



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

POLARIZACION DEL ZN EN SOLUCION
ACUOSA DE SULFATOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N

EDUARDO ARMIN ARMENDARIZ MORALES
LUIS ALEJANDRO RAMIREZ MUÑOZ

1 9 7 7



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CLAS Tesis 1977
LIBR M-28
FECHA _____
PROC _____
• _____



A MIS PADRES:

LUIS Y ESPERANZA

A MIS HERMANOS

JUDITH
HILDA
LILIA Y
ELVIRA

A MIS MAESTROS Y AMIGOS

LUIS ALEJANDRO

A MIS PADRES

ARMIN Y ELOINA

A MIS HERMANAS

GUADALUPE Y ROSARIO

A MIS MAESTROS Y AMIGOS

EDUARDO ARMIN

AGRADECEMOS EN FORMA ESPECIAL AL
ING. ENRIQUE VILLARREAL DOMINGUEZ
SU APOYO, DEDICACION Y CONSEJOS
AL DIRIGIR ESTE TRABAJO

A TODOS LOS MAESTROS DEL
DEPARTAMENTO DE ELECTRO-
QUIMICA DE LA FACULTAD.

A TODAS LAS PERSONAS QUE CON
SU COLABORACION Y CONSEJOS HAN
HECHO POSIBLE NUESTRA FORMACION
MORAL E INTELECTUAL

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE

Presidente	ENRIQUE VILLARREAL DOMINGUEZ
Vocal	SILVIA BELLO DE VILLARREAL
Secretario	MAGDALENA ALVAREZ
1er. Suplente	NIEVES SILVA DE FUENTES
2o. Suplente	YOLANDA FRIAS DE STONT

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

Laboratorio de Electroquímica
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

NOMBRE DE LOS SUSTENTANTES

Eduardo Armín Armendariz Morales
Luis Alejandro Ramírez Muñoz

ASESOR DEL TEMA

I. Q. Enrique Villarreal Domínguez

I N D I C E

INTRODUCCION

CAPITULO I

GENERALIDADES

- 1.- El equilibrio metal-ión metálico.
- 2.- Termodinámica del potencial de un electrodo.
- 3.- Modelo del potencial para el sistema metal-ión metálico en solución.
- 4.- Potenciales normales de óxido-reducción.
- 5.- Significado del potencial impuesto "E" y de la intensidad de corriente "i".

CAPITULO II

LA POLARIZACION ELECTROQUIMICA

- 1.- La polarización electroquímica.
- 2.- Procesos de polarización catódica.
- 3.- Procesos de polarización anódica.

CAPITULO III

PILA POLARIZADA

- 1.- Polarización de una pila.
- 2.- Cómo realizar las medidas.

CAPITULO IV

CURVAS DE POLARIZACION

- 1.- Curvas de polarización.
- 2.- Curvas típicas de polarización.
- 3.- Diagramas de los diferentes tipos de polarización.
- 4.- Aplicación de las curvas de polarización.

CAPITULO V

TRABAJO EXPERIMENTAL:

CURVAS DE POLARIZACION DEL Zn EN SOLUCION
ACUOSA DE SULFATOS

- 1.- Dispositivos experimentales.
 - a) equipo.
 - b) Diagrama del circuito.
- 2.- Soluciones electrolíticas empleadas.
- 3.- Electrodo.
- 4.- Preparación de los electrodos.
- 5.- Descripción del experimento.
- 6.- Gráficas.
- 7.- Conclusiones particulares.
- 8.- Conclusiones generales.

BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION

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

En esta tesis se presentan los resultados experimentales relativos al fenómeno de polarización electroquímica del zinc frente a electrodos de fierro, plomo y óxido de plomo, usando como electrolito una solución acuosa de sulfatos.

Es de particular interés el estudio de la polarización, ya que es inherente a todos los fenómenos electroquímicos de oxidación-reducción. Tiene especial importancia, por ejemplo, en el funcionamiento de pilas y acumuladores, ya que el rendimiento y tiempo de vida de éstos depende de la magnitud de la polarización.

La interpretación de los datos experimentales en la medición de la tendencia a la polarización en celdas electroquímicas, tiene como finalidad poder resolver los problemas que al respecto se presentan en este tipo de procesos.

De igual manera, las características de la polarización catódica y anódica en un proceso corrosivo, definen, desde la corriente aplicable para evitar su corrosión hasta la economía del proceso mismo.

