones metálicos berilio. Se incluyen ciertas recomendaciones para futuros estudios.

## INTRODUCCION

Durante los últimos cincuenta años, la importancia de la hidrometalurgia como método para obtener metales a partir de sus minerales, ha quedado plenamente confirmada.

Desde las primeras unidades comerciales, empleadas a principios de este siglo para recuperar cobre de minerales de baja ley, hasta los sistemas actuales de recuperación de zinc, cadmio y manganeso, no han existido otros procesos comerciales que puedan competir favorablemente con este tipo de procesos electrolíticos, debido sobre todo a la evolución de sus técnicas para mantener y asegurar una elevada pureza del electrolito por medio de esquemas de purificación muy elaborados, brindando con esto un mejor producto.

Se puede decir que todo lo anterior es aplicable al proceso de electrorrecuperación de zinc, donde el éxito se ha basado fundamentalmente en la constante preocupación por mantener el electrolito libre de un gran número de impurezas que perjudican el proceso. Aun con esto, el conocimiento de los procesos electrometalúrgicos tiene mucho de empírico, según lo ha podido demostrar la vasta literatura existente sobre los numerosos problemas en los procesos de depositación electroquímica, de los cuales se ha hecho poco para elucidarlos satisfactoriamente. Lo anterior es particularmente cierto para los efectos causados por una amplia variedad de impurezas y aditivos, los cuales se sabe que modifican la cinética del proceso por medio de un mecanismo a la fecha no totalmente claro.

Así, las continuas investigaciones realizadas para determinar los efectos causados por ciertas trazas de impurezas metálicas, cuyo potencial de descarga es más negativo que el del mismo zinc, no han sido suficientemente claras para explicar el mecanismo de dichos fenómenos, que ocurren durante un proceso de electrólisis.

Es por eso que en el presente trabajo se pretende contribuir al conocimiento de la cinética de la depositación catódica de zinc, efectuada ésta en presencia y en ausencia de iones metálicos más electronegativos que él, así como aportar información para explicar el mecanismo de tal influencia dentro del proceso.

Los iones empleados en el estudio efectuado pertenecen a las familias de los metales alcalinos y alcalinotérreos, que presentan todos ellos un potencial de descarga más negativo que el zinc.

El trabajo se fundamenta para tales fines en el empleo de técnicas experimentales recientes, tales como el Método Termocinético de Gorbachev,<sup>1</sup> el cual ayuda a esclarecer el tipo de sobrepotencial catódico existente en la depositación de zinc, y la técnica del electrodo rotatorio, la cual abate, dentro del sistema, el número de variables sin controlar, dando una velocidad de transporte iónico conocida.

Las condiciones experimentales que fueron empleadas fueron las siguientes:

- 1.- Se registró el potencial catódico usando el método de curvas de polarización, en un electrolito puro de sulfato de zinc 1 M, para diferentes valores de densidad de corriente.

- 2.- Se determinó el potencial de polarización catódico en una solución de sulfato de zinc 1 M conteniendo individualmente a cada una de las especies iónicas bajo estudio, las cuales se dosificaron en una concentración de 0.011 M.
- 3.- Las medidas de potencial se efectuaron en el rango de temperatura de 20° a 50° C y los valores empleados de densidad de corriente estuvieron dentro del rango de 0.3 a 45 mA/cm<sup>2</sup>. La velocidad de rotación del electrodo fué de 750 rpm.

## CONSIDERACIONES GENERALES

Uno de los principales problemas que se presentan en los procesos de electrorrecuperación de zinc<sup>39</sup> es el efecto de impurezas constituidas en gran parte por iones metálicos más electronegativos que éste. Dicho efecto no ha sido comprendido por completo a la fecha, existiendo una ambigüedad en los reportes de investigación que han enfocado tradicionalmente este tema. Los hechos más sobresalientes se reseñan en esta sección, los que fundamentaron los criterios básicos seguidos en este estudio.

En los últimos años, la sofisticación alcanzada por la ciencia ha propiciado el desarrollo de técnicas adecuadas a los requerimientos de estudios sistemáticos y exhaustivos de los problemas referidos. En este caso, fueron particularmente útiles el Método Termocinético de Gorbachev<sup>1</sup> y la técnica del electrodo de disco rotatorio, de los cuales se ofrece una breve revisión.

### A. Impurezas más Electronegativas que el Zinc.

En un electrolito del tipo sulfato neutro, usado para cargar las cubas de un proceso de electrorrecuperación, es posible encontrar dos tipos principales de impurezas catiónicas: las que pertenecen al grupo de impurezas más electronegativas que el zinc, tales como los metales alcalinos y alcalinotérreos y las que son del grupo de impurezas más electropositivas, tales como

hierro, níquel, antimonio, etc. Esto sin contar que además y con frecuencia, se añaden al electrolito ciertos aditivos en la forma de sales de metales electronegativos.

Sin embargo, como se mencionó con anterioridad, el mecanismo de los efectos de los iones más electronegativos que el zinc en la velocidad de depositación no ha sido elucidado por completo, por lo que la mayoría de los investigadores de este campo, se han dado a la tarea de arrojar un poco más de luz al respecto, utilizando para tal fin, un sinúmero de técnicas experimentales.

Desgraciadamente la literatura publicada, relativa a estos problemas, presenta mucha ambigüedad en sus conclusiones. Así tenemos que por mucho tiempo los investigadores del tema consideraron que los iones alcalinos y alcalinotérreos no ejercían ninguna influencia en la electrólisis del zinc, encontrándose mas tarde que estas impurezas catiónicas sí depolarizaban el cátodo de zinc, atribuyéndose este fenómeno a la formación de iones complejos.

Iofa<sup>2</sup>, estudiando el sobrepotencial de descarga para el hidrógeno, observó que al adicionar sales neutras a soluciones ácidas de zinc, aumentaba considerablemente el sobrepotencial de descarga del hidrógeno, aunque esto sólo valía para soluciones diluídas.

En estudios posteriores, se determinó que los iones alcalinos y alcalinotérreos elevaban la resistencia específica del sulfato de zinc, además de que bloqueaban el acceso de los iones zinc al cátodo, causando por tal motivo una reducción en la eficiencia de corriente. Asimismo, se dijo que algunos iones-

electronegativos, que actuaban como impurezas, descargaban conjuntamente con los iones zinc, aunque todo intento por detectar esos compuestos intermetálicos en las capas electrodepositadas fué inútil.

Así pues, con la literatura existente, no se puede llegar a una conclusión clara de la influencia de estas impurezas en el proceso de electrodeposición de zinc, debido principalmente a la complejidad de tales efectos y al gran número de variables que no se pueden controlar durante un proceso.

Recientemente, Saloma y Holtan estudiaron el mecanismo de electrodeposición de zinc, abatiendo el número de variables sin controlar, usando para ello, un electrodo de disco rotatorio, el cual proporcionó condiciones de velocidad de transporte conocidas. De su estudio, ellos concluyeron que los iones bajo tratamiento, que fueron sodio, calcio, magnesio y manganeso, son capaces de cambiar el control del proceso a un sobrepotencial de cristalización, sugiriendo además que las impurezas iónicas metálicas actúan en forma tal que eliminan la acción retardante del hidrógeno (Apéndice IV).

En el presente estudio, se investiga el efecto de la temperatura en la velocidad de deposición de zinc en la presencia de los iones alcalinos y alcalinotérreos, siguiendo la misma técnica del electrodo de disco rotatorio usada en el estudio de Saloma y Holtan<sup>5</sup>. El propósito de esta investigación es el de profundizar básicamente en el conocimiento de la cinética de la deposición catódica, dando énfasis en lo que al zinc se refiere. Se trata de esclarecer por completo los mecanismos de acción de las impurezas que contiene un electrolito de zinc, partiendo de la información obtenida por diversos mé-

todos experimentales que mas adelante se detallarán.

## B. Efecto de la Temperatura en la Electrólisis como un Método Cinético para Investigar la Naturaleza de Procesos Electroquímicos!

La idea de que la cinética de reacciones electroquímicas por sí mismas y no solamente de reacciones moleculares entre los productos de la electrólisis, son de importancia considerable y aún decisiva en los procesos de electrólisis, fué formulada por vez primera con claridad en el trabajo de N.A. Izgaryshev.<sup>6</sup> Así mismo, una examinación cuantitativa de la cinética de las reacciones electroquímicas se encuentra en el trabajo de Heyrovsky<sup>7</sup> y en el subsecuente estudio de Herasymenko.<sup>8</sup>

Y así por el estilo, una cantidad voluminosa de material, ha mostrado que no existe una relación directa e inequívoca entre la velocidad y la energía de una reacción. Al mismo tiempo se sabe que la velocidad de una reacción está determinada por la energía de activación. Por este motivo, se tuvieron dificultades en deducir la formulación de una teoría de reacciones electroquímicas, la cual se basara en investigaciones de la relación entre la velocidad de las reacciones electroquímicas, es decir, la fuerza de la corriente y la energía del proceso, es decir, el potencial (Apéndice II, A.c).

En años recientes y después de una gran cantidad de trabajo, en el cual se intentaba lograr una relación aproximada entre la teoría de la cinéti-

ca electroquímica y la práctica de la cinética general de reacciones químicas, Gorbachev<sup>1</sup> mostró que con el uso de la dependencia de la temperatura con la densidad de corriente, a un potencial de polarización constante, es posible determinar la energía de activación efectiva de un proceso electroquímico. La determinación de la energía de activación descansa en la existencia de una relación lineal entre el logaritmo de la densidad de corriente y el inverso de la temperatura. Esta relación lineal es observada solamente con polarización por transferencia de carga y por concentración<sup>9</sup> (Apéndice II, C.a,b,c). Esta relación no se observa cuando existe polarización por cristalización (Apéndice II, C.d).

La Fig. 1 muestra la naturaleza de la relación entre el logaritmo de la densidad de corriente y el inverso de la temperatura para los tres tipos de polarización. Se puede apreciar que la polarización por cristalización difiere esencialmente de la polarización por concentración y por transferencia de carga. Por tanto, la diferenciación entre la polarización por transferencia de carga y la polarización por concentración, asume una importancia particular. Es sabido que en el campo de la cinética puramente química, la diferenciación entre los mecanismos de cinética y difusión, son de primordial importancia.<sup>10</sup> Aquí hay mucho en común, pero esencialmente también difieren en mucho.

Como muestra la Fig. 1, el primer criterio que hace posible distinguir entre polarización por concentración y polarización por transferencia de carga, está caracterizado por la pendiente de las líneas, aunque se ha encontrado que la energía de activación de una polarización por concentración coincide con la energía de activación de un flujo viscoso, es decir, con la energía de activación del proceso difusional. Normalmente este proceso tiene el valor de 4 Kcal

$\text{mol}^{-1}$  para soluciones acuosas. La energía de activación de una polarización por transferencia de carga es del mismo orden que la energía de activación de reacciones en solución. Esto significa que la energía de activación a menudo es igual a  $10\text{-}20 \text{ Kcal mol}^{-1}$  en este caso.

La diferenciación de polarización por concentración y por transferencia de carga por medio del valor de su energía de activación, es un método importante, pero no el único. La comparación de las energías de activación es impedida por el hecho de que las viscosidades de soluciones diferentes pueden variar considerablemente y como resultado de esto, la energía de activación de una polarización por concentración, en casos diferentes, puede cambiar considerablemente.

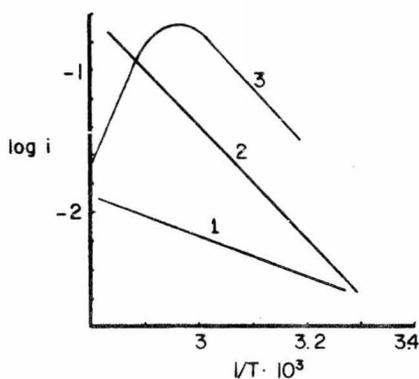


Fig. 1. Ejemplos característicos de la dependencia de temperatura con la polarización por concentración (curva 1), polarización por transferencia de carga (curva 2) y polarización por cristalización (curva 3).

La posibilidad de usar un segundo método para diferenciar polarización por concentración y por transferencia de carga es, por tanto, muy importante.

tante. La Fig. 2 muestra líneas rectas, expresando la relación entre  $\log i$  y  $1/T$  a varios potenciales de polarización para un sistema en el cual existe polarización por concentración. Esto significa que la energía de activación no depende del potencial. Tal resultado es físicamente comprensible. Si el paso limitante de la velocidad es la transferencia de sustancia desde el volumen de la solución, entonces el potencial no afectará la energía de activación del proceso.

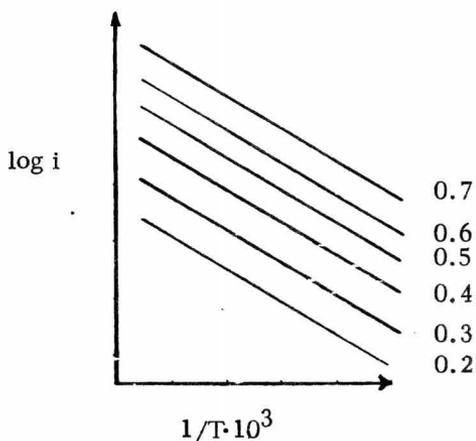


Fig. 2 . Un ejemplo de polarización por concentración para varios potenciales de polarización catódica.

La situación es diferente con la polarización por transferencia de carga; la Fig. 3 muestra la naturaleza de la relación entre el  $\log i$  y  $1/T$  a varios potenciales en el caso de polarización por transferencia de carga. El arreglo característico de las líneas, es totalmente notorio. La energía de activación de

la reacción electroquímica, decrece con un aumento en el potencial de polarización. El resultado obtenido puede considerarse también como físicamente natural. En reacciones electroquímicas, la barrera de potencial, caracterizada por la energía de activación (Apéndice II, A.c), es realmente vencida no solamente por el movimiento térmico de las moléculas o iones, sino que también se debe a la energía adicional adquirida por la partícula reaccionante en su pasaje a través de la doble capa eléctrica en la superficie electródica.<sup>11</sup>

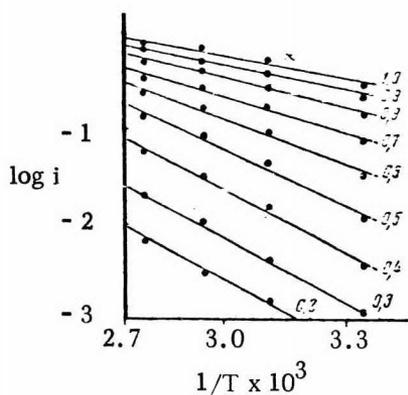


Fig. 3. Un ejemplo de polarización por transferencia de carga para diferentes potenciales de polarización (NaCl 0.1 M).

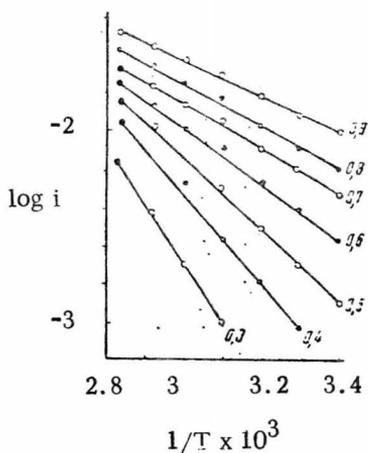


Fig. 4. Lo mismo que en la Fig. 3 sólo que para  $\text{CuSO}_4$  0.1 M +  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$  2M.

La naturaleza de la relación entre la energía de activación de las reacciones electroquímicas y el potencial durante la polarización por transferencia de carga, está mostrada en las Figs. 4 y 5. Estas Figuras muestran claramente que la polarización por transferencia de carga, cambia gradualmente en polarización por concentración. Como la velocidad de las reacciones electroquímicas es en sí el factor limitante a bajas densidades de corriente, la importancia de la transferencia de sustancia del volumen de la solución a la superficie electródica, aumenta con una elevación en la densidad de corriente.

Entonces, un examen de la relación entre la energía de activación y el potencial de polarización, da un segundo método para diferenciar polarización por concentración de la polarización por transferencia de carga. No existe un

método análogo en la cinética de las reacciones puramente químicas.

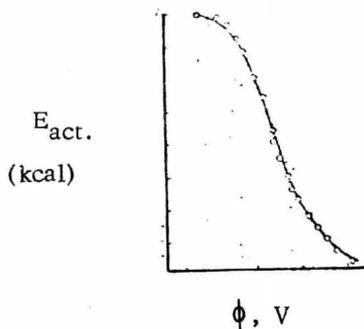


Fig.5. Relación entre la energía de activación efectiva y el potencial de polarización para polarización por transferencia de carga.

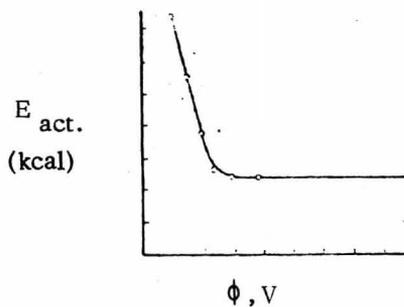


Fig. 6. Relación entre la energía de activación efectiva y el potencial, para un cambio de polarización de transferencia de carga a polarización por concentración.

Finalmente, el tercer método de diferenciar polarización por concentración de una polarización por transferencia de carga, está basado en un examen del efecto de la agitación en la densidad de corriente, a un potencial constante. Una agitación considerable, acelera el proceso cuando existe polarización por concentración, mientras que este efecto es apenas notable con una polarización por transferencia de carga.

Entonces, una combinación de estos tres métodos, hace posible diferenciar en forma definitiva entre las reacciones que ocurren con polarizaciones por concentración, por transferencia de carga y por cristalización. Esto bosqueja la solución al problema para diferenciar, de manera preliminar, los tipos de reacciones electródicas.

### C. Electrodo de Disco Rotatorio y Otros Dispositivos para Crear una Convección Forzada.<sup>3,4,12</sup>

Para los estudios cinéticos de los sistemas de electrodo, en donde el transporte de masa contribuye significativamente en la relación observada de corriente - voltaje, la concentración de los productos y reactivos debe ser uniforme sobre toda la superficie electródica, debiendo de ser conocida con una exactitud razonable. El dispositivo de electrodo de disco rotatorio ha sido usado por muchos electroquímicos para cumplir con estos requisitos.

Los métodos mas usados para lograr un transporte de masa convecti-

vo, consisten en el uso de electrodos rotatorios. Se han usado dos técnicas para obtener información cuantitativa de los electrodos rotatorios: la primera consiste en hacer variar los parámetros experimentales de una manera controlada y así determinar empíricamente, el efecto de cada parámetro en la corriente límite <sup>13</sup> (Apéndice II, C.1). La segunda técnica involucra la solución al problema de transporte de masa por medio de la aplicación de la hidrodinámica. Sin embargo, las ecuaciones hidrodinámicas son bastante complejas y solamente han sido aplicadas a pocas geometrías de electrodos rotatorios.

Aún más, la técnica del electrodo de disco rotatorio, permite que la concentración superficial de reactivos y productos, varíen de una manera controlada a través de cambios en la velocidad de rotación y de aquí, que a menudo puedan ser usados para determinar el orden de una reacción a través de la dependencia de la corriente sobre la velocidad de rotación a un potencial de electrodo constante, sin la necesidad de variar las concentraciones en el seno de la solución.

El problema de transporte de masa por difusión convectiva, para un electrodo de disco rotatorio, ha sido resuelto por Levich <sup>14</sup> para el caso especial de un electrodo horizontal y perfectamente pulido, de radio infinito y rotando a una velocidad angular constante, dentro de un líquido infinito, todo esto bajo condiciones de flujo laminar. En la práctica, un electrodo de disco puede efectivamente encontrar estos requisitos si:

(1) el radio es bastante grande comparado con el espesor momentáneo de la ca

pa frontera.

(2) Todas las demás superficies, dentro, o bordeando al líquido, deben estar a una gran distancia en comparación con el radio de la superficie rotando.

(3) Las irregularidades de la superficie en el disco son pequeñas en comparación con el espesor de la capa frontera.

(4) La velocidad de rotación para el disco particular, está por debajo del número crítico de Reynolds para el comienzo de la turbulencia (es decir,  $Re = (r_1^2 w / \nu) < 10^5$ , donde  $r_1$  es el radio del disco,  $w$  es la velocidad angular de rotación y  $\nu$  es la viscosidad cinemática).

De acuerdo a Levich,<sup>14</sup> el espesor efectivo de la capa frontera para el transporte es:

$$\delta = 1.80 a D^{1/3} \nu^{1/6} w^{-1/2} \dots\dots\dots(1)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión de las especies reaccionantes en  $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$ ,  $a$  es una constante adimensional, y todas las otras cantidades están en unidades cgs. El término  $a$  en la ecuación anterior, fué reportada originalmente por Levich<sup>14</sup> como 0.8934, usando una aproximación en la integración. Más tarde se efectuó la integración gráfica de una manera más exacta, encontrándose para  $D/\nu$  valores menores que  $4 \times 10^{-3}$  y de aquí que  $a$  puede ser calculada, dentro de un margen de error del 1% por la ecuación empírica:

$$a = 0.8934 + 0.316 ( D/\nu )^{0.36} \dots\dots\dots(2)$$

El segundo término es solamente un pequeño porcentaje usado a menudo para soluciones acuosas y de aquí que es realmente necesario lograr mayor

exactitud, aplicable a electrodos de disco rotatorio de configuración variable.

La ecuación (1) da la siguiente expresión para la densidad de corriente por difusión  $i$ , en  $A/cm^2$  (Apéndice II, C. cl).

$$i = 0.554 a^{-1} nFD^{2/3} \chi^{-1/6} w^{1/2} (c^{\circ} - c) \dots\dots\dots(3)$$

6

$$i_D = 0.554 a^{-1} nFD^{2/3} \chi^{-1/6} w^{1/2} (c^{\circ}) \dots\dots\dots(4)$$

donde  $i_D$  es la densidad de corriente límite por difusión,  $nF$  es el número de Coulombs de carga transferidos por mol de especies difundientes y  $c^{\circ}$  y  $c$  son -- las concentraciones de los reactivos en el seno de la solución y en la superficie del electrodo respectivamente, en moles/cm<sup>3</sup>.

A la corriente límite la densidad de corriente es uniforme sobre el -- disco rotatorio aún cuando ocurra una caída sustancial de voltaje del tipo óhmico dentro del electrolito en la vecindad del disco. Para corrientes abajo del valor límite, la distribución de corriente puede ser considerablemente mayor cerca de la periferia del disco, debido a que el borde es mas accesible que el centro, como un resultado de la caída óhmica en la solución. La distribución no uniforme de la corriente, puede dar cabida a errores sustanciales en los estudios de cinética, particularmente en casos donde la conductividad del electrolito sea relativamente baja y la densidad de corriente de intercambio alta.

El problema de la distribución no uniforme de la corriente, puede ser minimizado a través del uso de un electrolito "soporte" de alta concentración y también por el uso de un anillo testigo, el cual rodea al electrodo de disco, teniendo al

testigo con el mismo potencial que tiene el disco por medio del uso de un potencióstato por separado. Si el espacio entre el disco y el anillo es muy pequeño, - en comparación con el radio y espesor de éste, el arreglo será equivalente a examinar la corriente en sólo una porción central de un disco total, con un radio correspondiente al radio externo del electrodo de anillo testigo.