El objetivo principal de este tema es determinar las características del fenómeno de polarización en cada uno de los electrodos metálicos propuestos.

CAPITULO I
GENERALIDADES

GENERALIDADES

1.- El equilibrio metal-ion metálico. Cuando un metal se encuentra en contacto con sus propios iones, se rodea de una película (doble capa de Helmholtz) fig. 1 de iones orientados (contra iones) y cuyo espesor es del orden de una micra (10^{-4} cm), aproximadamente. Este fenómeno está relacionado con dos manifestaciones externas simultáneas:

- a) El establecimiento de un equilibrio de óxido-reducción y
- b) El surgimiento de un potencial eléctrico en el electrodo, es decir, en el sistema (M^0/M^{+n}) metal-ion metálico.

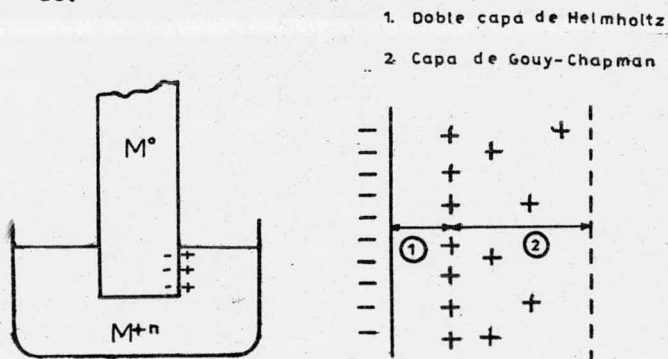


Fig. 1

Los fenómenos de óxido-reducción en la interfase metal-solución, están determinados por la relación entre la tendencia -- del metal (M^0) a disolverse, es decir, a pasar a la forma iónica

(M^{+n}), llamada presión electrolítica de solución P y la tendencia de los iones (M^{+n}) a pasar a (M°), tendencia denominada presión osmótica π ; de modo que, si $P > \pi$ habrá oxidación: $M^{\circ} - ne^{-} \longrightarrow M^{+n}$ y si $P < \pi$ habrá reducción: $M^{+n} + ne^{-} \longrightarrow M^{\circ}$. Esto implica en cualquier caso una tensión electrónica por la naturaleza de los fenómenos expuestos, se da lugar a la generación de un potencial de electrodo, fig. 2.

Por otra parte, para que puedan llevarse a cabo los fenómenos de óxido-reducción es indispensable que se ponga en juego la energía libre correspondiente fig. 3.

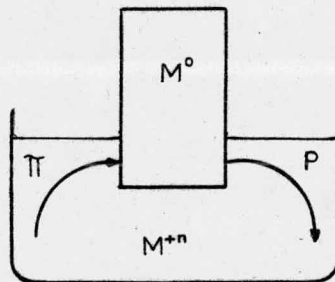


Fig. 2

Cuando se trata de un elemento metálico en estado de oxidación cero M° , este tiene una energía libre química F , pero cuando adquiere su forma iónica M^{+n} , es decir está cargado eléctricamente, posee una energía adicional, una energía eléctrica.

E_e que es igual al potencial interno E_i . Por la carga eléctrica asociada, del ion "q", lo que incrementa su energía aprovechable. La energía libre que en estas condiciones tiene, está dada por:

$$F_e = F + E_e \quad (1)$$

y se denomina energía libre electroquímica F_e .

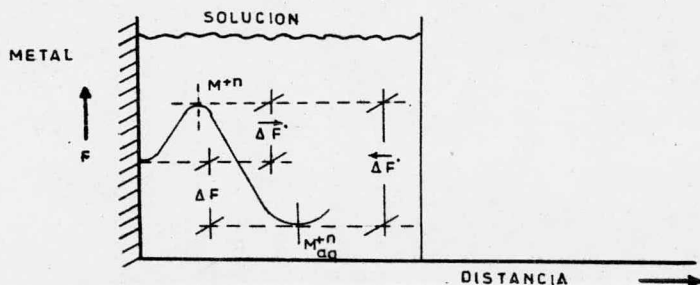


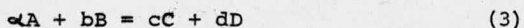
Fig. 3.