En estudios de cinética, la dependencia de la corriente del disco sobre la velocidad de rotación, proporciona un medio relativamente simple para determinar el orden de reacción relativo a las especies difundientes, usando para ello, un electrolito soporte para asegurar una distribución uniforme de corriente. Cuando la reacción contraria es despreciable, la densidad de corriente puede expresarse como una función de la concentración de una especie reaccionante por medio - de la ecuación:

$$i = k c^{p'} \dots\dots\dots(5)$$

donde  $p'$  es el orden de reacción con respecto a las especies difundientes y  $k$  es la constante de velocidad, dependiente del potencial. Si la velocidad de rota---ción a un potencial constante se incrementa hasta un valor tal que  $c$  tienda a  $c^{\circ}$  el proceso se vuelve controlado por medios puramente cinéticos y la densidad de corriente se vuelve entonces:

$$i = k (c^{\circ})^{p'} \dots\dots\dots(6)$$

De la ecuación (3), la densidad de corriente verdadera puede expresarse como:

$$i = B \sqrt{w} (c^{\circ} - c) \dots\dots\dots(7)$$

Sea definido  $w_0$  (ver figura) de tal suerte que:

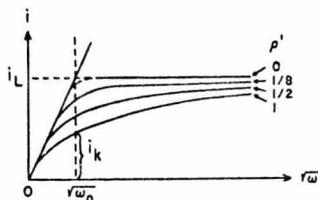


Fig. 7. Dependencia de la densidad de corriente sobre la velocidad de rotación para varios órdenes de reacción ( $\rho'$ ).

$$i_L = B \sqrt{w_0} \quad c^{\circ} \quad \dots\dots\dots(8)$$

y que la densidad de corriente observada, correspondiente a  $w_0$  para un potencial dado, sea  $i_k$ . De las ecuaciones 5 a 8 :

$$i_k = i_L (1 - (i_k / i_L)^{1/\rho'}) \quad \dots\dots\dots(9)$$

ó

$$\rho' = \frac{\log i_L - \log i_k}{\log i_L - \log (i_L - i_k)} \quad \dots\dots\dots(10)$$

Para aplicar estas ecuaciones, sólo se tiene que insertar los valores para  $i_L$  e  $i_k$ . En la práctica, usualmente se obtienen una serie de valores para establecer la constancia de  $\rho'$  y de aquí, la validez del experimento.

La figura anterior indica la dependencia de la densidad de corriente-observada en la velocidad de rotación para vario órdenes de reacción. Para una reacción de primer orden, el valor límite de la densidad de corriente a una velocidad de rotación infinita (correspondiente a  $i_L$ ) puede ser obtenido por medio de la ecuación:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_L} + \frac{1}{B c^0 \sqrt{w}} \dots\dots\dots(11)$$

Para procesos de la forma  $O + ne \rightarrow R$  sobre electrodos con un espesor uniforme de la capa de difusión de Nernst y con difusión combinada y control cinético, la densidad de corriente está relacionada al sobrepotencial por la ecuación:

$$i = (i_0)_a \left( \frac{i_{d,c} - i}{i_{d,c}} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \frac{i_{d,a} + i}{i_{d,a}} \exp\left(\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right) \dots (12)$$

donde  $i$  es negativa para una corriente catódica neta y positiva para una corriente anódica neta y  $i_{d,c}$  e  $i_{d,a}$  son las densidades de corriente límites por difusión tanto catódica como anódica.

Por años se ha revisado el aspecto experimental del diseño del electrodo de disco y particularmente la forma del montaje. Aún cuando se ha recomendado fuertemente el montaje en forma de campana, el montaje en forma cilíndrica, ha sido usado ampliamente por muchos investigadores, dando resultados bastante satisfactorios.

La superficie del disco, sin embargo, debe de ser plana dentro de una pequeña fracción de una micra, particularmente para trabajos a velocidades de

rotación muy altas ( por ejemplo  $> 10,000$  rpm).

Otros dispositivos, los cuales han sido para proporcionar convección forzada controlada en los estudios de la cinética del electrodo, incluyen al electrodo rotatorio cilíndrico, celdas rotatorias con electrodos cilíndricos, electrodos tubulares, a través de los cuales pasa la solución y electrodos paralelos con un espaciamiento mínimo entre ellos en un sistema de flujo. Ninguno de éstos proporciona la uniformidad casi perfecta del espesor de la capa de transporte de Nernst obtenida con el electrodo de disco rotatorio.

Con la técnica del electrodo de disco rotatorio y otros métodos de alta velocidad de flujo, pueden determinarse constantes de velocidad heterogéneas de primer orden <sup>15</sup> arriba de  $0.1$  cm/seg.

Quando se usan <sup>16,17,22</sup> métodos de pulsos, conjuntamente con electrodos de disco rotatorio, la principal ventaja que se obtiene consiste en que durante el corto tiempo que fluye corriente, se minimizan cambios en la superficie del electrodo (picaduras por corrosión, dendritas).

## PARTE EXPERIMENTAL

Las condiciones de la experimentación realizada hubieron de ser controladas con un máximo de precisión, con objeto de asegurar la exactitud y reproducibilidad de los resultados. Esto generó la necesidad de establecer una técnica de operación sistemática y rigurosa, la que se describe a continuación, enfocada primordialmente a las condiciones de medida de los parámetros requeridos, a las características del electrodo de disco rotatorio, preparación de la superficie catódica, celdas electrolíticas, preparación, manejo y conservación de las soluciones empleadas y el procedimiento experimental general.

### A.- Condiciones de Medida

Para determinar las curvas corriente-potencial correspondientes al estado estacionario, se hizo pasar una corriente a través del electrodo de disco rotatorio, el cual actuó como electrodo de trabajo. El metal activo del electrodo de trabajo fué aluminio, teniendo como contraelectrodo o electrodo auxiliar una placa de platino. El potencial de polarización se midió con respecto al electrodo saturado de calomel (método galvanostático, <sup>6,22</sup> Apéndice II, C. 2b).

Las mediciones de corriente-potencial se llevaron a cabo en un Sistema Electroanalítico Electroscan 30 de Beckman. El voltaje de la superficie del electrodo de trabajo fué monitoreado por el electrodo de referencia,<sup>18</sup> ambos conectados al registrador del Electroscan 30.

La función de registro está supeditada a un registrador potencioes-  
tático de alta impedancia y de rápida respuesta, el cual se encuentra in-  
terconstruido en el sistema.

Por medio de lecturas directas se obtuvo el potencial del cátodo  
respecto al electrodo saturado de calomel (SCE). Las medidas fueron  
hechas con densidades de corriente de 0.3 a 45 mA/cm<sup>2</sup> a varios inter-  
valos, que correspondieron a los siguientes valores: 0.37, 0.74, 1.85,  
3.71, 5.94, 7.42, 8.91, 14.85, 22.28, 29.71, 37.14 y 44.57 mA/cm<sup>2</sup>.

El potencial del electrodo establecido en la interfase metal-solu-  
ción, en ausencia de una corriente de polarización externa, según lo es-  
tablece Nikiforov,<sup>19</sup> está determinado por el proceso electroódico que toma  
lugar en el caso bajo consideración. A este potencial el hidrógeno debe-  
ría evolucionar a una velocidad determinada por el valor del sobrepo-  
tencial de hidrógeno sobre la superficie catódica de aluminio bajo las  
condiciones actuales. El proceso conjugado de la disolución de zinc se  
realiza en forma simultánea y a la misma velocidad. Pero cuando se a-  
plica a la celda un voltaje externo y se incrementa la densidad de co-  
rriente, el hidrógeno continuará evolucionando solamente como resultado  
de la corriente externa aplicada, deteniéndose la disolución de zinc en  
un valor de densidad de corriente crítico, correspondiente a un poten-  
cial catódico  $\phi_e$ , el cual es el potencial de equilibrio del zinc bajo e-  
sas condiciones.

El incremento subsecuente en la densidad de corriente, cuando el  
potencial catódico se vuelve más negativo que el potencial de equilibrio,  
conduce a una co-evolución de hidrógeno y zinc.

## B. - Electrodo de Disco Rotatorio

El electrodo de disco rotatorio que se usó en este trabajo presenta algunas modificaciones respecto al que emplearon Saloma y Holtan en su estudio.

El electrodo consistió de un centro activo de aluminio de 0.58 cm de diámetro, unido a una barra de extensión de latón. Tanto el disco - como la barra fueron empotrados en una cubierta aislante de cloruro de polivinilo (PVC) y luego se maquinó el dispositivo cuidadosamente para establecer un eje correcto de rotación.

En las figuras 8 y 9 se muestra el diseño y disposición del electrodo.

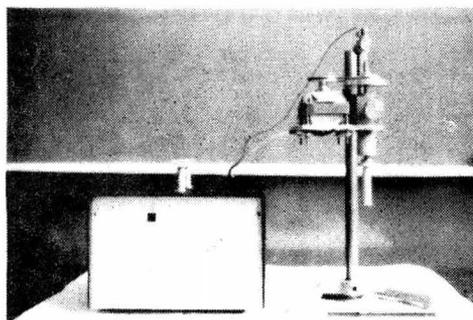


Fig. 8 Electrodo de Disco Rotatorio con su unidad de control de velocidad a la izquierda.

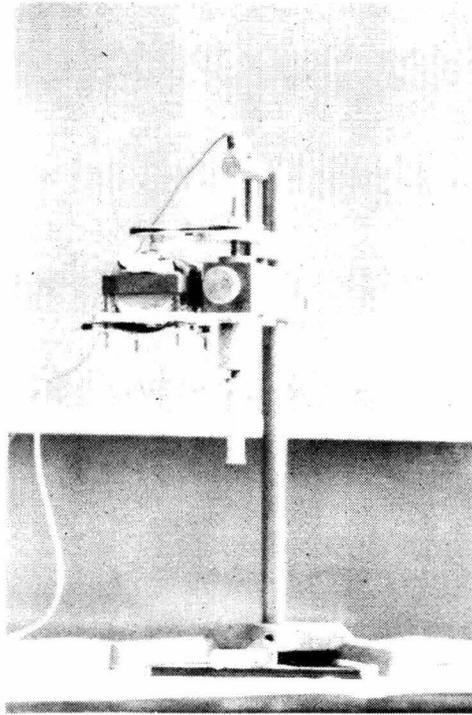


Fig. 9 Acercamiento del Electrodo de Disco Rotatorio.

La rotación del electrodo estuvo controlada por un motor síncrono que a su vez dependía de una unidad de control de velocidad. Se podía cambiar el rango de velocidades angulares variando de posición la banda que une las poleas, que son las que crean el movimiento de torsión en el eje mediante la combinación de sus diámetros diferentes.

La alimentación de corriente al electrodo rotatorio se efectuó con la ayuda de una cápsula de mercurio situada en la parte superior del aparato, en donde coinciden la terminal del alambre conductor y una aguja

unida al eje giratorio del electrodo, la cual gira dentro del mercurio.

El motor se situó en una platea adyacente al cuerpo del aparato y se le adaptaron cuatro amortiguadores con el fin de evitar vibraciones y ofrecer condiciones adecuadas de trabajo.

La velocidad de rotación del electrodo en todas las experiencias rutinarias fué fijada en 750 rpm, eligiéndose ese valor después de haberse probado estroboscópicamente y comprobado que es una de las mas altas velocidades que no producen flujo turbulento dentro de la celda electrolítica. Los resultados obtenidos son reproducibles por completo.

### C.- Preparación de la Superficie Catódica

Las condiciones de preparación del cátodo antes de cada experimento fueron estrictamente estandarizadas, con el fin de regenerar satisfactoriamente la superficie catódica y sobre todo, para asegurar resultados confiables.

Antes de cada experiencia la superficie del disco rotatorio fué debastada suavemente con papel especial de carburo de silicio, malla 600 (Carbimet\*, Buehler Ltd.) usando agua como lubricante. El acabado final del proceso de preparación catódica se llevó a cabo empleando abrasivos de alúmina alfa (0.3 micras) y alúmina gama (0.05 micras) y paños Microcloth\*, Buehler Ltd. El proceso descrito se realizó en una pulidora universal Metaserv de Metallurgical Services.<sup>20,21</sup>

Ya pulido el electrodo se eliminaba todo exceso de abrasivo y se introducía, previo secado e inspección detallada, a la celda de electrólisis.

#### D.- Celda Electrolítica

La celda electrolítica consistió en un recipiente de vidrio de 8.5 cm de diámetro por 9.5 cm de profundidad y una capacidad aproximada de 500 ml.

Tanto las dimensiones de la celda como las del cátodo cumplen con los requisitos hidrodinámicos de la teoría de Levich.<sup>14</sup> La temperatura de la celda se mantuvo en valores constantes circulando agua por medio de un baño de precisión Colora\*, a través del espacio dejado por la doble pared de la celda.

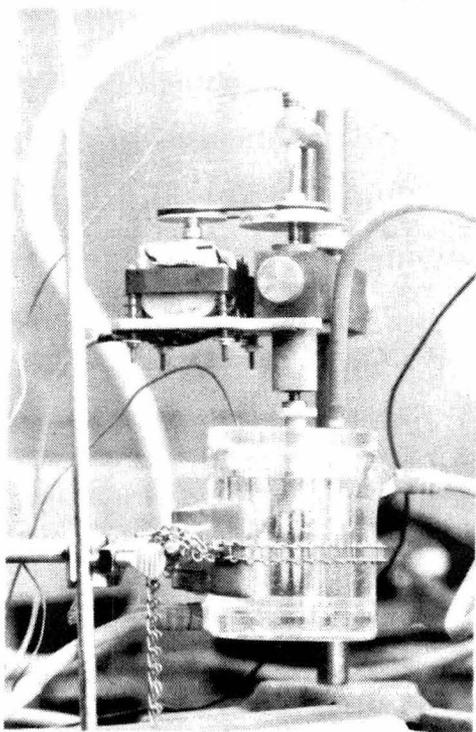


Fig. 10 Celda Electrolítica

El electrodo auxiliar de platino, soportado por placas deacrílico, tuvo un diámetro de 2.75 cm y se colocó 5.5 cm abajo de la superficie del electrodo de disco rotatorio.

El electrodo de referencia (SCE) el cual estaba en otro recipiente, se conectó a la celda electrolítica por medio de un tubo de latex lleno de la solución, teniendo además un capilar Luggin en el extremo, situado en un punto de la solución lo más próximo a la superficie catódica con el fin de abatir al máximo la caída de potencial óhmica desarrollada cuando la corriente polarizante vence la resistencia presentada por el electrolito, entre el electrodo de trabajo y la punta del capilar Luggin.

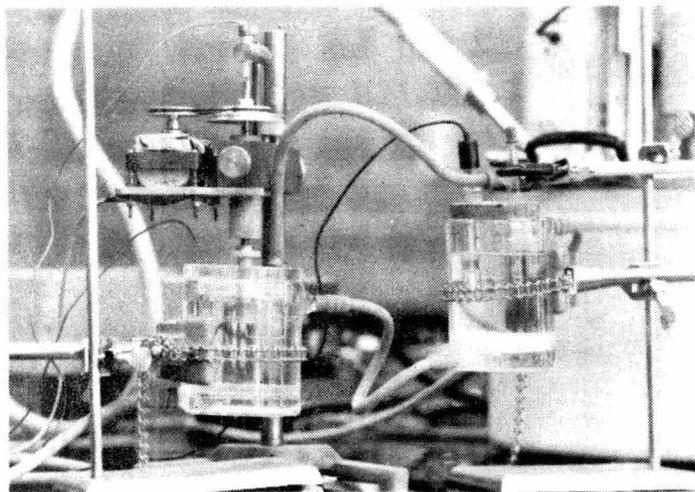


Fig. 11 Localización de las Celdas: de electrólisis ( *izq.* ) y de referencia ( *der.* ).

El otro extremo del tubo consiste de una unión porosa, la cual está conectada al electrodo de referencia vía un recipiente que contiene solución saturada de cloruro de potasio, mantenida a la misma temperatura que la celda electrolítica.

#### E. - Soluciones

Las soluciones electrolíticas que fueron empleadas en este trabajo se prepararon a partir de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  grado reactivo de J.T. Baker Co. Se tomaron extremas precauciones para asegurar una alta pureza de los reactivos usados, con el fin de determinar los efectos reales de las especies iónicas a ser estudiadas. Como medida de seguridad todas las soluciones se filtraron poco después de ser preparadas para prevenir la presencia de partículas de carbón activado que a menudo acompañan a los reactivos.

La solución electrolítica de sulfato de zinc siempre tuvo una concentración constante de 1 M. Los iones bajo estudio entraron a la solución de sulfato puro referida en forma de sulfato grado reactivo, con una concentración individual de 0.011 M. Cada sistema de soluciones fué estudiado a 20°, 30°, 40° y 50° C.

#### F. - Procedimiento Experimental

Antes de iniciar cada experiencia se permitió que la solución electrolítica a estudiar adquiriera el valor de temperatura correspondiente, dejando transcurrir un intervalo de 15 a 20 minutos en la celda sin pa-

sar corriente. Mientras esto ocurría se preparaba la superficie del cátodo, según el procedimiento señalado anteriormente.

Cuando el electrodo de trabajo estaba listo para usarse se montaba en el vástago que actúa como eje de rotación y se introducía inmediatamente en la solución.

Para eliminar cualquier gradiente de temperatura que pudiera existir dentro de la solución se hacía rotar el electrodo durante cinco minutos, con el objeto de estabilizar el sistema mediante agitación.

Una vez hecho lo anterior se procedía a tomar lecturas de potencial del electrodo de disco rotatorio con aumentos progresivos en la densidad de corriente. Las lecturas estacionarias se obtuvieron por norma general dos minutos después del paso de una corriente dada, en el graficador del Electroscan 30 o en un voltímetro digital auxiliar.

Cada secuencia tomó aproximadamente de 25 a 30 minutos en total.

La siguiente figura muestra la disposición general de los aparatos empleados durante la realización de los trabajos rutinarios.

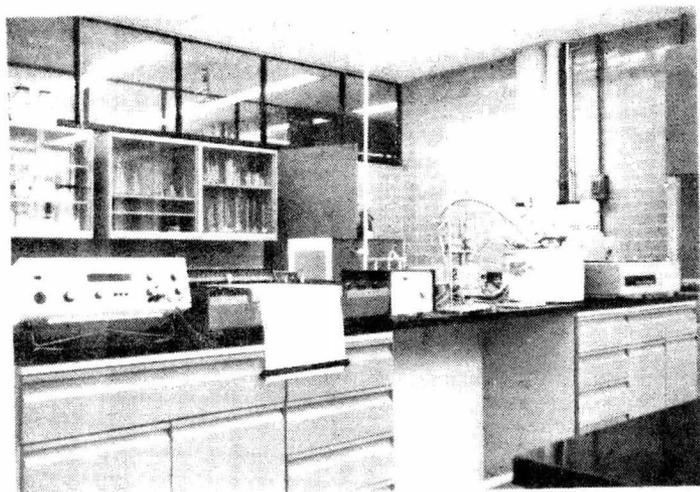


Fig. 12 Equipo usado durante la experimentación, de izquierda a derecha: Voltímetro Digital de Alta Impedancia, S.E. Electros- can 30, Unidad de control de Velocidad para el Electrodo de Disco Rotatorio, Celdas de Electrólisis y de Referencia con el Electrodo Rotatorio adaptado, Ba- ño de Temperatura Constante y por últi- mo la pulidora universal Metaserv.

## RESULTADOS

La sección de resultados, como la que trata la discusión de estos, estará dividida en dos partes principales. En la primera se analizará la naturaleza de la depositación catódica de zinc en ausencia de impurezas y en la segunda se estudiarán los efectos de las impurezas metálicas en el mismo proceso.

### Parte I: Sulfato de Zinc Puro

Se estudió el efecto de la temperatura en la velocidad de depositación de zinc a partir de una solución electrolítica de sulfato de zinc pura con la finalidad de comprender mejor el papel que desarrollan las impurezas cuando se encuentran presentes en el electrolito.

El potencial de polarización del cátodo fué medido en soluciones conteniendo sulfato de zinc 1 M, con densidades de corriente de 0.3 a 45 mA/cm<sup>2</sup> en un rango de temperaturas de 20 a 50° C.

La Fig. 13 presenta las curvas de polarización correspondientes al sulfato de zinc puro para cuatro temperaturas diferentes. Dichas curvas muestran que la polarización catódica varía con la temperatura y con la densidad de corriente. Así, al incrementar la temperatura, el potencial de polarización es desplazado hacia potenciales mas positivos, significando esto que un aumento en la temperatura conduce a un incremento en la velocidad de depositación del proceso, como resultado de la disminución de la viscosidad del medio y del aumento de la movilidad de los iones zinc, implicando un abatimiento en la energía de activación para la

descarga.

Con respecto a la densidad de corriente, se observa que al aumentar esta, la polarización catódica se incrementa progresivamente.

Por otro lado, en la Fig. 14 se muestra la aplicación del Método Termocinético de Gorbachev en una solución de sulfato de zinc pura 1 M al graficar el logaritmo de la densidad de corriente contra el recíproco de la temperatura absoluta, para un potencial de polarización constante. Esto ayuda a elucidar el tipo de polarización en la depositación de zinc.

Para el rango de temperaturas y potenciales de polarización usados la gráfica de  $\log i$  vs.  $1/T$  resulta ser una recta, cuya pendiente es la energía aparente de activación, según la relación:

$$\log i = \frac{-\Delta E^{\ddagger}}{2.3 RT} + \text{constante}$$

donde  $\Delta E^{\ddagger}$  es la energía aparente de activación.

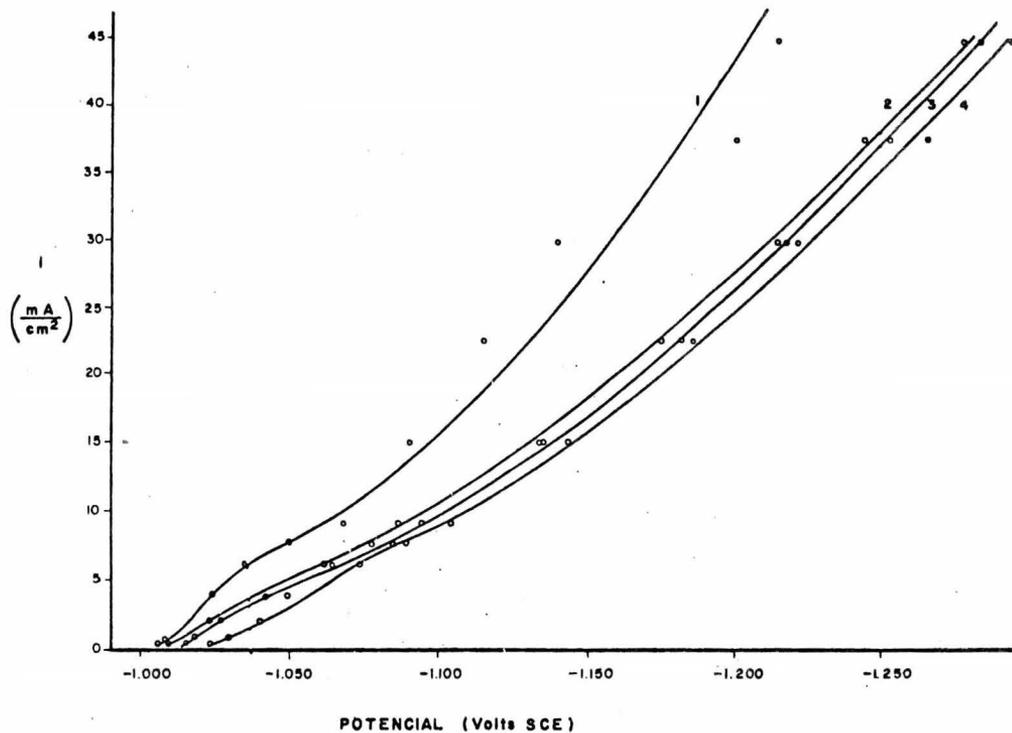


Fig. 13 Efecto de la Temperatura sobre las Curvas de Polarización Catódica en Solución de  $\text{ZnSO}_4$  1 M  
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1) 50; 2) 40; 3) 30; 4) 20.