Ahora bien, la energía libre F de un elemento al estado metálico M° no es suficiente para pasar de manera espontánea a la forma iónica solvatada M_{aq}^{+n} que es como se encuentran los iones metálicos en solución y, en consecuencia, se requiere de una energía de activación $\overline{\Delta F}^*$ (para llevar al elemento M° hasta M^{+n} (oxidación) y ponerlo en condiciones de que se solvate espontáneamente, con la consiguiente disminución de energía $\overline{\Delta F}^*$ que incluye, el abatimiento de la misma $\overline{\Delta F}^*$ de activación y la pérdida de energía libre química ΔF de la especie, en este

caso oxidada. En el proceso contrario, de reducción, habrá que proporcionar, a M_{aq}^{+n} la energía de activación $\overleftarrow{\Delta F^\ddagger}$ para que con ello se lleve a cabo la reacción electroquímica correspondiente:



2.- Termodinámica del potencial de un electrodo: El potencial de un electrodo en particular y de la celda están determinados no sólo por la naturaleza del electrodo, sino, también por la temperatura T y las actividades (a) de la solución empleada. La dependencia de la fuerza electromotriz se puede deducir desde el punto de vista termodinámico. Considerando en general la reacción.



(Si las actividades de A y B iniciales son a_A y a_B , y las actividades de C y D al final de la reacción son a_C y a_D respectivamente, entonces la energía libre de cada una de estas sustancias por mol a la temperatura T están dadas por las expresiones.

$$F_A = F_A^\circ + RT \ln a_A \quad (4)$$

$$F_B = F_B^\circ + RT \ln a_B \quad (5)$$

$$F_C = F_C^\circ + RT \ln a_C \quad (6)$$

$$F_D = F_D^\circ + RT \ln a_D \quad (7)$$

donde F° representa la energía libre a la actividad unitaria de la especie respectiva. Por definición la variación de energía libre ΔF de la reacción, es

$$\Delta F = (cF_C + dF_D + \dots) - (\alpha F_A + bF_B + \dots) \quad (8)$$

sustituyendo los valores de F para cada especie y agrupando tenemos (9)

$$\Delta F = (cF_C^\circ + dF_D^\circ + \dots) - (\alpha F_A^\circ + bF_B^\circ + \dots) + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^\alpha a_B^b \dots}$$

El primer término de la derecha de la ecuación (9) nos da la variación de la energía libre en estado standar ΔF° por lo tanto

$$\Delta F = \Delta F^\circ + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^\alpha a_B^b \dots} \quad (10)$$

En esta ecuación las (a) en el numerador son las actividades de los productos y las del denominador, las actividades de los reactivos, ΔF° , es la variación de la energía libre en estado estandar

Ahora bien, el trabajo eléctrico neto realizado por una reacción produce una fuerza electromotriz E y suministra una cantidad de electricidad Q . Para cada equivalente de reactivo Q es igual al Faraday (f), entonces para n equivalentes reactivos $Q = nf$. Por lo tanto, el trabajo eléctrico obtenido de una reacción suministra nf coulombs de electricidad a un potencial E .

$$\text{Trabajo eléctrico neto} = nFE \quad (11)$$

Pero el trabajo realizado por una celda puede ser solamente a expensas de un decremento de energía libre en la celda, ya sea cuando el trabajo eléctrico es máximo o cuando la celda opera reversiblemente. El decremento en energía libre - F debe ser igual al trabajo eléctrico hecho, por lo tanto,

$$\Delta F = - nFE \quad (12)$$

La ecuación (12) es el puente entre termodinámica y electroquímica.

Si definimos:

$$\Delta F^\circ = - nFE^\circ \quad (13)$$

donde E° es el valor del potencial correspondiente a F° , de la ecuación (10) tenemos

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln \frac{a_c^c a_d^d}{a_C^c a_D^d} \dots \quad (14)$$

$$\frac{a_a^a b}{A B} \dots$$

de donde

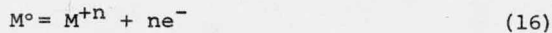
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_c^c a_d^d}{a_C^c a_D^d} \dots \quad (15)$$

$$\frac{a_a^a b}{A B} \dots$$

La ecuación (15) nos da el potencial de un electrodo o celda como una función de las actividades iniciales y finales, y demuestra que la fuerza electromotriz está determinada por las actividades de las especies reactivas, la temperatura y por

E° . Si ΔF° es constante para una reacción a temperatura constante (isotérmica), E° es también constante a temperatura constante y es característico de un electrodo o celda. Cuando las actividades son unitarias, la fuerza electromotriz del electrodo o celda E° se le llama potencial estándar del electrodo o celda en cuestión.

3.- Modelo de Potencial para el sistema metal-ion en solución. Esos sistemas involucran un electrodo metálico en equilibrio con una solución de sus propios iones. En estos electrodos se llevan a cabo reacciones de la siguiente forma general.



Para la cual, la ecuación del potencial de electrodo es:

$$E_{\text{red}} = E^\circ_{\text{red}} + \frac{RT}{nf} \ln [M^{+n}] \quad (17)$$

o bien, como es más común

$$E_{M^{+n}}, M^\circ = E^\circ_{M^{+n}} + n, M^\circ + \frac{RT}{nf} \ln [M^{+n}] \quad (18)$$

que, para soluciones muy diluidas, es la forma más sencilla del modelo de NERNST.

Para soluciones de cierta concentración, el valor de $E_{M^{+n}}, M^\circ$ calculado es diferente al compararlo con el valor experimental, es necesario ajustar el modelo de electrodo a la realidad, y para esto se introduce un factor (coeficiente de actividad)

M^{+n} = concentración iónica nominal de la solución en términos de molaridad (moles de soluto/litro de solución)

tividad γ) que multiplica a la concentración, dando como resultado la actividad iónica.

Actividad iónica = coeficiente de actividad X concentración

$$a_{M^{+n}} = \gamma \left[M^{+n} \right] \quad (19)$$

por lo tanto

$$E_{M^{+n}, M^{\circ}} = E_{M^{+n}, M^{\circ}}^{\circ} + \frac{RT}{nf} \ln a_{M^{+n}} \quad (20)$$

en donde

$E_{M^{+n}, M^{\circ}}$ = Potencial del electrodo

$E_{M^{+n}, M^{\circ}}^{\circ}$ = Potencial del electrodo en estado estandar

R = 8.3143 Joules Mol⁻¹ grado⁻¹, y es la constante general del estado gaseoso.

T = Temperatura absoluta °K

n = Número de equivalentes reactantes

f = Faraday igual a 9.65 x 10⁴ Coulomb eq⁻¹

Por lo tanto, a 25°C = 298°K y tomando logaritmos de ba

se 10

$$2.3 \frac{RT}{nf} = 2.3 \times \frac{8.3143 \text{ Joules mol}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{K}^{-1} \times 298^{\circ}\text{K}}{n \text{ eq mol}^{-1} \times 9.65 \times 10^4 \text{ coul eq}^{-1}} \quad (21)$$

$$= \frac{0.0591}{n}$$

es decir:

$$E_{M^{+n}, M^{\circ}} = E_{M^{+n}, M^{\circ}}^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \text{ Log } a_{M^{+n}} \quad (22)$$

4.- Potenciales normales de oxido-reduccion. Las reacciones de oxido-reduccion que se realizan en las pilas trascurren como dos semirreacciones separadas, y la conexión entre los dos semielementos de la pila es realizada por un conductor exterior. Cuando falta ésta conexión exterior la pila no suministra corriente, pero subsiste entre los semielementos una tendencia al paso de los electrones del uno al otro; es decir, se establece espontáneamente una diferencia de potencial entre los dos electrodos.

Midiendo ésta diferencia de potencial con un voltímetro se descubrirá que depende de las sustancias presentes en cada elemento galvánico, es decir, de la naturaleza de los electrodos y de la naturaleza y concentración de las soluciones.

Si se pudiera conocer el potencial que corresponde a cada semielemento, se sabría que diferencia de potencial se establecería entre dos de ellos y, por consiguiente, que tensión suministraría la pila constituida por éstos. Un valor relativo de potenciales de los semielementos se obtiene utilizando una referencia siempre igual, o sea, poniendolos en contacto siempre con un mismo semielemento patron, que es el electrodo de hidrógeno, o cualquier otro semielemento que nos sirva de referencia (electrodo de referencia).

Los potenciales referidos al hidrógeno en el electrodo se denominan potenciales de oxidación y dan una medida de la -

tendencia a que se produzca una semirreacción. Cuando los semielementos no están en estado estandar, los potenciales son diferentes y las desviaciones pueden determinarse por la ecuación de NERNST.

Existen otros electrodos de referencia además del de hidrógeno, son electrodos de los cuales se conoce el potencial con respecto al de hidrógeno y que se usan en lugar de éste -- por mayor facilidad de construcción y empleo.