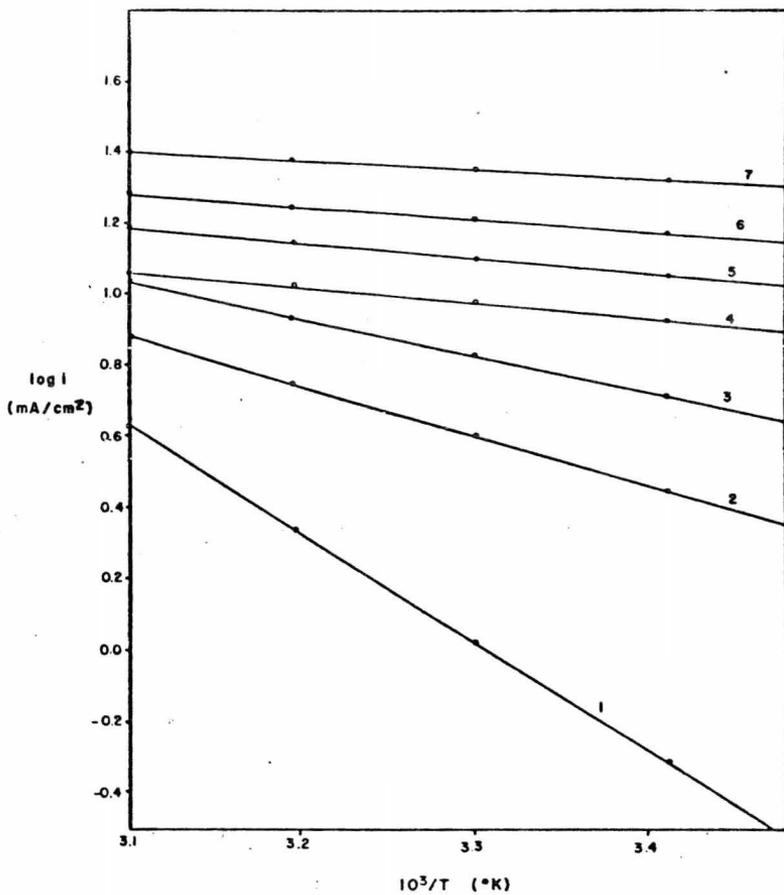


Fig. 14 Curvas Gorbachev para una Solución de  $ZnSO_4$  1 M puro para Variaciones de  $\log$  de  $i$  con  $1/T$  a un Potencial de Polarización Constante, Volts: 1) -1.026; 2) -1.050; 3) -1.174; 4) -1.198; 5) -1.122; 6) -1.146; 7) -1.182.

## Parte II: Efecto de los Iones Alcalinos y Alcalinotérreos

En lo que se refiere al efecto que tienen las impurezas mas electro-negativas que el zinc, como son los iones metálicos alcalinos y alcalino-térreos, actuando todos ellos con una misma concentración en el proceso de depositación, se puede decir que de acuerdo a sus respectivas curvas de polarización, al aumentar la temperatura muestran un efecto depolarizante, que al igual que para el caso de sulfato de zinc puro tiene un significado físico comprensible. Además, al aumentar la densidad de corriente la polarización catódica aumenta también, tendiendo natural y progresivamente a su corriente límite específica. Para todas las impurezas se observan por igual estos efectos.

Así, todo lo anterior está representado gráficamente en las Figs. 15, 16, 17 y 18, las cuales corresponden a los iones alcalinos : Li, Na, K y Cs.

Cabe hacer notar que tanto los estudios hechos por medio de curvas de polarización para cada especie iónica a diferentes temperaturas, como la técnica del Método de Gorbachev,<sup>1</sup> solamente se aplicaron a los iones de la familia alcalina, aunque para fines de comparación entre familias se obtuvieron de la misma forma las curvas de polarización de todos los miembros de la clasificación alcalinotérrea aunque a una sola temperatura.

Mas adelante se presentaran los comentarios de los efectos producidos en el depósito electrolítico de zinc por un ion metálico de los alcalinotérreos, el berilio, el cual estando presente en el electrolito favore-

ce un depósito bastante característico y con propiedades esencialmente diferentes a todos los demás depósitos obtenidos en presencia del resto de los iones analizados.

Para conocer la naturaleza de la polarización catódica que acompaña la depositación de zinc, se graficó siguiendo el Método de Gorbachev el logaritmo de la densidad de corriente contra el inverso de la temperatura absoluta a un potencial de polarización constante para cada ion metálico de la familia alcalina (Figs. 19, 20, 21 y 22). Las curvas que representan la relación comentada tienen la característica de presentar un máximo a altas temperaturas en la región de potenciales de polarización bajos. Con un aumento en el potencial de polarización la curva se convierte en recta, definiéndose perfectamente su pendiente. Esta desviación de las curvas equipotenciales de la linealidad es indicio de que existe un sobrepotencial de cristalización.

En las Figs. 23, 24, 25, 26 y 27 se comparan entre si los miembros de las dos familias de metales considerados en este trabajo, a una temperatura dada en unión de las curvas características del sulfato de zinc puro. Se puede observar que estas curvas representan para todas las impurezas de la familia de los alcalinos a una misma temperatura una estimación del grado de depolarización del electrodo. Así, para el rango de temperaturas de trabajo la depolarización del proceso va en aumento de acuerdo al siguiente orden: Cs, K, Na y Li.

Para los metales alcalinotérreos la polarización crece conforme el listado siguiente: Ca, Mg y Be.

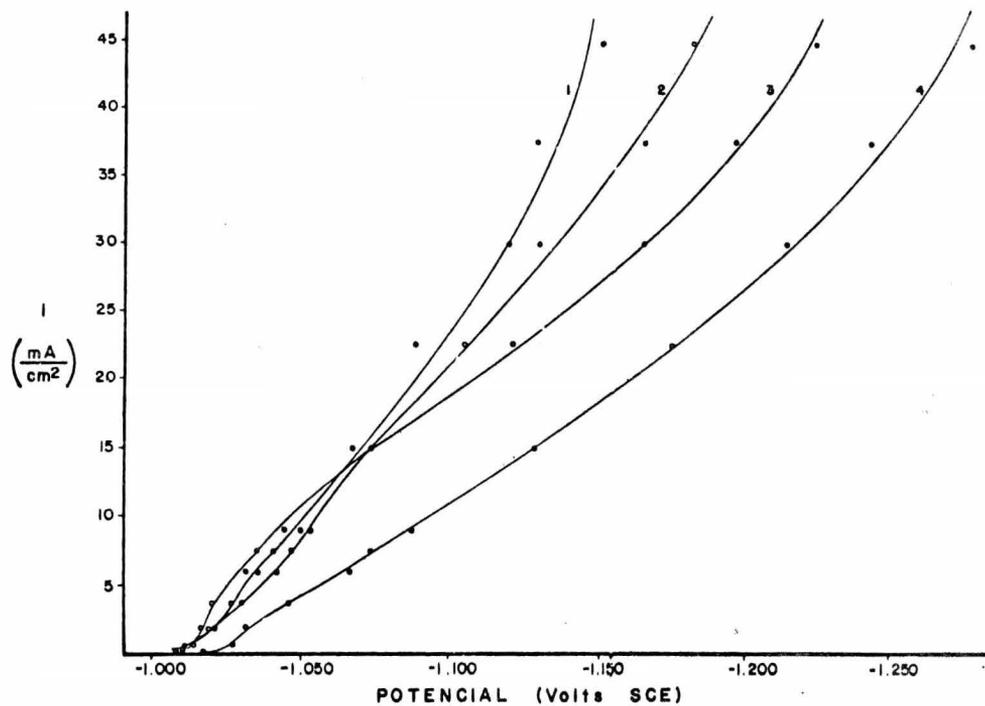


Fig. 15 Efecto de la Temperatura en la Curva del Potencial Catódico vs. Densidad de Corriente en  $\text{ZnSO}_4$  1 M conteniendo 0.15 g/l de Li (0.011 M). Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1) 50; 2) 40; 3) 30; 4) 20.

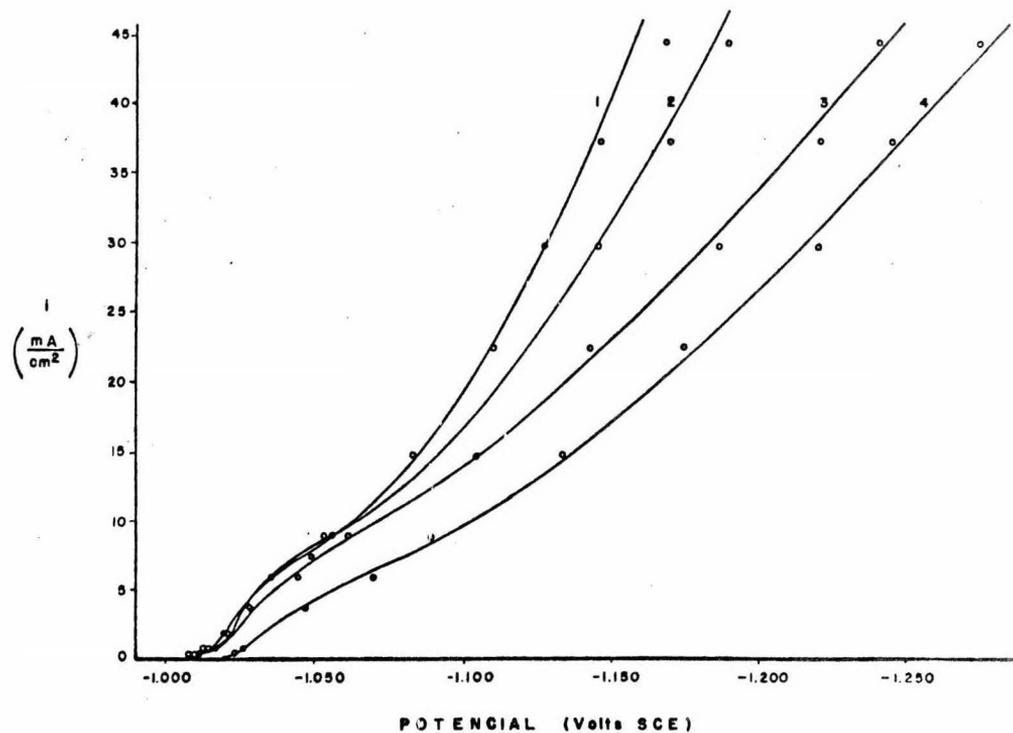


Fig. 16 Efecto de la Temperatura en la Curva del Potencial Catódico vs. Densidad de Corriente en  $\text{ZnSO}_4$  1 M conteniendo 0,5 g/l de Na (0,011 M). Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1) 50; 2) 40; 3) 30; 4) 20.

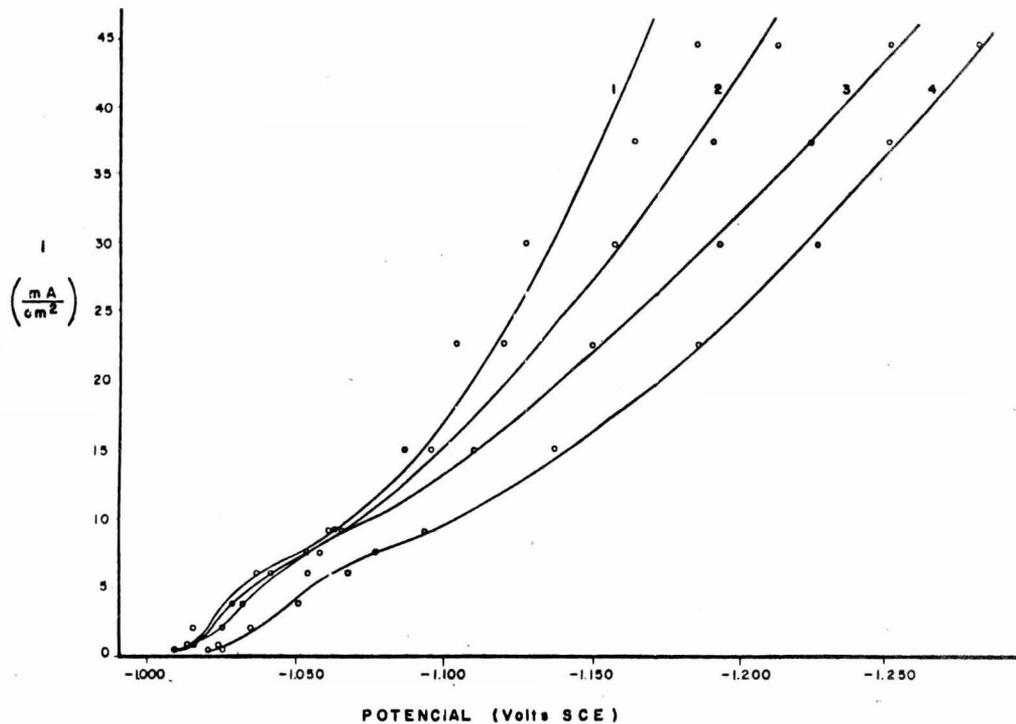


Fig. 17 Efecto de la Temperatura en la Curva del Potencial Catódico vs. Densidad de Corriente en  $\text{ZnSO}_4$  1 M conteniendo 0,86 g/l de K (0,011 M). Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1) 50; 2) 40; 3) 30; 4) 20.

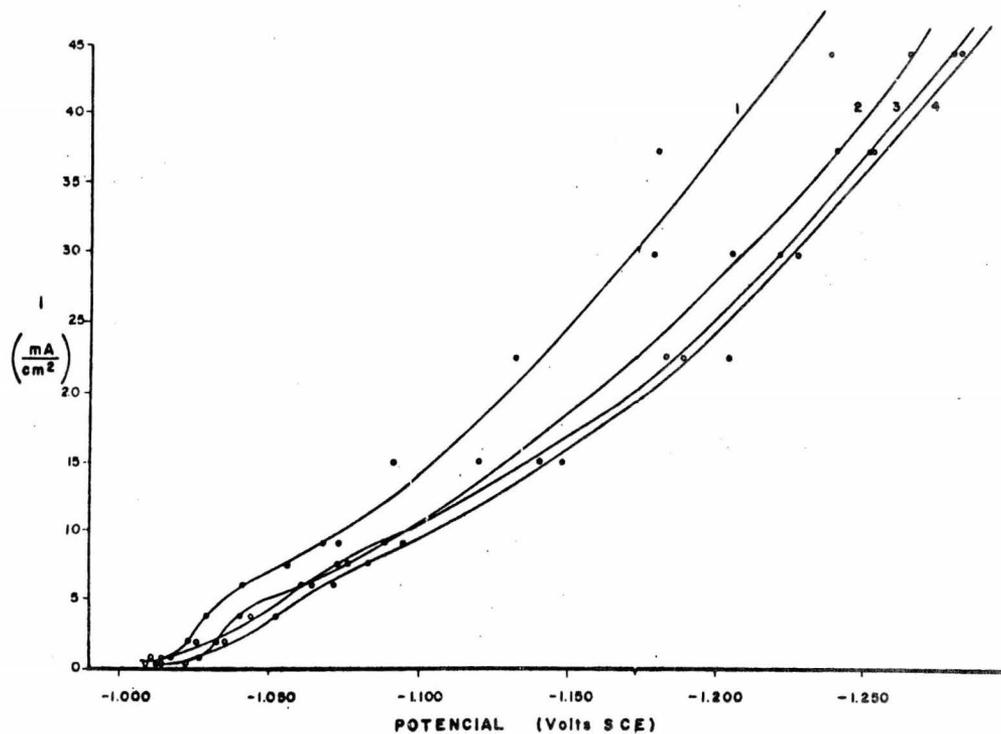


Fig. 18 Efecto de la Temperatura en la Curva del Potencial Catódico vs. Densidad de Corriente en  $\text{ZnSO}_4$  1 M conteniendo 2.92 g/l de Cs (0.011 M). Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1) 50; 2) 40; 3) 30; 4) 20.

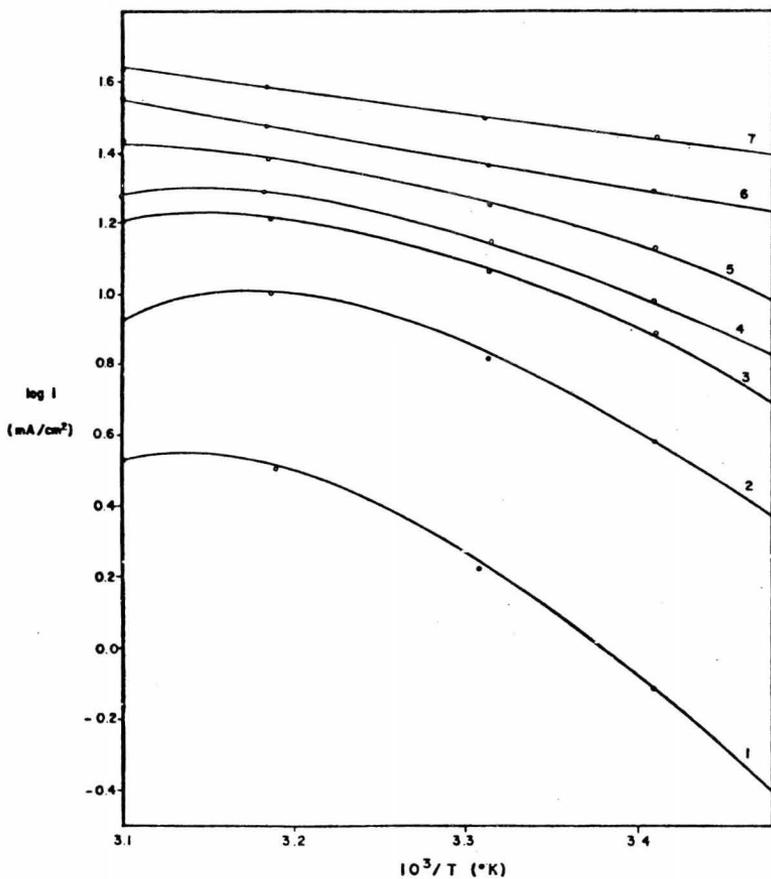


Fig. 19 Dependencia del  $\log$  de  $i$  con  $1/T$  en una solución 1 M de  $ZnSO_4$  contenido 0,15 g/lit de Li (0,011 M) a un potencial de polarización Constante.  
Volts: 1) -1,026; 2) -1,050; 3) -1,074; 4) -1,086; 5) -1,110; 6) -1,134; 7) -1,146

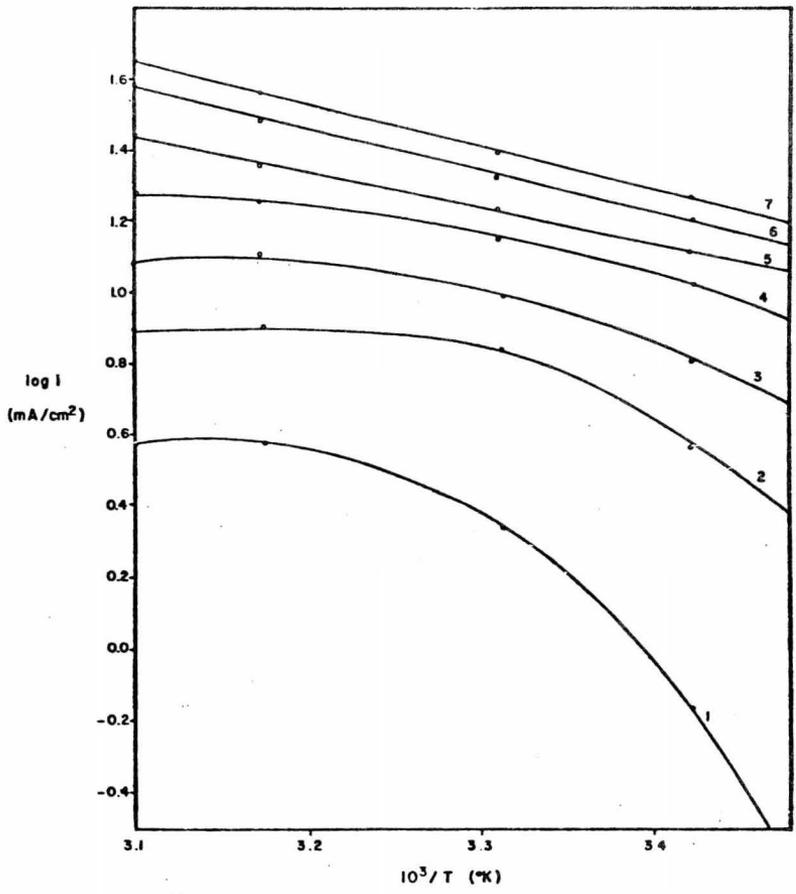


Fig. 20 Dependencia del log de  $i$  con  $1/T$  en una solución 1 M de  $ZnSO_4$  conteniendo 0.5 g/l de Na (0.011 M) a un Potencial de Polarización Constante. Volts: 1) -1.026; 2) -1.050 3) -1.074; 4) -1.098; 5) -1.122; 6) -1.146; 7) -1.158

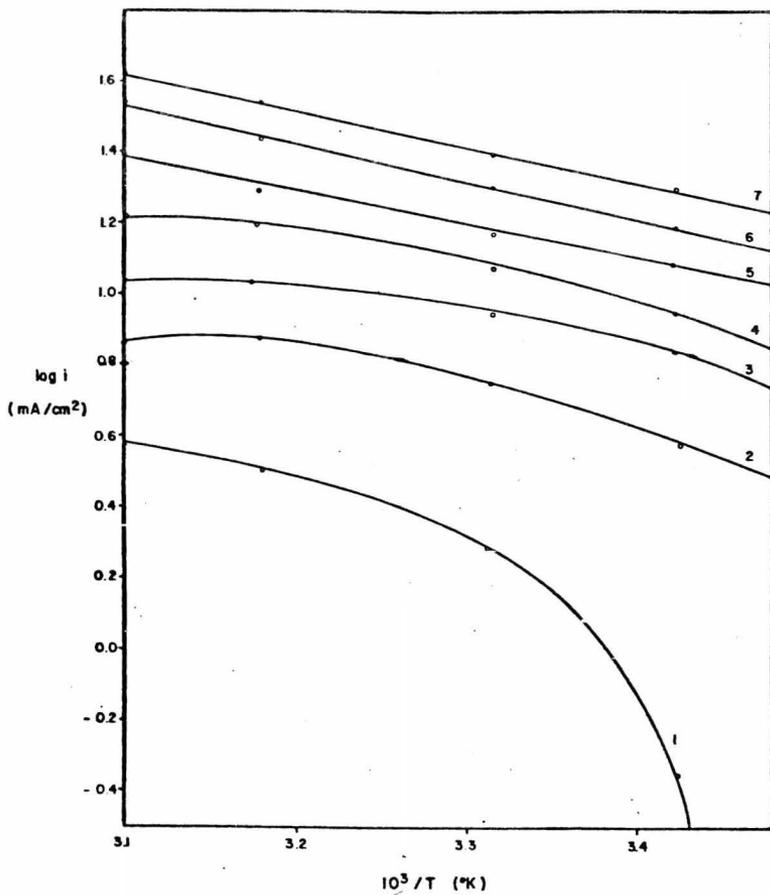


Fig. 21 Dependencia del log de  $i$  con  $1/T$  en una solución 1 M de  $ZnSO_4$  conteniendo 0.86 g/l de K (0.011 M) a un Potencial de Polarización Constante. Volts: 1) -1.026; 2) -1.050; 3) -1.074; 4) -1.098; 5) -1.122; 6) -1.046; 7) -1.170

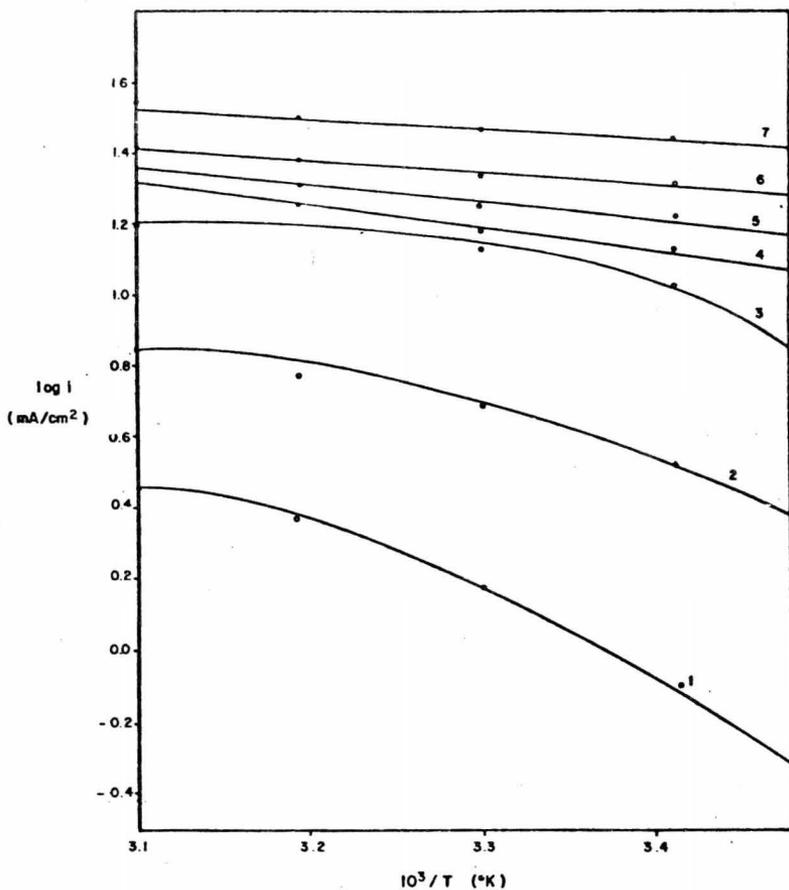


Fig. 22 Dependencia del log de  $i$  con  $1/T$  en una Solución 1 M de  $ZnSO_4$  conteniendo 2.92 g/l de Cs (0.011 M) a un Potencial de Polarización Constante. Volts: 1) -1.026; 2) -1.050; 3) -1.074; 4) -1.098; 5) -1.122; 6) -1.046; 7) -1.170

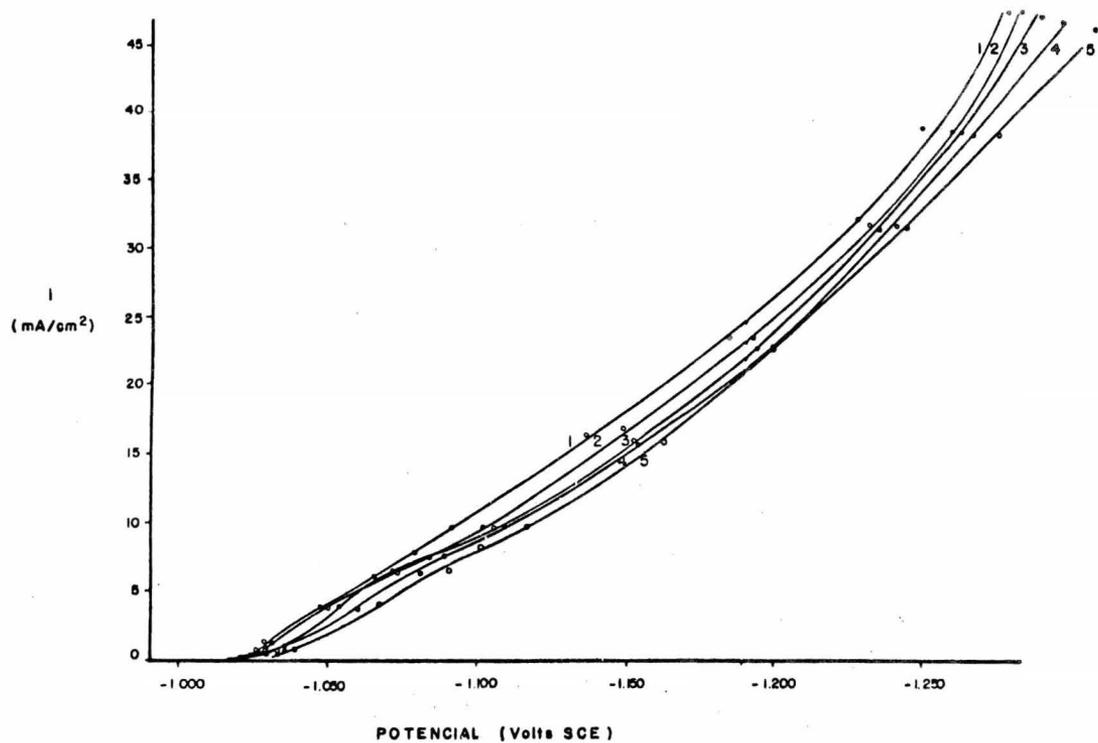


Fig. 23 Efecto Depolarizante de los Iones de la Familia de los Metales Alcalinos en el Proceso de Electrodeposición de Zinc. Temperatura 20 °C. Especies Iónicas: 1) Li, 2) Na, 3) K, 4) Ca, 5) Zn.

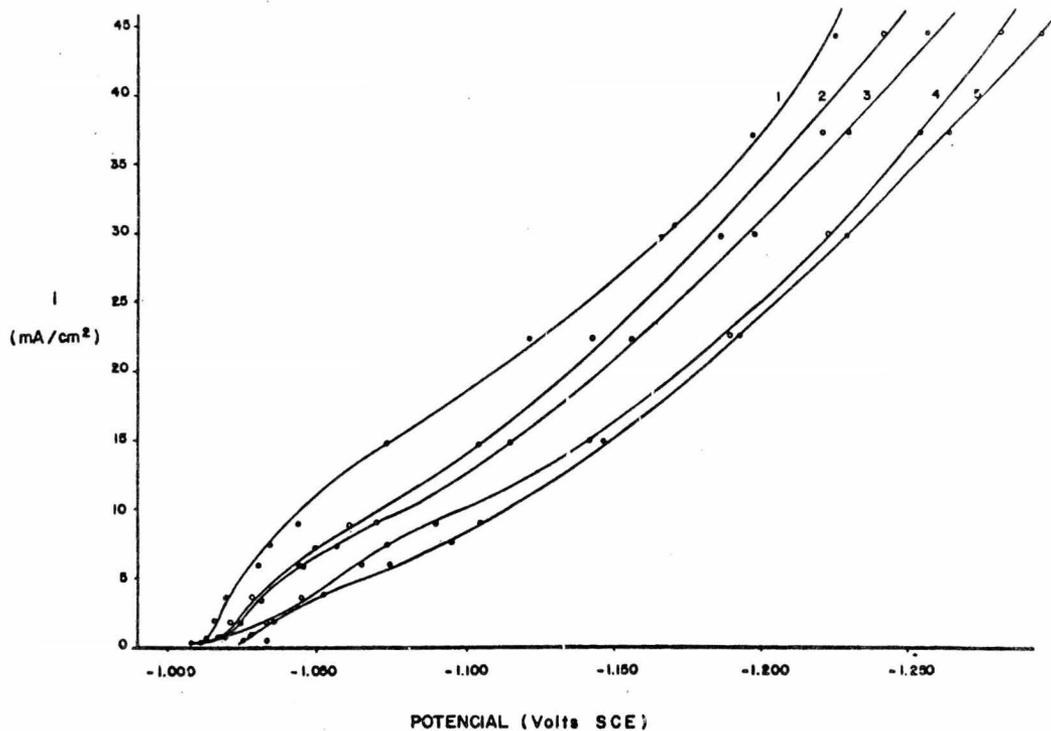


Fig. 24 Efecto Depolarizante de los Iones de la Familia de los Metales Alcalinos en el Proceso de Electrodeposición de Zinc. Temperatura 30 °C. Especies Iónicas: 1) Li, 2) Na, 3) K, 4) Cs, 5) Zn.

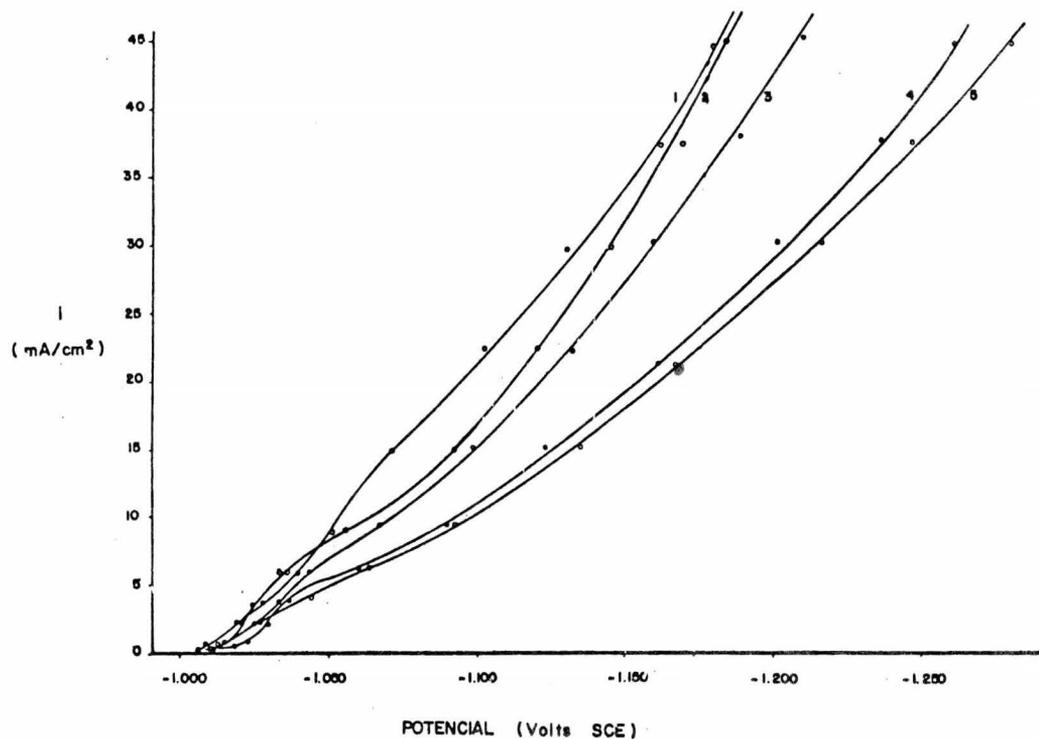


Fig. 25 Efecto Depolarizante de los Iones de la Familia de los Metales Alcalinos en el Proceso de Electrodeposición de Zinc. Temperatura 40 °C. Especies Iónicas: 1) Li, 2) Na, 3) K, 4) Ca, 5) Zn.

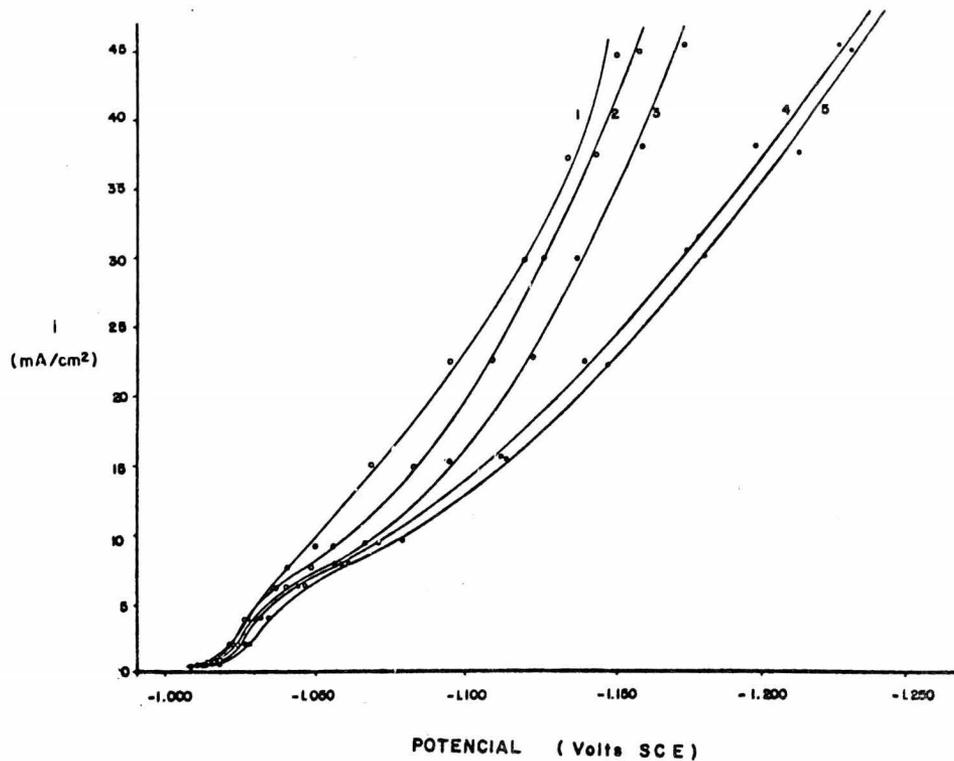


Fig. 26 Efecto Depolarizante de los Iones de la Familia de los Metales Alcalinos en el Proceso de Electrodeposición de Zinc. Temperatura 50 °C. Especies Iónicas: 1) Li, 2) Na, 3) K, 4) Ca, 5) Zn.

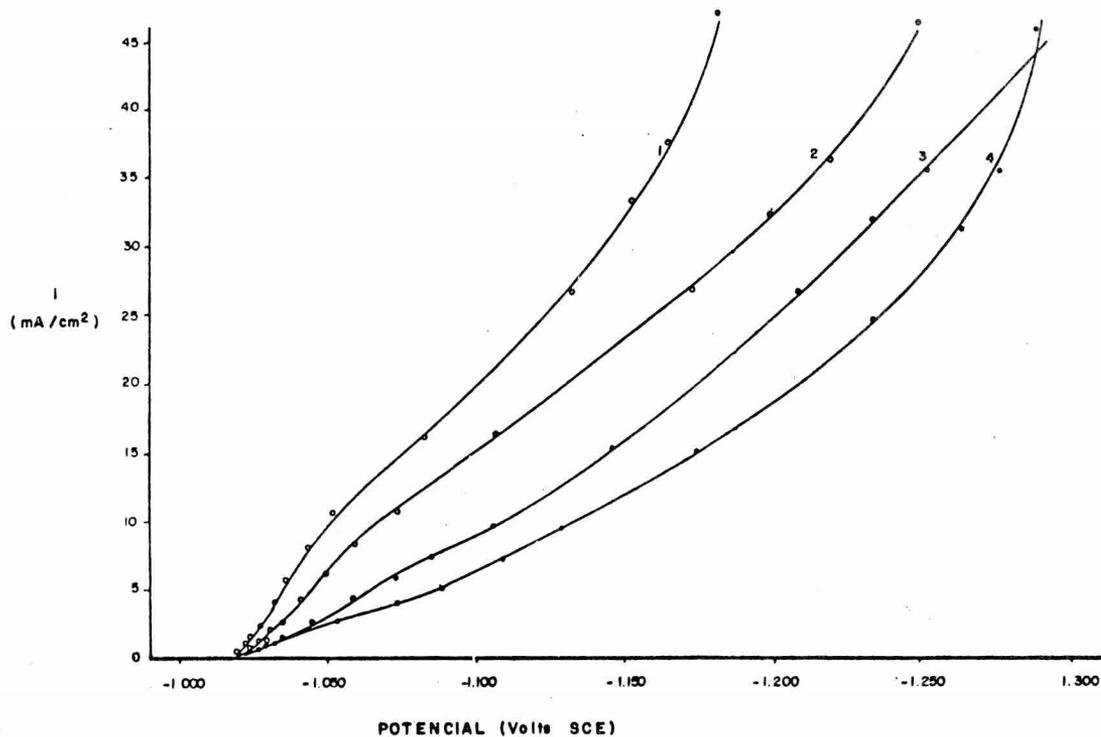


Fig. 27 Efecto Depolarizante de los Iones de la Familia de los Metales Alcalinotérreos en el Proceso de Electrodeposición de Zn. Temperatura 20 °C. Especies Iónicas: 1) Ca, 2) Mg, 3) Zn, 4) Be.

## DISCUSION DE RESULTADOS

### Parte I: Electrolito de Sulfato de Zinc Puro

En la solución de sulfato de zinc 1 M, a los potenciales de polarización estudiados, la velocidad de depositación catódica para el zinc, según se observa por el Método de Gorbachev, está limitada por un sobrepotencial de transferencia de carga, es decir, una de las etapas de la reacción electródica, aunque esto se observa solamente a potenciales de polarización relativamente bajos. Por el contrario, a potenciales altos, la velocidad de la depositación catódica de zinc está regida por un sobrepotencial de concentración, es decir, por el transporte de especies iónicas hacia el electrodo. Hay que notar que en este caso no existe un sobrepotencial de cristalización dentro del proceso. La diferencia entre los sobrepotenciales de transferencia de carga y de concentración la da la pendiente de las rectas, la cual es en sí la energía de activación del proceso (Apéndice II, A.c).

Parte II : Efecto de las Especies Iónicas Bajo Estudio en la Deposición de Zinc.

Los resultados obtenidos del tratamiento de los datos experimentales aplicando el Método Termocinético de Gorbachev,<sup>1</sup> muestran que para todas las impurezas alcalinas se presentan dos tipos de sobrepotencial, - que en un momento dado controlan el proceso de electrodeposición. Se observa que para bajas densidades de corriente existe un sobrepotencial de cristalización según la relación equipotencial no lineal del logaritmo de la densidad de corriente contra el inverso de la temperatura absoluta. Sin embargo, para densidades de corriente relativamente altas, el proceso se ve gobernado por un sobrepotencial de concentración según se puede ver por su pendiente.

Las impurezas, constituidas por iones metálicos más electronegativos que el zinc, parecen afectar el crecimiento cristalino de éste, por medio de un mecanismo que involucra la adsorción de impurezas en sitios de crecimiento. Este argumento es válido para todos los iones alcalinos y alcalinotérreos, exceptuando al berilio, del cual se habla en la siguiente sección con detalle.

Por lo dicho anteriormente, la situación es sumamente interesante ya que por un lado se sabe por las curvas de polarización que todas las impurezas alcalinas a una misma temperatura depolarizan el electrodo de acuerdo a la siguiente secuencia: Cs, K, Na y Li; y se puede integrar toda esta información generada pensando en el carácter adsorptivo que posee cada una de las impurezas, haciendo referencia forzosamente

a sus radios iónicos, por la siguiente razón: según lo establece Bockris,<sup>12</sup> para determinar si un ion va a entrar en contacto con el electrodo por adsorción, es necesario hacer un balance de las energías libres que intervienen en el proceso y que primordialmente son las interacciones de las moléculas de agua con el electrodo, las interacciones del ion con el electrodo y las interacciones del ion con las moléculas de agua, es decir, las energías de hidratación correspondientes. Dependiendo del resultado final del balance puede suceder que algunos iones pierdan energía libre al moverse hacia el plano interno de Helmholtz (IHP), siendo estos los que se adsorberán por contacto. Otros iones ganarán energía libre al adsorberse, así que no harán ningún intento por pasar del plano externo de Helmholtz (OHP) (Apéndices I, B y I, C).

Lo que determina el valor de la energía libre final dentro del balance son realmente las interacciones por hidratación que posee el ion. Si los iones están fuertemente hidratados los cambios energéticos para despojarse de sus moléculas de agua serán enormes y no habrá contacto directo con el electrodo.<sup>28,29,31</sup> Ahora bien, la hidratación depende mucho del radio iónico, habiendo por tanto una correlación entre la adsorción por contacto y el radio de los iones.

En el caso presente, el cesio es el ion que mayor radio posee y que en el balance de energías presenta un valor energético mínimo, siendo además el que polariza al cátodo en un mayor grado (Fig. 28).

Todo esto nos lleva a pensar que el cesio es adsorbido por contacto sobre el sustrato en mucho mayor grado que los demás iones, aunque también el Li, Na y K lo hacen en menor proporción.<sup>30</sup> Esto se deduce,

como se dijo antes, de acuerdo a la información contenida en las gráficas del Método Termocinético de Gorbachev,<sup>1</sup> en el cual se dice que en presencia de impurezas se observan sobrepotenciales de cristalización para bajas densidades de corriente, que ejercen control sobre el proceso.

Por otra parte, la adsorción de sustancias activas<sup>36a38</sup> que bloquean los sitios activos de descarga, causan un aumento de polarización en el electrodo (Apéndice II, C.d). Sin embargo, con todos los datos obtenidos hasta aquí, se observa que en la electrodeposición de zinc los iones alcalinos y alcalinotérreos reducen la polarización del electrodo. La ausencia de una relación directa entre la polarización y la estructura del depósito electrolítico, hace pensar que los iones que actúan como impurezas en el electrolito juegan un papel importante en varias etapas del proceso electrolítico<sup>32</sup> (Apéndice III).

Algunas investigaciones estructurales de la reacción de evolución de hidrógeno, han demostrado que el efecto retardante de este en la deposición electrolítica de zinc, está asociado con la adsorción de hidrógeno sobre la superficie electrolítica, lo cual hace mas lento el proceso (Apéndice IV).

Por tanto, la influencia que pudieran tener las impurezas iónicas metálicas dentro del proceso, sería la de eliminar en un gran porcentaje la unión metal-hidrógeno, inhibiendo al ion hidrógeno en algun lugar de la doble capa, sin promover directamente la descarga de los iones -- zinc.<sup>33a35</sup>

LA TERMODINAMICA DE LA ADSORCION POR CONTACTO<sup>12</sup>

ION	INTERACCIONES AGUA-ELECTRODO			INTERACCIONES ION-ELECTRODO			INTERACCIONES ION-AGUA			TOTAL
	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	$\Delta G$
Na <sup>+</sup>	28.1	3.6	27.0	-49.1	1.5	-49.6	39.5	11.2	36.1	+13.5
K <sup>+</sup>	21.1	6.7	19.1	-48.2	2.0	-48.8	33.9	5.2	32.3	+2.6
Cs <sup>+</sup>	20.9	10.7	17.7	-43.5	3.3	-44.5	17.7	-12.2	21.4	-5.4

56

Fig. 28

### Parte III : Efecto del Ion Berilio en las Propiedades del Depósito

#### Electrolítico.

Un aspecto importante que fue observado durante el proceso de depositación de zinc, fue la profunda diferencia existente entre las morfologías de los depósitos obtenidos a partir de soluciones de sulfato de zinc en presencia de iones berilio y los depósitos generados a partir de soluciones de sulfato de zinc puro y conteniendo iones alcalinos y alcalinotérreos como impurezas.