El potencial medido en estado estandar se representa por E° y, para una sola semirreacción dá la medida cuantitativa de la tendencia de ésta a producirse. Los E° de dos semirreacciones pueden sumarse algebraicamente, con lo cual se puede comprobar si la reacción total ocurre en el sentido en que esta o nó, y además, conocer aproximadamente la tensión que podría suministrar una pila en la que se produjera tal transformación. Si la suma algebraica de los E° es positiva, la reacción se efectuaría espontáneamente.

5.- Significado del potencial impuesto "E" y de la intensidad "i".- Aquí, se consideran distintamente los fenómenos electroquímicos que ocurren en cada electrodo del circuito de electrolisis.

Una solución que contiene cuerpos electroactivos (P. ej. el oxidante Ox y el reductor Red. del mismo par redox) se ca--

racteriza por un potencial de óxido-reducción E_{eq} . Un electrodo sumergido en ésta solución tiende a ponerse en equilibrio con la solución, es decir, a tomar el potencial de equilibrio E_{eq} . Según la ley de NERNST éste potencial es igual a:

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)}{(Red)}$$

Para $T = 25^{\circ}C$

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{(Ox)}{(Red)}$$

Cuando se impone al electrodo un potencial E_{el} diferente de E_{eq} existe un desequilibrio entre el electrodo y la solución. - Ocorre entonces una transformación electroquímica a fin de restablecer el equilibrio hasta que el potencial redox de la solución se vuelva igual al potencial impuesto.

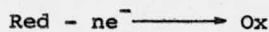
Si, $E_{el} < E_{eq}$, el electrodo puede ceder electrones a la solución.

El electrodo es cátodo y se produce la reducción de Ox.



Si, $E_{el} > E_{eq}$, la sustancia electroactiva cede sus electrones al electrodo.

El electrodo es ánodo y se produce la oxidación de Red.



La intensidad.- La velocidad de una reacción electroquímica corresponde a la intensidad de corriente que pasa por los electrodos (número de electrones intercambiados por unidad de tiempo).

po). También, a veces, se utiliza la densidad de corriente, razón de la intensidad "i", con respecto a la superficie del electrodo (i/A).

Por convenio, la corriente se toma:

- a) Positivamente cuando se trata de una oxidación (en el ánodo)
- b) Negativamente cuando se trata de una reducción (en el cátodo).

Además, a un potencial dado, sólo se puede medir la suma algebraica de los electrones intercambiados por unidad de tiempo.

Así, se verifica para cada valor de potencial, la actividad de las intensidades de corriente correspondientes a todas las reacciones electroquímicas que puedan producirse.

Para el potencial de equilibrio donde se mide $i = 0$, siempre existe en el electrodo una intensidad de oxidación $+i$, igual y de signo contrario, a una intensidad de reducción $-i$.

C A P I T U L O I I

LA POLARIZACION ELECTROQUIMICA

LA POLARIZACION ELECTROQUIMICA

1.- La polarización electroquímica: En general el valor del potencial de un electrodo recorrido por una corriente, difiere del valor del potencial de un electrodo no cargado. Es esta diferencia de valores del potencial de electrodo lo que constituye el fenómeno de polarización de los electrodos. En el caso de una polarización anódica el potencial del electrodo llega a ser más positivo, y en el caso de polarización catódica llega a ser más negativo.

2.- Procesos de polarización catódica.- El proceso catódico se caracteriza por la transferencia de los electrones que se encuentran en exceso en el metal que forma el cátodo con respecto a las partículas que se encuentran en solución, o sea, el fenómeno de reducción considerado como el fenómeno de adquisición de electrones. Sin embargo todos éstos procesos necesitan tiempo y para que progresen con una velocidad suficiente es necesario que dispongan de una energía de activación de las reacciones químicas. Se puede deducir entonces que los electrones llegan al cátodo y no reaccionan tan rápidamente (por reducción) con los cationes de las moléculas de la solución, lo cual conduce a una acumulación de electrones en la interfase del cátodo y a un desplazamiento del potencial del electrodo -

en el sentido negativo. Este fenómeno es equivalente a la aparición de una energía de activación suplementaria que facilita la reacción entre los electrones y las partículas de la solución, esto aumenta la velocidad del proceso de polarización catódica.