Se puede decir que la depositación de zinc a partir de soluciones de sulfato puras, presenta una dependencia entre el tipo de depósito y la densidad de corriente.<sup>40</sup> Para la región de bajas densidades de corriente usadas en este trabajo (0.3 a 2 mA/cm<sup>2</sup>), se estableció la aparición de un depósito con aspecto de musgo sobre la superficie catódica, conformando zonas aisladas y con estructura netamente microcristalina.

Arriba del valor de densidad de corriente de 2 mA/cm<sup>2</sup> se empezaban a desarrollar dendritas, las cuales no alcanzaron un crecimiento pleno debido a que el tiempo de la experiencia (en promedio 25 minutos) no lo permitió<sup>41</sup>. Se ha demostrado que el tiempo de observación es un factor muy importante para definir límites de densidad de corriente o de sobrepotencial dentro de un proceso como este.

Para el depósito predominantemente dendrítico y relativamente pobre, la adherencia al sustrato fué demasiado debil, pudiéndose desprender facilmente con un simple roce o con el chorro de agua de una pizeta.

Los depósitos de zinc obtenidos a partir de soluciones de sulfato conteniendo iones metálicos como impurezas (excepto el berilio), mostraron que su morfología variaba en cierto grado con respecto al caso de soluciones de sulfato puras. Tal parece que la presencia de una impureza suprime el crecimiento dendrítico en el depósito, aun para las densidades relativamente altas de la experiencia.

Sin embargo, las dendritas eran reemplazadas por un depósito consistente en pequeñísimos cristales, los cuales semejabán musgo muy fino y se distribuían uniformemente sobre la superficie del cátodo. Así pues, su apariencia era mas homogénea, aunque con cierto grado de porosidad. En lo que se refiere a la consistencia del depósito sobre el sustrato, se puede decir que aumenta tanto en densidad como en adherencia, aunque también se desprendió con facilidad,

El caso de depósitos de zinc a partir de soluciones de sulfato conteniendo iones berilio como impurezas, merece ser considerado como excepcional en razón de sus características particulares. El depósito fué sumamente compacto, evidentemente cristalino y fuertemente adherido al electrodo de trabajo, propiedades que permitieron realizar incluso operaciones de pulido metalográfico hasta llegar a superficies altamente esplendentes. Cabe aclarar que en estos casos el tiempo de depósito fué similar al permitido a las soluciones de sulfato puras y conteniendo el resto de los iones alcalinos y alcalinotérreos.

Para el efecto de comparar objetivamente el fenómeno referido en relación al berilio con el patrón correspondiente al zinc puro, se incluyen las fotografías de ambos casos en las Figs. 29, 30 y 31. Las dos

primeras presentan un acercamiento a la superficie del depósito de zinc (1000 X y 2000 X) en presencia de iones berilio y la tercera es el depósito de zinc a partir de una solución de sulfato puro (2000 X).

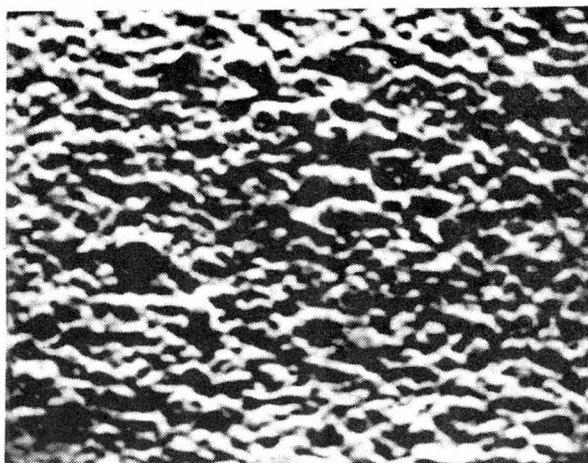


Fig. 29 Depósito de Zinc en presencia de berilio a 1000 X.

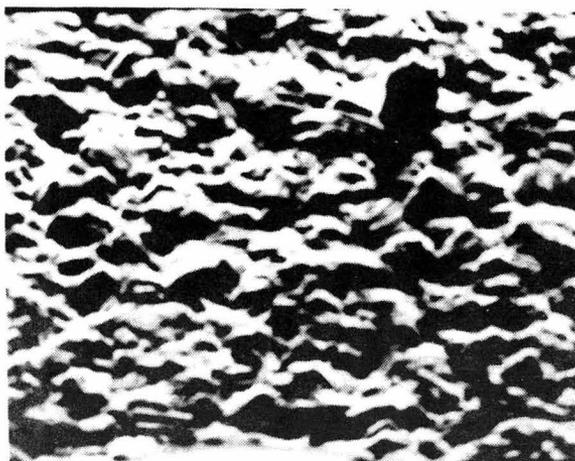


Fig. 30 Depósito de Zinc en presencia de berilio a 2000 X.

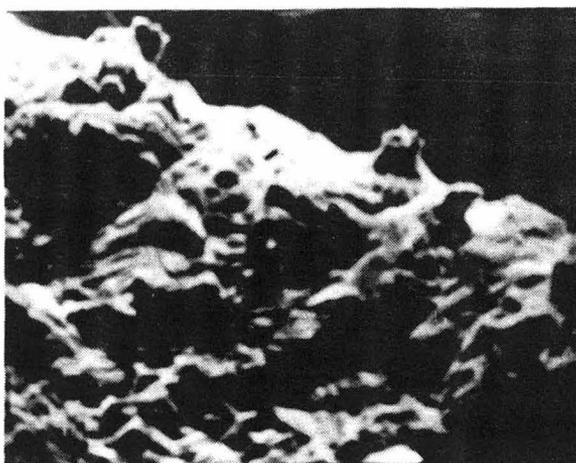


Fig. 31 Depósito de Zinc a partir de una solución de sulfato puro, 2000 X.

En la Fig. 29 puede observarse la disposición del depósito de zinc a 1000 X dando una idea de su textura. Las Figs. 30 y 31 pueden aportar mas información dado que ambas son a 2000 X, siendo evidente la diferencia morfológica. Se observa en las fotografías comentadas el desarrollo de pirámides de base triangular con un crecimiento macrospiral que verifica claramente el papel jugado por las dislocaciones de tipo tornillo en una electrocristalización sostenida.

Las condiciones en que se obtuvieron estos depósitos fueron diferentes a las normales adoptadas en las experiencias rutinarias con el objeto de hacer mas visibles las diferencias.

No es posible aventurar un criterio definitivo en la explicación de lo observado, sin la investigación mas exhaustiva del mecanismo seguido por las especies iónicas en el proceso de electrodeposición de zinc. Sin embargo, se puede presumir la incidencia de una deposición a nivel monocapa de berilio a un potencial mas positivo con respecto a su potencial reversible de Nernst.

En los últimos años se han compilado datos experimentales concernientes a los potenciales de deposición de fases metálicas y de las cantidades de a nivel monocapa de átomos metálicos sobre electrodos extraños, la cantidad total de carga de la monocapa adsorbida, el carácter iónico parcial de los adátomos, las isothermas de adsorción, la influencia de coadsorciones y mucho más, pero no se ha podido integrar toda esta información en un modelo físico convincente.

A partir de los trabajos referidos se puede suponer que el potencial químico de la primera monocapa de berilio ( $\mu_{ad.}$ ) es marcadamen-

te diferente del de la película metálica de Zinc ( $\mu$  met.), pudiéndose obtener estos de las condiciones de equilibrio de la reacción. Para establecer un modelo que explique cuantitativamente porqué la adsorción de una monocapa de átomos metálicos sobre un sustrato extraño es en muchos casos favorecida energéticamente comparado con el depósito metálico, se han tratado de correlacionar los cambios energéticos existentes con algunos otros parámetros físicos dentro del sistema. Un modelo generalmente aceptado del enlace metal-adátomo es aquel en que la cantidad de carga transferida del adátomo al metal es proporcional a la diferencia de electronegatividades de ambos. El enlace químico gana entonces una polaridad en la distribución electrónica. La electronegatividad absoluta puede ser aplicada tanto al sólido como al átomo y se define como  $\chi_M = 1/2 (I_A + E_A) \approx \phi$ , donde  $I_A$  y  $E_A$  son los potenciales de ionización y la afinidad electrónica del átomo respectivamente, los cuales equivalen a la función trabajo  $\phi$  en el metal.

Se ha demostrado que existe una correlación definida entre la electronegatividad de Pauling de un átomo y la función trabajo del sólido por medio de una conexión empírica que es ( $\phi$  en eV):

$$\chi_p = 0.5\phi - \text{Const.}$$

Además, se sabe que el enlace químico de los átomos adsorbidos, tiene un carácter polar, el cual aumenta al incrementarse la diferencia de función trabajo y disminuye al aumentar el cubrimiento.

La certeza de estos conceptos deberá ser comprobada en estudios posteriores, pues muy bien podría tratarse simplemente de un efecto catalítico <sup>48</sup> de los iones berilio en el proceso de electrodeposición.

## CONCLUSIONES

- La interpretación de los resultados arrojados por el desarrollo del Método Termocinético de Gorbachev, revela que el efecto de la temperatura sobre la velocidad de depositación y la polarización en la electrólisis de soluciones de sulfato de zinc puras, está controlado por un sobrepotencial de transferencia de carga.
- Se demostró que los iones metálicos de las familias alcalina y alcalinotérrea cambian el control del proceso a un sobrepotencial de cristalización, probablemente causado por un carácter adsorptivo de las impurezas.
- Sigue vigente la sugerencia establecida en estudios previos de que las impurezas alcalinas y alcalinotérreas eliminan la acción retardante del hidrógeno, depolarizando el cátodo.
- Es evidente que los iones metálicos berilio propician un cambio radical en la morfología del depósito de zinc, cuando están presentes como impurezas en el electrolito, lo cual puede deberse a una acción catalítica de la especie iónica, o bien, al fenómeno conocido como depositación a potenciales más positivos que el de equilibrio.

## RECOMENDACIONES

Se recomienda una investigación adicional, respecto a la cual los siguientes puntos se estiman apropiados:

- ° Ahondar mas en el mecanismo de la depolarización catódica debida a la acción inhibidora del hidrógeno por las impurezas presentes, preferentemente cuantificando la cantidad de hidrógeno evolucionado durante el proceso.
- ° Seguir con el estudio de la depositación de zinc en presencia de iones berilio, usando técnicas experimentales más adecuadas, tales como perfiles de corriente-potencial en voltametría cíclica, métodos ópticos o trazadores radiactivos.

APENDICE I

ESTRUCTURA DE LA INTERFASE

## PARTE A: ESTRUCTURA DE LA INTERFASE

### a) Concepto de la Región Interfacial

Toda reacción electroquímica entre cualquiera de los componentes de dos fases en contacto ocurre dentro de una capa interfacial, siendo esta región el enlace entre la electroquímica de solución y los procesos electródicos. La naturaleza de estos conceptos genera el estudio de la cinética de las reacciones de descarga y de ionización como base esencial para su entendimiento.

Por una parte, los conceptos relativos a la estructura y desarrollo de esta región interfacial son básicos para la discusión de los procesos que ocurren en el electrodo, mientras que por otro lado amplían el conocimiento de las propiedades específicas de los iones en solución, tales como las energías de hidratación, los radios de las capas primarias de solvatación de dichos iones, etc.

Así pues, cuando un electrolito es confinado en alguna región por una nueva fase, como por ejemplo un electrodo metálico, se establece una frontera entre las dos fases presentes. Se podría esperar por tanto que las características del electrolito, es decir, las propiedades uniformes que posee bajo condiciones de equilibrio, como son sus fuerzas atómicas iguales en promedio y en todas direcciones, las cuales presentan una isotropía perfecta y homogeneidad, fueran súbitamente interrumpidas en tal frontera. Sin embargo, la nueva fase presente ejerce su influencia sobre las partículas del electrolito que se encuentran en su vecindad, siendo ahora las fuerzas operantes sobre dichas partículas de tipo a-

anisotrópico, esto es, son diferentes en la dirección hacia la frontera comparadas con las que tienen una dirección hacia el seno del electrolito. Aun más, estas fuerzas debidas a la nueva fase ( electrodo ) sobre el otro lado de la fase frontera ( zona de contacto electrodo-electrolito ), varían con la distancia.

Como estas fuerzas son diferentes en el límite de fases comparadas con las fuerzas en el seno de la solución, las propiedades de la región fronteriza, o sea, de la interfase, diferirán de las propiedades del seno del electrolito. En resumen, las propiedades uniformes del electrolito son perturbadas en la región interfacial por la presencia de otra fase.

El arreglo de las partículas, sin embargo, depende de las fuerzas operantes sobre ellas, y como existen nuevas fuerzas cerca del límite de fases, tenderán a surgir nuevas estructuras, las cuales corresponderán a un compromiso entre las estructuras exigidas por ambas fases, por un lado las del electrodo y por otro las estructuras pedidas por la solución. Los iones y otras partículas responden a demandas contradictorias, adoptando posiciones de compromiso, las cuales son características de la región de la doble capa.

Así pues, la región interfacial es aquella zona tridimensional de transición en propiedades y estructura, que comprende a ambos lados de la superficie de contacto o intercara en un sistema de dos o más fases. Dicha región se extiende hacia el seno de la solución hasta un punto tal en donde ya no existen perturbaciones o influencias anormales, es decir, en donde las condiciones son de nuevo similares a las iniciales del sistema completo bajo consideración.

PARTE B: MODELOS ESTRUCTURALES PARA LAS INTERFACES ELECTRIFI-  
CADAS.

a) El Modelo del Condensador de Placas Paralelas. Teoría de Helmholtz-Perrin.

El concepto mas simple de las condiciones eléctricas de una interfase cargada, debido a Helmholtz, establece que la diferencia de potencial entre dos fases se puede suponer localizada entre dos planos de carga de signo opuesto separadas por una distancia 'd' (doble capa eléctrica) siendo la distribución de carga semejante a la de un condensador plano de superficie A y distancia 'd' entre sus placas (planos de los centros de carga). El potencial a través de la interfase varía linealmente con la distancia y por analogía se puede definir la capacidad diferencial  $C_H$  como:

$$\frac{dq}{dV} = \frac{e}{4\pi d} = C_H$$

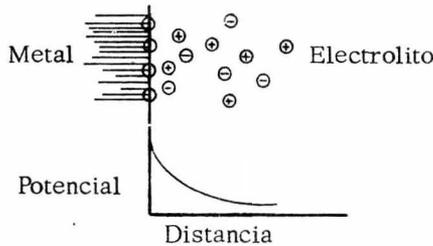
El modelo de la doble capa eléctrica de Helmholtz establece que la capacidad de la interfase metal-solución es independiente del potencial; pero esto no está de acuerdo con el hecho de que el valor de C depende claramente de la diferencia de potencial a través de la interfase, de la concentración iónica de la solución y de la naturaleza de sus componentes. Estos hechos no se pueden explicar en forma sencilla en base de la variación de  $\epsilon$  (constante dieléctrica) y de 'd' con el potencial y con la concentración y naturaleza de sus componentes.

Para tener en cuenta estos hechos se considera que la distribución de las cargas del lado de la solución es más compleja debido al movimiento térmico de las partículas y a las interacciones iónicas. Así, por razones energéticas, cer-

ca de un ion negativo es mas probable encontrar uno de signo opuesto. Esto da lugar a que del lado de la solución la distribución de cargas sea consecuencia del campo eléctrico existente en la interfase y de las interacciones de los campos eléctricos de los diferentes iones de la solución. El primero predomina a distancias menores que 'd' en tanto que el segundo lo hace a distancias mayores.

b) La Nube Ionica: Modelo de la Carga Difusa de Gouy-Chapman para la Doble Capa.

Por todo lo expuesto anteriormente, Gouy y Chapman supusieron que la distribución de cargas en la interfase tiene una estructura difusa.



En esta interfase la caída de potencial no es función lineal de la distancia. En el metal hay un plano de cargas del mismo signo, mientras que cargas de signo contrario se distribuyen del lado de la solución a lo largo de cierta distancia. La densidad de carga  $q_d$ , depende de la concentración del electrolito  $n^\circ$ , de la diferencia de potencial  $\psi_0$  en la interfase, de la temperatura y de la constante dieléctrica  $\epsilon$ , de acuerdo con la siguiente ecuación deducida por Gouy y Chapman

$$q_d = -2 \left[ \frac{e n^{\circ} k T}{2 \pi} \right]^{1/2} \operatorname{sen} h \frac{Z e_0 \psi_0}{2 k T}$$

La derivada de la carga eléctrica por unidad de área con respecto al potencial es, por definición, la capacidad eléctrica diferencial por unidad de área. Si la densidad de carga está expresada por la ecuación anterior, de ella se obtiene la capacidad de la doble capa difusa  $C_d$ .

$$C_d = \frac{\partial q_M}{\partial \psi_M} = - \frac{\partial q_d}{\partial \psi_M} = \left[ \frac{e^2 Z^2 e_0 n^{\circ}}{2 \pi k T} \right]^{1/2} \operatorname{cosh} \frac{Z e_0 \psi_M}{k T}$$

El modelo de la doble capa difusa explica la dependencia de  $C$  con el potencial dentro de cierto intervalo de este cuando el electrolito empleado no interacciona con la fase metálica. Si el electrolito interacciona se requieren nuevos ajustes al modelo.

### c) Modelo de Stern

Una estructura mas complicada, que puede contemplar la posibilidad de iones adsorbidos sobre el electrodo, fué propuesta por Stern. Su modelo mas sencillo de la doble capa consiste en la suma de las dos estructuras descritas anteriormente; la diferencia total de potencial a través de la interfase,  $\Delta \phi_s$ , resulta ser entonces la suma de la caída lineal del potencial en la doble capa de Helmholtz,  $\Delta \phi_H$  y la caída exponencial del potencial en la doble capa difusa,  $\Delta \phi_d$ , admitiendo la posibilidad de que las dos contribuciones sean del mismo signo o de signo opuesto. Asi se obtiene:

$$\frac{\partial(\phi_M - \phi_B)}{\partial q_M} = \frac{\partial(\phi_M - \phi_H)}{\partial q_M} + \frac{\partial(\phi_H - \phi_B)}{\partial q_M}$$

donde  $\phi_B$  es el potencial en el seno de la solución. En el denominador del último término se puede reemplazar  $\partial q_M$  por  $\partial q_d$  debido a que la carga total en el electrodo es igual a la carga difusa total, o sea:

$$\frac{\partial(\phi_M - \phi_B)}{\partial q_M} = \frac{\partial(\phi_M - \phi_H)}{\partial q_M} + \frac{\partial(\phi_H - \phi_B)}{\partial q_d}$$

Examinando cada término de la ecuación se ve que corresponden a recíprocos de capacidades diferenciales, pudiendo escribirse también como:

$$\frac{1}{C_S} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_d}$$

donde  $C_S$  es la capacidad total de la interfase. El resultado es idéntico a la expresión para la capacidad total desarrollada por dos condensadores en serie.

Puede concluirse, por tanto, que una interfase electrificada tiene una capacidad diferencial, la cual está dada por las capacidades de Helmholtz y de Gouy-Chapman en serie.

PARTE C: INTERACCION DEL METAL CON MOLECULAS DE AGUA Y LA  
ADSORCION DE IONES EN UN ELECTRODO HIDRATADO.

Una discusión estructural de la interfase electrificada debe comenzar por el hecho de que la mayoría de los sitios de una superficie electroódica están ocupados por moléculas de agua. Es posible determinar y demostrar por cálculos estimados como muy aproximados a la realidad que en ausencia de fuerzas dirigidas, al menos el 70 % de la superficie del metal debe estar cubierta con moléculas de agua.

Estas moléculas de agua desarrollan fuerzas que actúan constantemente sobre el electrodo, llegando a alterar diversos valores característicos que posee la interfase. Por principio de cuentas existen fuerzas de 'imagen', que surgen debido al carácter asimétrico de las moléculas de agua, es decir, el comportamiento dipolar del agua induce las cargas correspondientes en el metal. La fuerza entre un dipolo y una superficie metálica puede calcularse reemplazando al metal por un dipolo imagen y considerando entonces el proceso de interacción como dipolo-dipolo.

Existe otro tipo de fuerza entre las moléculas de agua y el metal, las fuerzas de dispersión. Estas resultan de que cada átomo, en un instante dado, tiene un momento dipolar instantáneo en el átomo contiguo de manera inducida, surgiendo una fuerza momentánea de dipolo-dipolo. Cuando estas fuerzas se promedian sobre todas las configuraciones electrónicas instantáneas de los átomos, existirá una fuerza atractiva, no direccional, que vendrá a ser la fuerza de dispersión.

Las fuerzas de dispersión son importantes, ya que contribuyen a la adsor-

ción en los electrodos.

Cuando el metal está cargado entran en función otras fuerzas, como las químicas y las de orientación (interacciones laterales entre moléculas de agua), que unidas a las anteriores afectan en cierto grado el valor del potencial de dipolo  $\Delta\chi$ , y con ello la estructura de la interfase.

Ahora bien, en presencia de iones la situación cambia totalmente, la adsorción específica de iones sobre una cierta superficie metálica depende, por una parte de la densidad de la carga  $q_M$  y por otra de las propiedades individuales de los mismos iones.

Debido a las fuerzas electrostáticas de atracción con carga positiva creciente, o negativa decreciente, se favorecerá la adsorción de aniones y se impedirá la de cationes. Para variaciones de  $q_M$  en sentido contrario sucederá lo inverso, es decir, aumentará la adsorción de cationes y disminuirá la de aniones.

La diferente adsorbabilidad de los diversos iones debe atribuirse en la mayor parte de los casos, a las fuerzas de unión con las moléculas del solvente que se determinan en función de la estabilidad de las capas de solvatación primarias. Esto resulta también del hecho de que generalmente los iones de menor energía de solvatación se adsorben con mayor fuerza. Así, por ejemplo, la adsorbabilidad de los aniones  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  o de los cationes  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $N(CH_3)_4^+$ ,  $N(C_3H_7)_4^+$  en distintos metales, aumenta en ese orden.

La adsorción de cationes es comunmente mas debil que la de aniones de radios similares debido a su mayor energía de solvatación. En muchos casos, sin embargo, hay que tener en cuenta que las fuerzas de unión entre los iones y la superficie metálica, están determinadas por fuerzas covalentes, como es

de esperarse en el caso del ion  $\text{CN}^-$  y otros iones orgánicos. A la fecha no es posible aún afirmar nada sobre la magnitud y calidad de tales aportaciones.

La adsorción por contacto puede ser medida por el siguiente método: Supóngase que se desea conocer la adsorción por contacto de iones cloro y que para tal fin se obtiene el exceso de superficie total  $\Sigma$  de esa especie por medio de mediciones electrocapilares. Una condición necesaria radica en incorporar a la celda un electrodo no polarizable, el cual permita la fuga de iones hidrógeno a través de su superficie. Así pues

$$\left( \frac{\partial \gamma}{\partial \mu_{\text{hid}}} \right)_{V \text{ cte.}} = \Sigma$$

De aquí se calcula la densidad de carga en exceso  $q^-$  debida a los iones negativos

$$q^- = Z_- F \Sigma = -F \Sigma$$

La separación de la carga negativa adsorbida por contacto del exceso de superficie debe por tanto involucrar un modelo de la interfase.

Se asume que el exceso de carga catiónico  $q^+$  en la región interfacial debe estar en la región de Gouy-Chapman. Para conocer  $q^+$  se emplean las siguientes ecuaciones

$$\left( \frac{\partial \gamma}{\partial V} \right)_{\text{comp. cte.}} = -q_M = q_S$$

si

$$q_S = q^+ + q^-$$

$$q^+ = q_S - q^-$$

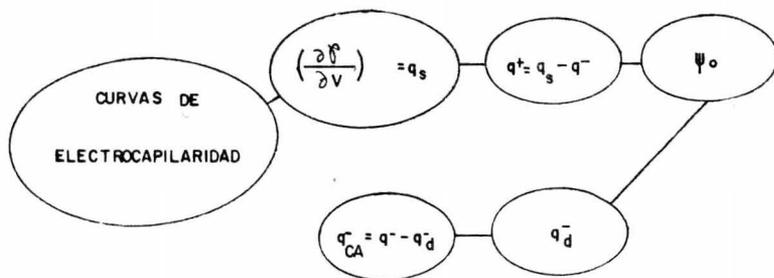
Arguyendo que  $q^+$  está en la capa difusa, se puede usar la teoría de Gouy-Chapman para obtener el potencial en el OHP,  $\psi_0$ , correspondiente a la diferencia de potencial dada a la cual el exceso total de superficie de iones positivos fué determinado. Así

$$q_d^+ = \left( \frac{en^0 kT}{2\pi} \right)^{1/2} \left( e^{-Z_+ e_0 \psi_0 / kT} - 1 \right)$$

Obteniendo  $\psi_0$ , se procede a obtener  $q_d^-$  de una expresión similar:

$$q_d^- = \left( \frac{en^0 kT}{2\pi} \right)^{1/2} \left( e^{-Z_- e_0 \psi_0 / kT} - 1 \right)$$

El último paso es sustraer esta carga aniónica en la región difusa del exceso de superficie total de cargas negativas, expresado como carga,  $q^-$ . El resultado es entonces la carga negativa que existe en el IHP y es también la carga adsorbida por contacto  $q_{CA}^-$



La adsorción por contacto debe afectar la capacidad de la interfase y para examinar esta influencia debe ser derivada una relación entre  $C$  y  $q_{CA}$ .

Siguiendo el mismo procedimiento de Stern, en que la capacidad total de la interfase equivale a dos condensadores en serie, se obtiene la expresión:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{K_{M \rightarrow OHP}} - \left( \frac{1}{K_{M \rightarrow OHP}} - \frac{1}{K_{M \rightarrow IHP}} \right) \frac{q_{CA}}{dq_M}$$

donde  $K$  son las capacidades integrales entre dos regiones. Esta es la expresión para la capacidad de una interfase en presencia de iones adsorbidos por contacto.

APENDICE II

CINETICA DE LAS REACCIONES

ELECTROQUIMICAS

## PARTE A. CINÉTICA DE LAS REACCIONES ELECTROQUÍMICAS.

### a) La transferencia de cargas en la electrólisis y sus implicaciones químicas y eléctricas.

La transferencia de carga a través de la interfase electrificada, consiste esencialmente en intercambio de electrones entre el electrodo y partículas en el lado de la solución. La partícula involucrada en la transferencia puede ser una molécula neutra, un ión complejo o un ión simple. Al suponer que la partícula es un ión localizado en el OHP y que acepta o dona un electrón en el electrodo, su estado de valencia cambiará necesariamente cuando ocurra dicha transferencia. Si por ejemplo, el ión dona electrones al electrodo, su estado de valencia aumentará, es decir, el ión se deselectronizó u oxidó.

Una conclusión simple surge de aquí: la transferencia de carga a través de una interfase, implica transformaciones químicas; controlando la dirección, el grado y la velocidad de la transferencia electrónica a través de la interfase, se puede ejercer control sobre las reacciones químicas.

Existe, sin embargo, otro aspecto de la transferencia de carga. La transferencia de electrones entre el electrodo y las partículas en el IHP o OHP, puede considerarse como dirigida normalmente al lugar de la interfase. Una transferencia electrónica dirigida, es pues, el transporte de carga, una corriente de electricidad. La transferencia de carga implica una corriente eléctrica a través de la interfase.

b) La velocidad de las reacciones en la interfase bajo un campo eléctrico igual a cero.

Se puede dar comienzo al tratamiento de la cinética electroquímica, partiendo de un panorama en donde la interfase metal-solución esté totalmente electrificada, con cargas localizadas sobre la superficie metálica y sobre el lado de la solución, con un campo operando a través de las dos fases. Pero los factores básicos se comprenden mejor si se siguen los eventos desde el inicio, es decir, a un  $t=0$ , cuando un electrodo metálico es sumergido en una solución electrolítica. Lo que se tiene en el instante de la inmersión es que los lados de la interfase metal-solución están descargados. Así  $|q_M| = |q_S| = 0$ .

De aquí, se implica que no exista ninguna diferencia de potencial, ni tampoco un campo eléctrico operando en la región interfacial.

Sin embargo, la interfase metal-solución puede no estar en equilibrio siendo la termodinámica la que indique si una reacción de transferencia de electrones va ocurrir en tal caso.

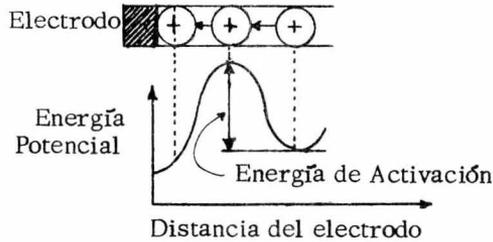
El criterio preciso para un equilibrio a través de una interfase, es la igualdad de los potenciales electroquímicos de las especies que puedan pasar a través de la interfase. Es decir que:

$$(\bar{\mu}_{A^+})_{\text{sol.}} = (\bar{\mu}_{A^+})_{\text{elect.}}$$

siendo  $A^+$  un receptor de electrones en la solución. Si existe una diferencia en tales potenciales químicos, entonces el gradiente de potencial químico actúa como la fuerza conductora en un proceso de difusión, llevándose a cabo la reacción de transferencia de carga bajo un campo cero, cuya velocidad estará dada por consideraciones puramente cinético-químicas. El proceso de un ión "saltan



do" desde la solución hasta el metal, es similar al de difusión, es decir, el salto de un ión desde un sitio hasta otro, existiendo en ambos casos una barrera de energía potencial.



La frecuencia con la cual un ión salta exitosamente la barrera de energía de activación para lograr la reacción de transferencia de carga es:

$$\vec{k}_c = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

donde  $\Delta G^\ddagger$  es la energía libre estándar de activación, el cambio en energía libre requerido para remontar la cima de la barrera cuando existe un campo eléctrico cero actuando sobre el ión en su movimiento. Cuando a esta frecuencia de salto se le multiplica por la concentración del aceptor de electrones,  $C_{A+}$ , se obtiene la velocidad de la reacción de electronización bajo campo eléctrico cero:

$$\vec{v}_c = \frac{kT}{h} c_{A+} e^{-\Delta G_c^\ddagger / RT}$$

La flecha sobre  $v_c$  indica que es una reacción de electronización y el subíndice  $c$  indica que es una velocidad puramente química. La expresión anterior puede separarse en:

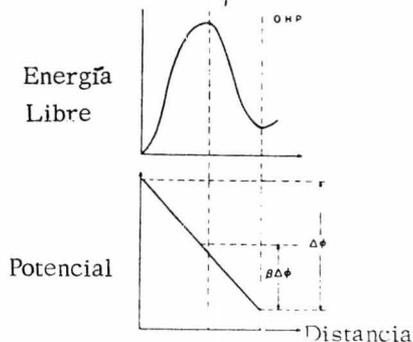
$$\vec{v}_c = \vec{k}_c C_{A+}$$

donde la porción independiente de la concentración  $\vec{k}_c$ , es la constante de velocidad, teniendo una dimensión de  $\text{segundo}^{-1}$ .

c) La velocidad de una reacción de transferencia electrónica bajo la influencia de un campo eléctrico.

Una vez que la reacción de transferencia de carga ocurre, el metal adquiere una carga positiva y el lado de la solución una carga negativa; ambos lados de las interfases metal-solución se vuelven cargadas. Se produce una diferencia de potencial por tal separación de carga y se crea un campo eléctrico. Como el campo eléctrico afecta la velocidad de movimiento de las cargas, las velocidades de las cargas electrónicas deben ser afectadas por este campo incipiente en la interfase; así, el trabajo realizado por el ión positivo para vencer la barrera energética potencial, tiene que incluir el trabajo eléctrico.

Este trabajo eléctrico de activación del ión, está dado por la carga  $e_0$  sobre el ión por la diferencia de potencial, a través de la cual, el ión se mueve para alcanzar el máximo. Sin embargo, con respecto a este trabajo electrostático, la contribución a la energía libre estándar de activación para una reacción en que el ión vaya desde la solución hasta el electrodo, sólo será parcial, es decir, solamente un porcentaje,  $\beta$ , de  $\Delta\phi$  total, será de importancia para tal proceso.



Entonces  $\beta\Delta\phi$  es la cantidad por la cual la barrera energética para la transferencia del ión al electrodo, es abatida para una reacción de electronización. Así, la contribución eléctrica para la energía libre de activación es:  $+\beta F\Delta\phi$ . Entonces, en la presencia de un campo, la energía libre de activación total para una reacción de electronización, es igual a la suma de las ener-

gías libres de activación tanto química como eléctrica:

$$\vec{\Delta G}^{\circ \ddagger} = \vec{\Delta G}^{\circ \ddagger} + \beta F \Delta \phi$$

y la velocidad de la reacción de electronización:

$$v_e = \frac{kT}{n} C_{A^+} e^{-\vec{\Delta G}^{\circ \ddagger} / RT} = \frac{kT}{n} C_{A^+} e^{\vec{\Delta G}^{\circ \ddagger} / RT} e^{-\frac{\beta F \Delta \phi}{RT}}$$

Cuando a  $\vec{v}_e$  se le multiplica por la carga por mol de cargas positivas, se obtiene la densidad de corriente de electronización,  $\vec{i}$ .

$$\vec{i} = F \vec{v}_e = F \frac{kT}{n} C_{A^+} e^{-\beta F \Delta \phi / RT}$$

donde  $\vec{i}$  tiene las dimensiones de amperes/cm<sup>2</sup>.

La anterior expresión exponencial, la cual fué establecida inicialmente por Butler y Volmer, simboliza la unión entre el campo eléctrico y la velocidad de la transferencia electrónica a través de la interfase. Muestra que para cambios pequeños en el campo, se producen grandes cambios en la densidad de corriente.

Por todo lo dicho anteriormente, se podrá pensar que cada interfase debería comportarse como una interfase idealmente polarizable, donde cada lado de la interfase acumularía cada vez más y más carga, haciendo muy difícil las posteriores transferencias de carga. Sin embargo, el aspecto que falta de tratar está basado en el principio de reversibilidad microscópica, el cual tiene argumentos casi idénticos a aquellos aplicables a una reacción de electronización.

De aquí, si el campo dirigido, estorba a la transferencia iónica de la solución al electrodo, la ayuda a través del salto en la dirección opuesta, siendo el trabajo eléctrico de activación para la reacción de deselectionización:

$$+ F ((1 - \beta) \Delta \phi)$$

La velocidad de la reacción será pues:

$$\vec{v}_e = \vec{k}_c C_D e^{(1-\beta)F\Delta\phi/RT}$$

y la densidad de corriente:

$$\vec{i} = F \vec{k}_c C_D e^{(1-\beta)F\Delta\phi/RT}$$

donde D es un átomo neutro, el cual donará electrones.

Habiendo pues una reversibilidad de la reacción, debe de existir algún valor del campo o de la diferencia de potencial  $\Delta\phi$  en el cual la velocidad electródica de pérdida de electrones sea igual a la ganancia de electrones, es decir, que la corriente de electronización y deselectronización sean iguales:

$$\vec{i} = \vec{i}$$

Este valor corresponde a la diferencia de potencial al equilibrio  $\Delta\phi_e$  la cual es característica de cada interfase. A este valor, tanto la carga del metal, como la carga del lado de la solución y el campo a través de la interfase, se mantienen constantes.

d) La interfase en equilibrio. La densidad de corriente de intercambio al equilibrio.

Cuando la interfase metal-solución está en equilibrio, no existe una corriente neta a través de ella, sin embargo, las reacciones de electronización y deselectronización continúan ocurriendo, pero a la misma velocidad.

Así, a la diferencia de potencial, correspondiente al equilibrio dichas corrientes pueden ser designadas por un mismo término. A tal magni

tud se le denomina densidad de corriente de intercambio al equilibrio,  $i_0$ .

$$i_0 = \bar{i} = F k_c C_A e^{-\beta F \Delta \phi_e / RT} = \bar{i} = F k_c C_D e^{(1-\beta) F \Delta \phi_e / RT}$$

Estas densidades de corriente de intercambio, reflejan las propiedades cinéticas de cada sistema interfacial particular, pero desgraciadamente no hay un método de medida para cuantificarlos, debido a que no existe un flujo neto de cargas. Sin embargo, más adelante se mencionará cómo es posible determinar la  $i_0$ .

e) La interfase se desvía del equilibrio; la densidad de corriente al no equilibrio  $i$ . El sobrepotencial  $\eta$ .

En cada electrodo de la celda electrolítica, se establecen equilibrios dinámicos que representan a las reacciones que ahí se efectúan. Cada uno de ellos comprende un proceso anódico y otro catódico, cuyas respectivas velocidades de reacción se pueden expresar mediante densidades parciales de corriente, una anódica ( $i_+ > 0$ ) y otra catódica ( $i_- < 0$ ), de modo que la velocidad de reacción neta de cada proceso total sea la suma algebraica de las densidades de corriente parciales. En el potencial de equilibrio, en cada electrodo resulta que  $|i_+| = |i_-|$ .

Cuando se conecta un generador de voltaje externo con la celda electrolítica, se perturba el equilibrio, y circula entonces una corriente eléctrica neta a través de cada interfase. Las densidades parciales de corriente, anódica y catódica, no son ahora iguales en cada interfase. En un electrodo (ánodo) la corriente neta es  $I = |I_+| - |I_-| > 0$ , en tanto que en el otro (cátodo) re-

sulta  $i = |I_+| - |I_-| < 0$ . El paso de corriente está asociado con un desplazamiento del potencial de cada electrodo de su valor en el equilibrio. Ese desplazamiento se le conoce como polarización del electrodo. La diferencia entre el potencial del electrodo cuando circula corriente y su potencial de equilibrio se denomina sobrepotencial. El sobrepotencial anódico  $\eta_a$  es entonces:

$$\eta_a = \Delta\phi_a - \Delta\phi_{e,a}$$

y el sobrepotencial catódico  $\eta_c$  es:

$$\eta_c = \Delta\phi_c - \Delta\phi_{e,c}$$

En forma más general:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_e + (\Delta\phi - \Delta\phi_e) = \Delta\phi_e + \eta$$

La expresión para el flujo de corriente al no equilibrio es:

$$i = \left[ Fk_c C_D e^{(1-\beta)F\Delta\phi_e/RT} \right] e^{(1-\beta)F\eta/RT} - \left[ Fk_a C_A e^{-\beta F\Delta\phi_e/RT} \right] e^{-\beta F\eta/RT}$$

Sin embargo, los términos dentro de las llaves corresponden a la densidad de corriente de intercambio en el equilibrio,  $i_0$ . Así:

$$i = i_0 \left[ e^{(1-\beta)F\eta/RT} - e^{-\beta F\eta/RT} \right]$$

Esta ecuación es fundamental en transferencia de carga. Se debe

a Butler y Volmer y muestra cómo la densidad de corriente a través de la interfase metal-solución depende de la diferencia,  $\eta$ , entre la actual diferencia de potencial al no equilibrio y la diferencia de potencial en equilibrio.

#### f) Aproximaciones de alto y bajo campo para la ecuación de Butler-Volmer,

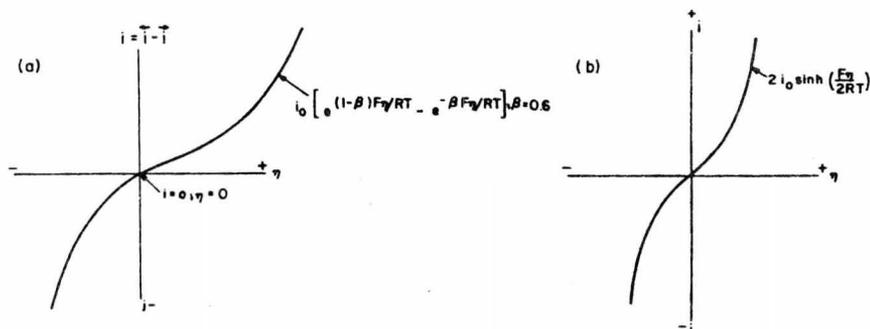
Todas las relaciones derivadas hasta aquí, cubren solamente el caso

más simple, que es el de la reacción de transferencia de un solo electrón en una sola etapa. En casos más complejos, aparecen cambios importantes, dependiendo precisamente de la trayectoria seguida y del mecanismo aplicado. La curva  $i$  vs.  $\eta$  obtenida al graficar la ecuación de Butler-Volmer se asemeja mucho al gráfico de una función de seno hiperbólico. Existe, de hecho, bases para afirmar ésto, ya que si suponemos que el factor de simetría es  $1/2$ , la ecuación básica se convierte en:

$$i = i_0 (e^{+F\eta/2RT} - e^{-F\eta/2RT})$$

la cual será una curva de  $i$  vs.  $\sinh \eta$  de forma simétrica, ya que:

$$i = 2 i_0 \sinh \frac{F\eta}{2RT}$$



La dependencia de la densidad de corriente respecto al sobrepotencial (a) es de la forma de una función hiperbólica ( $\sinh$ )

De aquí, magnitudes iguales de  $\eta$  en ambos lados del cero, producen corrientes iguales; y viceversa, iguales corrientes de electronización y deselectronización, producirán iguales sobrepotenciales. Esta función de seno hiperbólico tiene dos casos límites. El primero de ellos es cuando el -

sobrepotencial  $\eta$  es numéricamente grande. Es la aproximación llamada de alto campo. Bajo estas condiciones:

$$e^{F\eta/2RT} \gg e^{-F\eta/2RT}$$

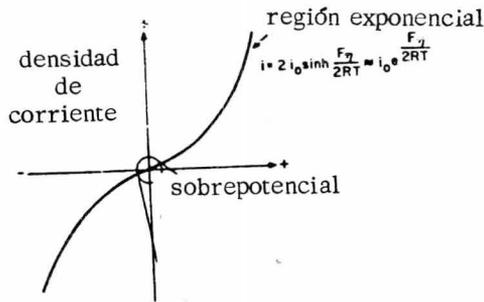
por tanto

$$2 \sinh \frac{F\eta}{2RT} \approx e^{F\eta/2RT}$$

y por lo que

$$i = i_0 e^{F\eta/2RT}$$

o sea, la densidad de corriente se incrementa exponencialmente con el sobrepotencial  $\eta$ . Ver la figura siguiente.



El segundo caso límite es cuando el sobrepotencial  $\eta$  es pequeño. Es la aproximación de bajo campo. Bajo estas condiciones, se considera que  $(F\eta/2RT) \ll 1$  y se usa la aproximación:

$$\sinh \frac{F\eta}{2RT} \approx \frac{F\eta}{2RT}$$

reduciendo la ecuación de Butler-Volmer al caso especial:

$$i = i_0 F\eta / RT$$

Hay que hacer notar que por medio de la aproximación de alto cam

po se puede deducir la relación de Tafel, quien fué el que dió a conocer las primeras medidas que mostraban la conducta de la ecuación:

$$i = i_0 e^{(1-\beta) F\eta/RT}$$

Así, partiendo de aquí:

$$\eta = \frac{-RT}{(1-\beta)F} \ln i_0 + \frac{RT}{(1-\beta)F} \ln i$$

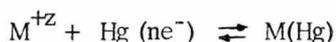
$$\eta = \frac{-2.303 RT}{(1-\beta) F} \log i_0 + \frac{2.303}{(1-\beta) F} \log i$$

llegamos a su relación empírica:

$$\eta = a + b \log i$$

## PARTE B. PROCESOS DE TRANSPORTE EN LA ELECTROLISIS.

Cuando una corriente eléctrica atraviesa una interfase, se producen, en principio, procesos de transporte hacia ambos lados de la interfase. En la electrólisis hay que tener en cuenta dichos procesos, particularmente en el electrodo de gotas de mercurio. Durante la electrodeposición de cationes sobre un electrodo de mercurio:



desaparecen necesariamente los cationes que se encuentran en las proximidades del electrodo. Para mantener la reacción se requiere un transporte continuo de iones desde el interior de la solución hacia el electrodo. Este transporte puede ocurrir de tres maneras diferentes: por migración, por difusión y por convección.

La migración iónica es el proceso de transporte de iones de ambos signos debido a la acción del campo eléctrico en la celda electrolítica. El flujo de iones así transportados, que constituye una corriente de migración, tiende a anular el campo eléctrico interno.

La contribución migratoria al transporte de una sustancia participante en una reacción electroquímica complica, en muchos casos, la cinética del proceso. Por ello, muchas veces es conveniente mantenerla tan baja como sea posible. Esto puede hacerse agregando a la solución un exceso de un electrolito conductor que no tome parte en la reacción y que tampoco reaccione en las condiciones de trabajo. Como electrolito inerte o sopORTE, como generalmente se le llama, se usan comunmente sales de-

metales alcalinos, cuyos iones son difícilmente oxidables o reducibles.

La difusión es un proceso de transporte debido a una diferencia de potenciales químicos dentro del sistema. Así, el cambio de la concentración iónica en las cercanías del electrodo, establece una modificación local del potencial químico con respecto a su valor en el seno de la solución. Esto ocasiona un movimiento de iones positivos desde el interior de la solución hasta el electrodo que tiende a homogeneizar la concentración iónica total. La corriente asociada con este proceso de transporte se denomina corriente de difusión. La difusión tiene lugar en sentido opuesto al del gradiente, con una velocidad dada por:

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dni}{dt} = - \frac{D_i c_i}{RT} \text{ grad } \mu_i$$

La convección es un movimiento en masa de la solución, producido por una fuerza que actúa sobre todo el fluido. Las características de la convección dependen de la geometría del sistema y de sus propiedades hidrodinámicas. El transporte convectivo es muy sensible a la agitación.

La influencia de la convección en el transporte de materia se describe por medio de las leyes fundamentales de la hidrodinámica. De acuerdo a ello, la variación con el tiempo de la concentración  $c_i(x, y, z, t)$  de la sustancia  $X_i$  en el punto  $x, y, z$  dentro de la solución está dada por la ecuación diferencial (despreciando la contribución migratoria):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left( \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \right) - \left( u \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} + v \cdot \frac{\partial c_i}{\partial y} + w \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} \right)$$

u, v, y, w son las componentes de la velocidad de flujo paralelas a los ejes x, y, z de un sistema de coordenadas ortogonales. El primer sumando de la derecha da la variación de la concentración con el tiempo a consecuencia de la difusión (segunda ley de Fick) para difusión lineal en tres dimensiones. El segundo sumando da la debida a la convección. La causa principal de este proceso, reside en que en el transcurso de la reacción, aparecen diferencias de densidad en la interfase electródica debido a variaciones de concentración o de temperatura. El flujo así ocasionado se denomina convección natural.

a) Una ecuación cinética mas completa.

La ecuación que a continuación se expone, es la forma mas general de la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_0(e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} - e^{-\frac{\beta F \eta}{RT}})$$

y es válida para una reacción electródica total que se realiza en multi-etapas, en la cual puede haber transferencia de electrones en otros pasos, diferentes al paso limitante de la reacción y en la cual este paso limitante, o lento, puede ocurrir  $\nu$  veces por ocurrencia de la reacción en su totalidad.

Aquí,  $\alpha$  y  $\beta$  son llamados coeficientes de transferencia y agrupan a los siguientes parámetros, característicos de cada reacción:

$$\alpha = \frac{n - \bar{\delta}}{\nu} - r\beta = \frac{\bar{\delta}}{\nu} + r\beta = \bar{\alpha}$$

siendo

$$\bar{\alpha} + \alpha = \frac{n}{\nu}$$

donde  $n$  es el número total de electrones que se transfieren en la reacción global,  $r$  es la cantidad de electrones transferidos en la reacción limitante del proceso, es decir, en el paso lento de la reacción total;  $\bar{r}$  son los electrones que han sido transferidos en los pasos precedentes a la etapa limitante;  $\nu$  es el número estequiométrico del paso lento y nos dice cuántas veces tiene que repetirse este paso para que la reacción total se lleve a cabo una sola vez. Finalmente  $\beta$  es el factor de simetría.

## PARTE C. METODOS EXPERIMENTALES.

En general, la velocidad de una reacción electroquímica, o la corriente neta de reacción,  $I_r$ , que le es equivalente, depende del sobrepotencial del electrodo de trabajo,  $\eta$  y del tiempo  $t$ . Para determinar la relación entre  $I_r$ ,  $\eta$  y  $t$ , hay, en principio, dos caminos: o bien se aplica al sistema un sobrepotencial conocido,  $\eta = f(t)$  y se mide la intensidad que circula por la celda de trabajo,  $i(t)$  o por el -- contrario, se fija una  $I = g(t)$ , midiéndose entonces  $\eta(t)$ . Como las funciones  $f(t)$  y  $g(t)$  pueden ser muy variadas, así también se han desarrollado gran número de métodos especiales de medida, de los -- cuales se verán los más importantes.

### a) Métodos de medida para procesos estacionarios.

En muchos casos, aplicando un potencial constante ( método potenciostático) o una corriente constante ( método galvanostático), en un tiempo más o menos largo, se alcanza un estado estacionario en el cual  $I$ , ó  $\eta$ , no cambian con el tiempo. La relación funcional ---  $I = F(\eta)$  entre los valores estacionarios de  $I$  y de  $\eta$  se conoce -- como "curva corriente-potencial" o "curva de polarización" estacionaria .

Estas curvas pueden obtenerse de dos maneras distintas: en el método directo, se mide el potencial  $V_{ref}$  entre el electrodo de -- trabajo y el de referencia ( capilar de Luggin) cuando fluye corriente por la celda de trabajo (electrodo de trabajo y contraelectrodo) .

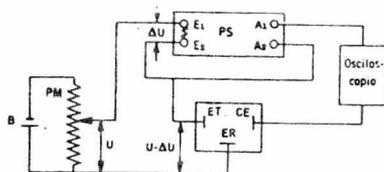
En muchos casos, en  $V_{ref}$ . pueden incluirse caídas óhmicas considerables entre el electrodo de trabajo y la punta del capilar Luggin.

En el método indirecto, se hace uso de un conmutador mecánico o electrónico, el que conecta el electrodo de trabajo, ya sea con el contraelectrodo o con el de referencia. De este modo, cuando se mide  $V_{ref}$ . no hay flujo de corriente ni tampoco caídas óhmicas de potencial, ya que éstas desaparecen en un tiempo extraordinariamente corto al efectuarse la desconexión entre electrodo de trabajo y contraelectrodo. En estas medidas hay que tomar en cuenta la variación del sobrepotencial que ocurre en el electrodo de trabajo luego de la interrupción de la corriente ( $t = 0$ ), para lo cual la medida de  $V_{ref}$ . debe efectuarse a tiempos diferentes ( $t = 10^{-4}$  a  $10^{-6}$  seg.) extrapolando luego a  $t = 0$ .

#### b) Métodos de medida para procesos no estacionarios.

##### 1b. Medidas Potenciostáticas.

En este método se aplica un potencial constante ( $\eta = cte.$ ) al electrodo de trabajo y se mide la variación de la corriente  $I$  con el tiempo. Se obtiene así una curva corriente-tiempo potenciostática. Para mantener el potencial constante, independiente de la corriente que circula, es necesario hacer uso de equipos mecánicos o electrónicos de control. Los aparatos correspondientes se denominan "potenciostatos". El principio de trabajo de un potenciostato electrónico se visualiza con ayuda de la siguiente figura:



Por medio de una fuente de poder B y un potenciómetro PM, se aplica entre la entrada del potencióstato  $E_1$  y el electrodo de referencia ER, el potencial constante  $\Delta V$ , que corresponde al potencial deseado entre el electrodo de trabajo ET y ER. Hasta que no se alcanza este valor, existe un potencial  $\Delta V$  sobre la resistencia de entrada ( $E_1 - E_2$ ) del potencióstato. La resistencia de entrada es muy alta, de modo que la corriente que circula entre los conectores de entrada y la celda de referencia es despreciable, por lo cual, además, el electrodo de referencia prácticamente no se polariza.

El potencial de entrada  $\Delta V$ , sin embargo, hace fluir una corriente de polarización  $I(t)$  que depende de  $\Delta V$  entre la salida  $A_1$  y  $A_2$  del potencióstato (que en este caso trabaja como amplificador de corriente) y la celda de trabajo ET + CE. De este modo cambia el sobrepotencial del electrodo de trabajo y la celda de referencia (ET + ER), toma el valor deseado  $V$ . Del mismo modo, si debido a la reacción electroquímica en estudio, el sobrepotencial se aparta del valor  $V$ , cambiará también  $\Delta V$  y con él la corriente de polarización hasta que el potencial vuelva a tomar el valor previamente fijado.

Como el potencial en la celda de referencia siempre difiere del valor fijado  $V$  en el valor del potencial de entrada  $\Delta V$ , éste representa un error inevitable, por lo cual debe de mantenerse tan pequeño como sea posible. Esto significa que el grado de amplificación de un potenciostato debe ser el máximo posible.

La aplicación súbita de un sobrepotencial está siempre ligada a la carga de la doble capa del electrodo de trabajo, por lo que siempre, al comenzar la medida, hay que tener en cuenta una corriente capacitiva  $I_c = C_D \, d\eta / dt$  que se suma a la corriente de la reacción. El tiempo necesario para que ocurra la carga de la doble capa depende, esencialmente, de la resistencia del electrolito,  $R_\Omega$ , entre el electrodo de trabajo y la punta del capilar de Luggin, la que en serie con la capacidad de la doble capa,  $C_D$ , proporciona la constante de tiempo:

$$\tau_c = R_\Omega \cdot C_D$$

El tiempo necesario para que el sobrepotencial alcance el valor fijado depende de  $\tau_c$  y también del tiempo de respuesta del potenciostato mismo.

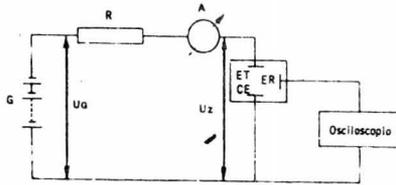


En el método potenciostático la corriente disminuye constantemente con el tiempo (figura). El ascenso inicial rápido corresponde a la

corriente capacitiva.

2b). Medidas galvanostáticas.

En el método galvanostático se aplica al sistema una corriente constante ( $I = \text{cte.}$ ) y se determina la variación del sobrepotencial con el tiempo. - Con ello se obtiene en este caso, una curva potencial-tiempo galvanostática. - Los circuitos necesarios para mantener la constancia de la corriente son muy simples en general.



La celda de trabajo se conecta en serie con una resistencia de gran valor,  $R$ , y un instrumento de medida  $A$  a una fuente de corriente continua  $G$ , - cuyo potencial  $V_G$  (200 - 300 V), es mucho mayor que el potencial de la celda -  $V_Z$  (1 - 2V) y que la variación de potencial esperada.

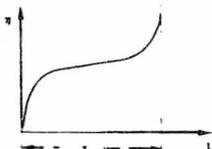
Por la ley de Ohm  $I = (V_G - V_Z) / R$ , de modo que la variación relativa de  $I$  cuando cambia  $V_Z$  estará dada por:

$$\frac{\Delta I}{I} \approx \frac{V_Z}{V_G - V_Z}$$

Se ve que la constancia de  $I$  será mayor cuanto mayor sea  $V_G$ . En la siguiente figura se representa cómo varía, en principio, el potencial con el tiempo. Aquí también la primera parte, más empinada, corresponde a la car

ga de la doble capa. La constante de tiempo para ese proceso es del orden:

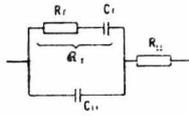
$$\tau_c = \frac{\eta \cdot C_p}{I}$$



A tiempos más largos, aparece un empobrecimiento continuo de los reactivos de la reacción de transferencia en el borde de la doble capa, hasta que la concentración se hace prácticamente nula (para intensidades de corriente suficientemente grandes). El tiempo necesario para que esto ocurra se conoce como "tiempo de transición". El sobrepotencial por su parte, va aumentando primero lentamente y luego del tiempo de transición mucho más rápidamente, hasta que aparece una nueva reacción electroquímica (en soluciones acuosas, por ejemplo, la descarga de iones  $H^+$  u  $OH^-$ ).

### 3b). Medidas con corriente alterna.

Este tipo de medida es de gran importancia en el estudio de la doble capa y sus bases son las siguientes: el comportamiento de un electrodo -- cuando se le aplica un potencial alterno puede visualizarse haciendo uso de los llamados "circuitos equivalentes", que se componen de resistencias y capacitores conectados en serie o en paralelo. En la figura se muestra un circuito equivalente de uso muy común.



en la que  $R_\Omega$  es la resistencia óhmica del electrodo, conectada en serie con la impedancia  $\mathcal{Q}_r$  y con la capacidad de la doble capa,  $C_D$ . Estas, a su vez, se encuentran en paralelo entre sí.  $\mathcal{Q}_r$ ,  $C_D$  y  $R_\Omega$ , componen la impedancia de polarización,  $\mathcal{Q}_p$ , que a su vez, se compone de la resistencia de polarización  $R_p$  y la capacidad de polarización  $C_p$ . Por tanto,  $R_p$  tiene una componente óhmica  $R_p$  y una capacitiva,  $1/wC_p$  ( $w/2\pi$  = frecuencia de la corriente alterna).

En general, una corriente alterna sinusoidal de intensidad  $I = I_{MAX}$  multiplicada por  $\text{sen } wt$  ( $I_{MAX}$  = amplitud de la corriente alterna) ocasiona sobre la impedancia  $\mathcal{Q}_p$  el sobrepotencial:

$$\eta = |\mathcal{Q}_p| \cdot I_{\text{máx}} \cdot \text{sen}(wt - \beta)$$

donde  $\beta$  es el ángulo de fase.

Ahora bien, con datos obtenidos de la variación del sobrepotencial con el tiempo, podemos conocer las cargas y descargas del condensador de la doble capa, su capacidad, las intensidades de las reacciones electroquímicas - todo esto por medio de relaciones desarrolladas para el estudio de la doble capa.

## PARTE C. LOS DISTINTOS TIPOS DE SOBREPOTENCIAL.

Cuando un flujo de corriente es inducido a través de un electrodo, se puede asumir que primero se aplica una tensión eléctrica externa, igual al potencial eléctrico de equilibrio, y después, un adecuado sobrepotencial. Si los cambios que ocurren en el electrodo durante una reacción electroquímica fuesen perfectamente reversibles, una pequeña desviación del equilibrio sería suficiente para causar un cambio en el sistema y así, un sobrepotencial infinitesimal conduciría a un flujo de corriente finito.

En la práctica, sin embargo, las reacciones electroquímicas, como todos los procesos reales, no son termodinámicamente reversibles. Para vencer las causas de esta irreversibilidad, es necesario incrementar lo que puede ser llamado "la potencia motivadora" de la reacción en el electrodo, o sea el predominio del potencial eléctrico sobre el químico: el sobrepotencial.

Entonces, para inducir el paso de una corriente finita, es necesario proporcionar al electrodo un sobrepotencial finito de una magnitud adaptada a la magnitud de las fuerzas operantes en el sistema. Estas fuerzas que causan un sobrepotencial, pueden ser usadas convenientemente como una base para la clasificación siguiente: sobrepotenciales de transferencia, de difusión, de reacción, de resistencia y de cristalización. Los sobrepotenciales de difusión y reacción generalmente se consideran juntos, dentro del concepto de sobrepotencial de concentración  $\eta_c$ , ya que ambos se deben a variaciones de concentración (más estrictamente, actividad) en la interfase.

En total, se distingue entre los siguientes sobrepotenciales fundamentales: de transferencia  $\eta_T$ , de difusión  $\eta_D$  y de reacción  $\eta_R$  los cuales se agrupan en el de concentración  $\eta_c$ , de cristalización  $\eta_k$ , de resistencia  $\eta_a$ .

a) Sobrepotencial de transferencia.

El sobrepotencial de transferencia puede entenderse al considerar el proceso electródico como una reacción química. Como con todas las reacciones químicas, se tendrá una cierta energía de activación a vencer, y de aquí que se llevará a cabo con una velocidad finita de reacción. En general, la velocidad de reacción será más baja cuanto mayor sea la energía de activación. Como la reacción en el electrodo puede ser invertida usualmente, es necesario considerar dos reacciones: una hacia adelante y la otra en sentido contrario. Cada una de estas reacciones tendrá su propia energía de activación y su propia constante de velocidad.

Como se había visto, en el equilibrio las dos reacciones proceden con una misma velocidad y de aquí que no haya un cambio químico neto. Así mismo, la transferencia de carga en ambas reacciones (catódica y anódica), es de una magnitud igual, obteniéndose por ello una corriente neta igual a cero.

El sobrepotencial de transferencia es el incremento (tomado algebraicamente, es decir, positivo o negativo) en el potencial eléctrico, que favorecerá el paso de cargas en la dirección correspondiente a una de las dos reacciones electródicas parciales y al mismo tiempo, previene la transferencia de cargas correspondiente a la otra reacción parcial.

El sobrepotencial proporciona energía en una sola dirección y puede vencer la energía de activación de solamente una de las dos reacciones. Si por ejemplo, la reacción hacia adelante es catódica, un sobrepotencial negativo vencerá la energía de activación para esta reacción, y acelerará la transferencia catódica de cargas; la reacción directa se volverá más rápida

que la que se realiza en sentido contrario y la corriente catódica será de mayor intensidad que la anódica.

Así pues, resultará una cierta corriente catódica neta que podrá ser detectada con un instrumento de medida. Un sobrevoltaje positivo producirá el efecto opuesto, dando una corriente anódica.

b) Sobrepotencial de difusión.

El sobrepotencial de difusión, es causado por la velocidad limitada a la cual la sustancia electroquímicamente activa, la cual es consumida durante la electrólisis, puede ser reemplazada en el electrodo, en caso de que este reemplazamiento ocurra solamente por difusión desde el seno de la solución. Para que una electrólisis proceda a una intensidad de corriente constante, manteniendo igual todas las demás condiciones, la concentración de la solución involucrada, en la reacción electródica, debe permanecer invariable. Como la reacción consume a la sustancia electroquímicamente activa, su concentración tiende a disminuir cerca del electrodo, debiendo de ser abastecida desde el seno de la solución.

Esta renovación puede ocurrir por migración bajo la influencia del campo eléctrico entre los electrodos, por convección, o por difusión. Esto último es el caso más usual. Pero generalmente esta renovación es lenta, de tal suerte que la película de solución que está en íntimo contacto con el electrodo metálico, se empobrece en sustancias electroquímicamente activas. El potencial eléctrico en equilibrio es por tanto alterado y para hacer que la reacción proceda a la misma velocidad, se le debe de dar al electrodo un incremento en el potencial eléctrico para regresar al sobre-

potencial al mismo valor que tenía antes del cambio en concentración.

El sobrepotencial de difusión es debido entonces al hecho de que el potencial eléctrico en el equilibrio, al cual es referido el sobrepotencial, ha sido calculado a partir de una concentración de sustancias electroquímicamente activas que no corresponde a la de la sustancia que determina actualmente el equilibrio electroquímico en la frontera electrodo-solución, sino a la concentración existente en el seno de la solución.

c) El sobrepotencial de reacción.

Este tipo de sobrepotencial es debido a un mecanismo similar al del sobrepotencial de difusión. Compensa los efectos de cambios en la concentración debidos a reacciones químicas diferentes a las electródicas, es decir, a reacciones secundarias que consumen o producen las sustancias electroquímicamente activas.

Supóngase por ejemplo, que la sustancia consumida durante el proceso electródico es generada por una reacción química que precede al proceso electroquímico; entonces, si esta reacción precedente es suficientemente rápida, la sustancia electroquímicamente activa siempre tendrá una concentración relativamente constante cerca del electrodo. Sin embargo, si esta reacción es lenta en comparación con la velocidad a la cual la sustancia electroquímicamente activa es consumida por la reacción del electrodo, habrá un abatimiento en su concentración con resultados similares a los descritos para el sobrepotencial de difusión.

Si la reacción lenta sigue a la electroquímica y consume el producto de la reacción electródica, habrá un incremento en la concentración de este producto cerca del electrodo, con un consecuente cambio en el verdadero potencial eléctrico en equilibrio, en el mismo sentido al provocado por la falta de sustancias activas descrita anteriormente. Si el voltaje externo permanece constante, la reacción se detendrá, ya que el verdadero sobrepotencial entre los electrodos habrá disminuído. En este caso se requiere también un sobrevoltaje suplementario para mantener la intensidad de corriente, y de aquí la velocidad de reacción constante.

#### c1) Corriente límite de difusión.

Una consecuencia que se deriva del sobrepotencial de concentración (difusión más reacción) y que tiene una gran importancia práctica, es lo que se refiere a la corriente límite de difusión en un proceso electroquímico, pudiéndose explicar del siguiente modo: cuando una reacción de electrorización está ocurriendo en una interfase, la igualdad del flujo de transferencia de carga y el flujo de transporte requiere que:

$$J_D = \frac{i}{nF} = -D \left( \frac{dc}{dx} \right)_{x=0}$$

donde  $J_D$  es el flujo por difusión. En términos del concepto de capa de difusión ( $\delta$ ), la cual es aquella región paralela a la interfase en donde ocurre la difusión, esta condición resulta:

$$\frac{i}{nF} = -D \left( \frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = -D \frac{c^0 - c_{x=0}}{\delta}$$

Es obvio que el gradiente de concentración tiene un valor máximo para  $C_x=0$ . Reemplazando este límite en la ecuación anterior, produce:

$$\lim_{C_x=0} \left( \frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = \lim_{C_x=0} \left( \frac{c^0 - C_x=0}{\delta} \right) = \frac{c^0}{\delta}$$

Este gradiente de máxima concentración, corresponde a un máximo o densidad de corriente límite denotada por  $i_L$ , dada por:

$$i_L = \frac{-DnFc^0}{\delta}$$

Para una reacción dada de electronización, esta es la corriente máxima que se puede obtener. La reacción no puede ir más rápido que  $i_L$ , debido a que el proceso de transporte en el seno del electrolito es incapaz de abastecer aceptores de electrones a la interfase a una velocidad más rápida.

El concepto de la densidad de corriente límite es de gran importancia práctica, como por ejemplo para sistemas electroquímicos productores de energía.

### b) El sobrepotencial óhmico.

Este tipo de sobrepotencial es necesario para vencer la resistencia óhmica del electrolito y de las otras partes conductoras de la celda de electrólisis. El voltaje eléctrico total aplicado en una celda de electrólisis, sirve no sólo para efectuar un cambio químico en el electrodo y para vencer

los obstáculos que le acompañan, sino también para mover las cargas eléctricas dentro de las fases conductoras, venciendo su resistencia eléctrica. Si  $I$  es la intensidad de corriente y  $R$  es la resistencia óhmica total de la celda, el sobrepotencial óhmico o de resistencia será  $IR$  y la energía correspondiente será disipada dentro del seno de las fases conductoras como calor, por el efecto Joule.

d) El sobrepotencial de cristalización.

La introducción de un ión metálico en la red cristalina puede ocurrir solo en lugares de crecimiento determinados. Tales "sitios activos" se encuentran en bordes, escalones o dislocaciones de la superficie cristalina que siempre están presentes en cristales reales.

Si el pasaje del ión a través de la interfase ocurre directamente en un sitio de crecimiento, no aparece sobrepotencial de cristalización alguno, ya que este proceso es directamente la reacción de transferencia, y su retardo cinético conduce al sobrepotencial correspondiente. Pero si la reacción de transferencia ocurre en otra parte de la región cristalina, los adátomos producidos deben llegar al sitio de crecimiento por difusión superficial. Esto implica un mecanismo de desplazamiento superficial que necesita una energía de activación que puede conducir a una inhibición del proceso, y con ello, a un sobrepotencial de cristalización. Frente a esto, la introducción misma del ión en la red puede considerarse, en general, como sin retardo cinético. Pero para el proceso inverso, de disolución de un ión desde un sitio de crecimiento, siempre es necesario proveer una energía de activación

correspondiente a la diferencia de las energías de unión entre el ión en la red y el ad-átomo o ad-ión. Como esta diferencia es independiente del -sobrepotencial, en este caso como el de los procesos difusionales, puede esperarse la aparición de una corriente límite anódica.

d1) La nucleación como proceso determinante de la velocidad.

De acuerdo a un modelo que en lo esencial fuera propuesto por-Volmer, para la formación de un núcleo cristalino tridimensional a partir de la fase gaseosa debe ponerse en juego una energía de activación, que se designa como "trabajo de formación del núcleo"  $M$ , o "de nucleación"  $A_N$ . Para un núcleo cristalino limitado por superficies equivalentes, por ejemplo un cúbico,  $A_N$  está dado por la expresión:

$$A_N = \frac{4}{3} \gamma \sigma^3 \cdot \frac{V^2}{(G_N - G_\infty)^2}$$

donde  $\gamma$  es un factor geométrico dependiente de la forma del cristal,  $\sigma$  es la entalpía libre superficial específica,  $V$  el volumen molar y  $G_N - G_\infty$  la entalpía libre molar del núcleo cristalino referida a la entalpía libre molar de un cristal de tamaño infinito.  $G_N$ , como en el caso de una gota de líquido, es tanto mayor cuanto menor el tamaño del núcleo.

La nucleación se favorece cuando  $A_N$  es pequeño, es decir, de acuerdo a la anterior ecuación cuando  $\sigma$  es baja (por ejemplo, debido a la adsorción de sustancias activas) y cuando  $G_N \gg G_\infty$  (o sea, en tanto el núcleo sea lo suficientemente pequeño).

Para el cálculo del trabajo de nucleación en la deposición catódi-

ca de iones a partir de una solución electrolítica, se introducen en la ecuación los potenciales químicos correspondientes  $\mu_{Me^z, N}$  y  $\mu_{Me^z, \infty}$  en lugar de  $G_N$  y  $G_{\infty}$ . El primero es el potencial químico en el núcleo y el segundo en el cristal imaginario, infinitamente grande.

e) Cinética de Reacciones Electroquímicas para Superposición de Varios Sobrepotenciales.

Uno de los principales objetivos del estudio cinético de una reacción electroquímica global, consiste en determinar el mecanismo de la reacción, involucrando la clase y velocidad de los procesos parciales consecutivos y/o simultáneos que ocurren y sus parámetros cinéticos. Para esto es necesario conocer la relación experimental entre variables tales como densidad de corriente, sobrepotencial, tiempo, concentración de reactivos, frecuencia en el caso de usar corriente alterna, etc. Con los resultados obtenidos se determina la clase de sobrepotencial y la naturaleza de los procesos parciales determinantes de la reacción y finalmente pueden calcularse los parámetros cinéticos característicos de estos procesos.

A menudo aparece más de una reacción parcial con cierto grado de inhibición y se presentan varios sobrepotenciales simultáneos. En estos casos es necesario determinar los términos que contribuyen al sobrepotencial total. Generalmente esto no es factible de hacerse directamente, sino que es necesario controlar adecuadamente las condiciones de trabajo, de modo que puedan desprejarse uno o más de los sobrepotenciales parciales,

para lo cual es necesario conocer exactamente las leyes correspondientes a la superposición de varios sobrepotenciales.

e1) Sobrepotencial Total.

El sobrepotencial total  $\eta$ , a través de la capa interfacial de un electrodo, se compone en general de la suma de los términos correspondientes a los sobrepotenciales de transferencia de carga, difusión, reacción y cristalización si se desprecia la eventual polarización óhmica; de modo que:

$$\eta = \eta_T + \eta_d + \eta_R + \eta_K$$

La magnitud que rige la aparición de un sobrepotencial de transferencia es la densidad de corriente de intercambio  $i_0$  la cual si es muy grande ( $i_0 \rightarrow \infty$ ) propicia  $\eta_T \rightarrow 0$  y con ello:

$$\eta \rightarrow \eta_d + \eta_R + \eta_K$$

El paso al límite  $i_0 \rightarrow \infty$  corresponde al establecimiento del equilibrio en la capa de transferencia y no tiene influencia sobre las magnitudes de los otros contribuyentes al sobrepotencial total.

En el caso en que las velocidades de las reacciones químicas sean muy grandes (velocidad de reacción de intercambio  $\rightarrow \infty$ ) el sobrepotencial total contiene solo los términos de difusión y de cristalización:

$$\eta \rightarrow \eta_d + \eta_K$$

Si el proceso difusional ocurre de la misma manera, quedará solo el sobrepotencial de cristalización:

$$\eta \rightarrow \eta_K$$

El sobrepotencial de cristalización es independiente por comple-

to de las contribuciones de reacción y difusión y si finalmente el proceso de cristalización transcurre sin inhibición ( velocidad de intercambio de cristalización  $\rightarrow \infty$  ), el sobrepotencial se hace nulo:

$$\eta \rightarrow 0$$

APENDICE III

DEPOSITACION CATODICA

DE METALES

## PARTE A: DEPOSITACION CATODICA DE METALES.

La depositación catódica de metales a partir de una solución electrolítica está ligada a la incorporación de iones metálicos en una red cristalina. Para electrodos sólidos, aparece a menudo un sobrepotencial de cristalización considerable, que complica apreciablemente la interpretación de los datos experimentales, de modo que los mecanismos actuales sobre la teoría de los procesos de cristalización son bastante limitados.

### a) Electrodo Metálicos Sólidos.

El estudio experimental de la depositación catódica de metales sobre electrodos sólidos, se ve dificultado especialmente por la variación del sobrepotencial con el tiempo, lo que se debe fundamentalmente a la variación de la superficie metálica por la misma depositación. Para aclarar el mecanismo de reacción, es necesario usar casi exclusivamente métodos no estacionarios con registro oscilográfico.

Cuando se utilizan pulsos galvanostáticos simples o varios impulsos cortos que se repiten periódicamente, se encuentra a menudo que el sobrepotencial, luego de una subida rápida (carga de la doble capa), alcanza un máximo y luego cae lentamente a un valor final constante. Como los máximos desaparecen al repetir los pulsos de corriente, evidentemente deben asignarse a la superficie del electrodo que todavía no se ha modificado. Estos máximos dan frecuentemente una curva corriente-potencial de la forma:

$$|\eta| = a + b \log|i|$$

e indican, por lo tanto, la presencia de un sobrepotencial de transferencia puro.

La disminución del sobrepotencial luego de pasado el máximo, puede atribuirse parcialmente a un aumento de la superficie activa, por la formación de nuevos centros activos, o a una activación de la superficie a consecuencia de la reducción de óxidos inicialmente presentes o impurezas adsorbidas. Para el estado estacionario que comunmente se observa después de un tiempo más o menos largo y para densidades de corriente altas, se obtiene una dependencia aproximadamente lineal entre la densidad de corriente y el sobrepotencial, en lugar de una relación tipo Tafel. En la mayor parte de estos casos se tiene una superposición de sobrepotencial de cristalización sobre el de transferencia de carga.

#### b) Estructura y Apariencia del Metal Depositado

En muchos procesos técnicos de deposición catódica de metales (extracción y refinación de metales, galvanotecnia, etc.) la estructura y apariencia del metal depositado es de gran importancia. En general los metales electrodepositados son policristalinos; a partir de cada núcleo cristalino primariamente formado se desarrolla un monocristal, que generalmente está formado por un gran número de capas de crecimiento. Globalmente un depósito puede ser de grano fino o grueso, dependiendo de si en el proceso de deposición domina la velocidad de nucleación o la de crecimiento de cristales.

Tomando precauciones especiales es posible obtener la formación de un

único núcleo, cuyo crecimiento, sin formación simultánea de otros nuevos, conduce a monocristales de gran tamaño.

### c) Formas Primarias de Crecimiento

El crecimiento de un cristal metálico no ocurre en forma plana, es decir, por formación de capas completas sobre la base, sino en forma escalonada, con formación de capas de crecimiento de espesor microscópico. En este proceso se distinguen dos etapas: 1a) Se forma un núcleo superficial, que crece hacia todos los lados (tridimensionalmente) hasta que alcanza un espesor promedio de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  cm en dirección perpendicular a la base; y 2a) La superficie paralela a la base se vuelve pasiva, de modo que el núcleo sigue creciendo solo en dirección tangencial. La causa del bloqueo del crecimiento en la dirección perpendicular a la base no ha sido completamente aclarada, posiblemente se deba a la adsorción e incorporación de impurezas.

Entre la velocidad de crecimiento en la dirección tangencial  $v_t$  y el espesor de la capa de crecimiento  $h$ , existe la relación:

$$h = \frac{I M}{Z F \cdot d_{Me} \cdot v_t}$$

donde  $I$  es la intensidad de la corriente,  $M$  es el peso molecular,  $d_{Me}$  es la densidad del metal,  $l$  la longitud de la capa de expansión y puede determinarse calculando  $v_t$  y  $l$ .

Bajo ciertas condiciones el metal no se deposita compacto, sino como largos hilos cristalinos y finos, llamados 'whiskers', los cuales crecen solo frontalmente, mientras que el crecimiento lateral está completamente inhibido.

La investigación del crecimiento de whiskers presenta gran interés, ya que puede estudiarse detenidamente la nucleación y el influjo de inhibidores en la deposición catódica de metales.

d) Los Factores más Importantes

Los factores que pueden definir mas marcadamente el tamaño, forma y distribución de los cristalitos de un depósito metálico son la densidad de corriente (o el sobrepotencial), la estructura cristalina del metal a depositar, la clase del metal base, la concentración y composición de la solución electrolítica y la temperatura.

Según H. Fischer, se pueden definir esencialmente cuatro tipos de depósitos cristalinos, presentandose también formas de transición entre ellos:

- 1.- Tipo FI      Aislado orientado. Cristales o agregados cristalinos aislados orientados en dirección de las líneas de corriente.
- 2.- Tipo BR      Reproducción orientada por la base, depósito grueso en la mayor parte de los casos, compacto. Se presenta como una continuación de los cristales de la base.
- 3.- Tipo FT      Textura orientada, estructura compacta con haces de fibras finas paralelas a las líneas de corriente, con límites indefinidos entre los cristalitos .
- 4.- Tipo UD      Dispersión no orientada, microestructura repartida en pequeñas subpartículas muy finas orientadas al azar y sin acusar límites entre los cristalitos.

En los tipos FI y FT el crecimiento de los núcleos ocurre preferentemen-

te en las caras frontales, como en el caso de los cristales filiformes.

En el tipo BR el cristalito crece preponderantemente en dirección tangencial, lo que conduce a la formación de capas de crecimiento. En el UD se forman solo núcleos tridimensionales, que no crecen ni como hilos ni como capas. Se estima que en este último caso la frecuencia de nucleación debe ser muy grande.

#### d1) Densidad de Corriente

A densidades de corriente muy bajas los sobrepotenciales en los sistemas electrolíticos son pequeños y por ello las posibilidades de nucleación son escasas. Comúnmente los metales se depositan con grano grueso, pero se observa que a medida que aumentan la densidad de corriente y el sobrepotencial, aumenta la frecuencia de nucleación y los depósitos se tornan más finos.

La inhibición de la nucleación se hace especialmente evidente en la deposición de metales sobre electrodos de otro metal. El fenómeno se manifiesta en la aparición inicial de la llamada 'sobrepolarización', que se atribuye a la necesidad de un elevado sobrepotencial para la formación de los primeros núcleos tridimensionales sobre el metal extraño. Una vez que se ha formado el número suficiente de núcleos se necesita solo un pequeño sobrepotencial para que siga el crecimiento.

#### d2) Concentración y Movimiento del Electrolito

Disminuyendo la concentración de los iones metálicos en la solución pue-

de aumentarse el sobrepotencial de difusión y con ello propiciarse una disminución en el tamaño de grano del metal depositado. En la práctica la concentración del ion a depositar se disminuye introduciendo agentes acomplejantes en la solución. La agitación intensa del electrolito baja el sobrepotencial difusional y provoca el aumento del tamaño de grano en los cristales formados.

APENDICE IV

REACCION DE EVOLUCION  
DE HIDROGENO

PARTE A: LA REACCION DE EVOLUCION DE HIDROGENO. SOBREPOTENCIAL DE HIDROGENO.

El desprendimiento catódico de hidrógeno elemental es una de las reacciones electroquímicas más estudiadas, existiendo varias razones para ello: ante todo por la fama del concepto pues puede decirse que casi toda persona relacionada con la química la conoce y por su gran importancia desde el punto de vista tecnológico pues no solo mediante su aplicación puede obtenerse el gas hidrógeno sino productos tan especiales como el agua pesada  $D_2O$ . El principio del método radica en que el hidrógeno gaseoso evoluciona más de prisa en el cátodo que en el deuterio dejando una solución enriquecida con  $D_2O$ . La eficiencia de la reacción depende de la relación de las corrientes de electrificación  $i_{H_2}/i_{D_2}$ , la cual a su vez es función de la relación de densidades de corriente al equilibrio  $i_{oH_2}/i_{oD_2}$ . Otro ejemplo de la utilidad de esta reacción lo brinda la electrodeposición de metales tales como el níquel o cromo, la cual es acompañada por una evolución simultánea de hidrógeno. En este proceso la eficiencia de la corriente depende de la relación  $i_M/i_{H_2}$  directamente.

En todos los casos de aplicación tecnológica de la reacción de evolución de hidrógeno es necesario un control selectivo de la velocidad de esta, de lo que surge el carácter vital de la comprensión del fenómeno.

Otra razón que fundamenta el estudio de la evolución de hidrógeno en una reacción electroquímica es que el gas evoluciona sobre un gran número de metales, permitiendo así una gran variedad de ángulos de enfoque del problema al contarse con una buena serie de electrocatalizadores, más que en cualquier

otra reacción.

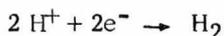
Así mismo la reacción de evolución de hidrógeno juega un papel dominante en la teoría de la corrosión metálica en medio ácidos.

Finalmente puede establecerse una razón más para el estudio de esta reacción tan característica: es el prototipo de una reacción electroquímica, por lo que se emplea el concepto fundamental del proceso en la descripción de los principios fundamentales de la transferencia de carga a través de un electrodo.

Así, la reacción de evolución de hidrógeno involucra transferencia de carga, etapas consecutivas, formación de especies intermediarias adsorbidas, un reactivo iónico en solución ácida, un reactivo neutro en soluciones alcalinas y un producto gaseoso.

## PARTE B: MECANISMOS DE LA REACCION

En medio ácido la reacción ocurre según la siguiente ecuación:



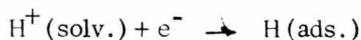
y en medio alcalino de acuerdo a:



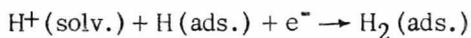
Del estudio de mecanismos de reacción han resultado los siguientes procesos parciales para la reacción global ( $r_1$ ):

1. - Transporte de los iones  $\text{H}^+$  a la doble capa
2. - Descarga de los iones  $\text{H}^+$  solvatados

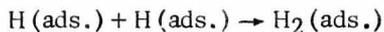
a) en lugares libres de la superficie del electrodo formando átomos de hidrógeno adsorbido (reacción de Volmer)



b) en lugares ya cubiertos de la superficie formando moléculas de hidrógeno adsorbidas (reacción de Heyrovsky)



3.- Recombinación de dos átomos adsorbidos para dar la molécula adsorbida (reacción de Tafel)



4.- Desorción de las moléculas adsorbidas

5.- Alejamiento de las moléculas de hidrógeno

a) Por difusión

b) Por burbujeo como gas

Segun las condiciones de trabajo una de estas reacciones puede estar especialmente retardada y determinar así la cinética global de la reacción, lo que se evidencia en la forma de la curva corriente-potencial. Los factores mas importantes a considerar son la densidad de corriente, la naturaleza del metal del electrodo, la preparación previa de la superficie del electrodo, el pH, la composición del electrolito y la temperatura.

#### a) Influencia de los Procesos de Transporte

El transporte de iones  $\text{H}^+$  determina la velocidad total de reacción en soluciones ácidas diluidas (hasta  $10^{-2}$  M) y a altas densidades de corriente. En esas condiciones aparece una corriente límite dependiente de la agitación proporcionada a la solución. A concentraciones mayores la densidad de corriente límite aumenta con un exponente mayor que 1 para  $C_{\text{H}^+}$  debido a que aparece un desprendimiento de burbujas que proporciona un agitamiento adi-

cional a la solución.

Para concentraciones de  $H^+$  de 1 M se alcanzan valores muy altos de corriente límite, de modo que el transporte de los iones en soluciones suficientemente ácidas no ejerce ningún tipo de efecto inhibitor sobre la reacción.

El transporte del hidrógeno hacia fuera de la zona del electrodo es determinante de la velocidad de reacción en aquellos casos en que están involucrados en el sistema metales activos, tales como Pt, Pd, Ir, Rh, etc., que pueden recatalizar la combinación de los  $H(ads.)$  o la descomposición de la molécula de hidrógeno en átomos.

#### b) El Mecanismo de Volmer-Tafel

Cuando todos los procesos de transporte ocurren con velocidad suficientemente grande el sobrepotencial  $\eta$  de la formación catódica de hidrógeno cumple en muchos casos la siguiente relación con la densidad de corriente:

$$\eta = a + b \log i$$

donde a y b son constantes. La relación anterior, desarrollada empíricamente por Tafel, es válida para la mayoría de los electrodos, en ausencia de procesos difusionales y dentro de un gran rango de densidades de corriente, de  $10^{-9}$  a  $10^2 A/cm^2$ . Los valores experimentales de la constante b se encuentran en la mayor parte de los casos entre 100 y 140 mV.

Según el modelo propuesto por Tafel el proceso parcial determinante de la velocidad de reacción es la formación de moléculas de hidrógeno a partir de los átomos adsorbidos en el electrodo, lo que significa que el sobrepotencial es generado por un 'embotellamiento' de los átomos de hidrógeno adsor-

bidos. La dependencia del sobrepotencial respecto a la naturaleza del electrodo se explica en base a la diferente actividad catalítica para la reacción de Tafel:  $2 \text{H}(\text{ads.}) \rightarrow \text{H}_2(\text{ads.})$ . De hecho, metales con menor sobrepotencial como el Pt, Pd, Ni o Cu son buenos catalizadores para dicha reacción, aunque otros, con menor sobrepotencial que estos últimos, como el Pb, Hg, Sn o Cd, causan un efecto inverso.

Cuando el cubrimiento de la superficie del electrodo por los  $\text{H}(\text{ads.})$  es pequeño, la velocidad de la reacción  $2 \text{H}(\text{ads.}) \rightarrow \text{H}_2$  (despreciando la reacción inversa), será proporcional al grado de cubrimiento.

Si  $\theta$  es la fracción de la superficie cubierta:

$$\theta_{\text{H}} = \frac{\text{Superficie cubierta por H ads.}}{\text{Superficie Total}}$$

y es una medida de la concentración superficial de  $\text{H}(\text{ads.})$

Entonces, si la recombinación de los  $\text{H}(\text{ads.})$  fuera la etapa lenta del proceso total, es de esperarse la siguiente relación para la densidad de corriente  $i$ :

$$i = -k_{\text{T}} \cdot \theta_{\text{H}}^2$$

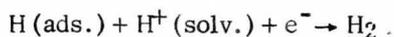
Como la de Tafel es una reacción puramente química, su inhibición conduce a un sobrepotencial de reacción cuya expresión, considerando coeficientes de actividad constantes, será:

$$\eta = - \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{\theta_{\text{H}}}{\theta_{\text{H eq.}}}$$

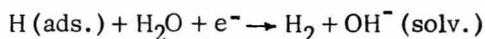
La descargas de un ion  $\text{H}^+$  por un electrón es uno de los procesos electroquímicos mas estudiados, tanto experimental como teóricamente.

c) Mecanismo de Volmer-Heyrovsky

Según el mecanismo propuesto por Heyrovsky, la formación de las moléculas de  $H_2$  a partir de  $H(ads.)$ , además de por la reacción de Tafel, puede ocurrir por el siguiente camino:



o bien,



La reacción de Heyrovsky es, como la de Volmer, una reacción de transferencia y a veces se le denomina como de desorción electroquímica.

En la desorción electródica se parte de átomos de hidrógeno adsorbidos donde los protones descargan en la parte superior con la formación simultánea de moléculas gaseosas.

## REFERENCIAS

1. S.V. Gorbachev. Soviet Electrochemistry (Proceedings of the Fourth Conference on Electrochemistry). Vol. 1, p.63. Consultant Bureau, New York (1961).
2. Z.A.Iofa , etal., Doklady Akad. Nauk. SSSR. 84, 543 (1952).
3. A.N. Frumkin, Doklady Akad. Nauk. SSSR 126 (1959) , 115.
4. J. Koutecky, V.G. Levich. Akad. Nauk. SSSR 117 (1957), 441.
5. M. Saloma, H. Holtan, Acta Chem. Scand. A 28 (1974), 86.
6. N.A. Izgaryshev, S.S. Berkman, Bull. Lomonosov Phys. Chem. Soc. 2, 41 (1921); J. Phys. Chem. Soc. 47, 635 (1915) USSR.
7. J. Heyrovsky, Rec. Trav. Chim., 46, 499, 584 (1925); Trans. Mendeleev Jubilee Conference, 2, Moscow-Leningrad, Acad. Sci. USSR Press, 305 (1937).
8. P. Herasymenko, Rec. Trav. Chim., 46, 503 (1925); 149,123 (1930).
9. J.E. Reinohl. Corrosion-NACE. Vol. 29. No. 12 , Dec. (1973). 475.
10. J.O'M. Bockris, E. Conway. Modern Aspects of Electrochemistry. No. 6. Plenum Press, New York (1969).
11. A.N. Frumkin. J. Electrochemical Soc. 107 (1960), 461.

12. J. O'M. Bockris, A.K. Reddy. Modern Electrochemistry. Plenum Press  
New York (1973).
13. U. Durdin, V.V. Malev, Elektrokhimiya, Vol. 3 No. 9 (1967), 1056-1060.
14. V.G. Levich, Physicochem. Hydrodynam, Prentice Hall, Englewood, N.J. (1962)
15. S.G. Chistov, Z. Elektrochem. 67 (1963), 117.
16. P. Delahay, New Instrumental Methods in Electrochemistry, Interscience,  
New York, (1958).
17. E. Yeager, A.J. Salkind. Techniques of Electrochemistry, Willey-  
Interscience, New York (1972).
18. D. Ives, G. Janz. Reference Electrodes, Theory and Practice. Academic  
Press, New York-London (1961).
19. A.F. Nikiforov, Zhurnal Prikladnoi Khimii, Vol. 37 No. 2 (1964), 348.
20. A.S.M. Metals Handbook. Metallography Structures and Phase Diagrams.  
Vol. 8. 8th. Edition, A.S.M. (1972)
21. W.R. Ruby. Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry,  
45 (1973), 141.
22. J. Heitbaum, W. Vielstich. Angew. Chem. internat. Edit. Vol. 13 (1974),  
683.

23. W. Lorenz, Z. Phys. Chem., 202 (1953), 275.
24. W. Mehl, J.O'M. Bockris, J. Chem. Phys. 27 (1957), 818.
25. H. Gerischer, Z. Elektrochem. 62 ( 1958 ), 256.
26. H. Gerischer, Electrochim. Acta, 2 (1960), 1.
27. W.E. Ranz, J. Am. Chem. Soc. 80, (1958), 3846.
28. S. Trasatti, J. Electroanal. Chem. 65 (1975), 815
29. F.C. Anson. Accounts of Chemical Research, 8, 400 (1975).
30. B.B. Damaskin, N.V. Fedorovich, Electrokhimiya, Vol. II, No. 6, 999 (1975).
31. J.O'M. Bockris, E. Conway. Modern Aspects of Electrochemistry. No. 5 Plenum Press, New York, (1969).
32. Allen J. Bard. Electroanalytical Chemistry. Vol. 5. Marcel Dekker, Inc. New York (1974).
33. U.C. Tainton. Trans. Electrochem. 41 (1922), 389.
34. A.N. Frumkin. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Interscience, New York. Vol. I (1961), 65; Vol III (1963).
35. J.O'M. Bockris, S. Srinivasan. Electrochim, Acta 9 (1964), 31.

36. R. Parsons. *Trans. Faraday Soc.* 55 (1959), 999.
37. M. Breiter, P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959), 2938.
38. J.R. Miller, *Electrochim. Acta* 9 (1964), 1453.
39. C.L. Mantell. *Ingeniería Electroquímica*. Editorial Reverté (1962).
40. I.N. Justinijanovic, J.N. Jovicevic, A.R. Despic. *Journal of Applied Electrochemistry* 3 (1973), 193.
41. N.A. Pangarov, *Electrochim. Acta* 7 (1962), 139.
42. R.R. Adzic, A.R. Despic. *The Journal of Chemical Physics*. Vol. 61 No. 8, (1974).
43. G. Savic-Maglic, A.R. Despic. *Electrodepos. Surface Treat.*, 1 (1972), 429.
44. S. Trasatti. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*. Bd. 98, (1975), 75.
45. B.E. Conway, H. Angerstein-Kozłowska, W.B.A. Sharp. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, Bd. 98 (1975), 61.
46. D.M. Kolb, M. Przasnyski, H. Gerischer. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochem.* 3 (1974), 54.
47. A.K. Vijh. *Letters to the Editor*. *Surface Science* 46 (1974), 282.

48. R.R. Adzic, D.N. Simic, A.R. Despic, D.M. Drazic, J. Electroanal. Chem. 65 (1975), 587.
49. J.O'M. Bockris, E. Conway. Modern Aspects of Electrochemistry. Butterworths, Washington, (1954).
50. G. Milazzo, Electrochemistry, Elsevier, Amsterdam, (1963).
51. A.J. Arvía, J.A. Bolzan. Polarografía. Serie de Química. Monografía No. 13. Organización de los Estados Americanos. Washington D.C. (1974).
52. M. Saloma, H. Holtan, Acta Chem. Scand. A 28 (1974), 93.