Otra causa de la polarización catódica podría ser una velocidad insuficiente de difusión de las partículas de la solución (iones y moléculas) que reaccionan con los electrones, hacia el cátodo. Si la concentración de las partículas en la solución es baja y la difusión no es suficiente para mantener en la capa líquida próxima al cátodo el valor inicial de la concentración, se produciría entonces al cabo de un tiempo muy corto una ausencia de partículas para reducir, y los electrones que llegan al cátodo no podrán fijarse en su totalidad sobre las partículas de la solución, provocando un cambio en la concentración de los electrones en la interfase. Es evidente que la concentración de las partículas positivas en la parte positiva de la interfase, crece en una proporción equivalente. Por consiguiente el potencial del electrodo, llegará entonces a ser más negativo, es decir, que el electrodo se polarizará hasta un cierto valor, a éste tipo de polarización se le llama polarización por concentración. Fig. 7.

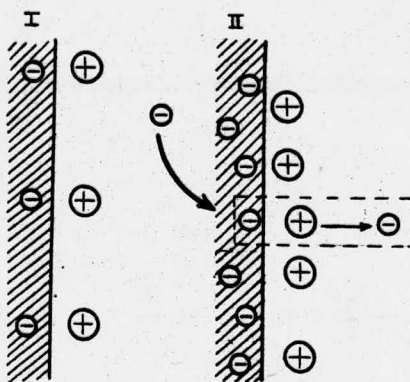


Fig. 7

Esquema del mecanismo de polarización catódica

I.- Antes de la polarización

II.- Electrodo polarizado

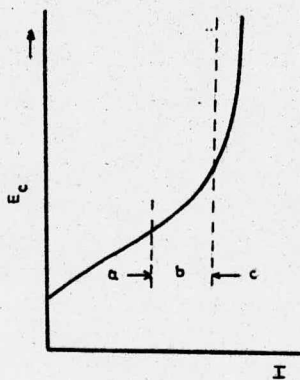


Fig. 8

En la Fig. 8 se representa el diagrama de polarización correspondiente al caso donde la polarización está unida a la salida de una débil velocidad de descarga de las partículas sobre el cátodo (parte a de la curva), después, (para valores más grandes de densidad de corriente, para los cuales el proceso de descarga es más rápido) está determinado por la falta de partículas que pueden fijar los electrones sobre el cátodo (parte c de la curva); la parte de la curva señalada por b co rresponde al caso donde los dos factores intervienen juntos - en el mecanismo de la polarización del cátodo. Este mecanismo puede ser representado por dos rectas que se cortan como se - representa en la Fig. 9

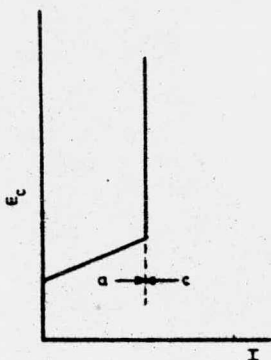


Fig. 9

3.- Procesos de polarización anódica.- La polarización anódica está igualmente sujeta a una velocidad insuficiente - de los procesos que se efectúan en el ánodo, es decir, el proceso del paso de los iones del metal a la solución. Esto hace que la densidad de los electrones sobre la superficie del cátodo disminuya, llevando consigo un desplazamiento del potencial en el sentido positivo. En la Fig. 10 se representa - de manera esquemática el proceso de polarización anódica.

En el ánodo la polarización por concentración, puede - igualmente jugar un papel muy importante; si el proceso de di fusión de los iones del metal que pasan a la solución y los - que constituyen el ánodo es lento frente al proceso de paso - de los iones en solución, la capa de la solución próxima al - electrodo tendrá una concentración de iones metálicos mucho - mayor que en el resto de la solución electrolítica. Por lo -- tanto, el potencial se desplazará en el sentido positivo.

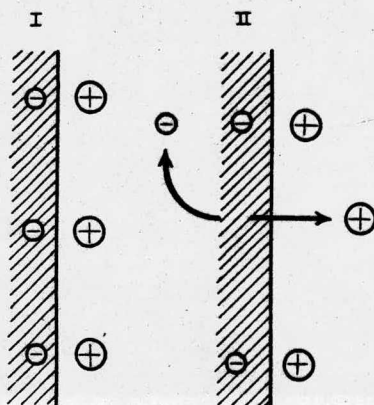


Fig. 10

Esquema del mecanismo de polarización anódica

I.- Antes de la polarización

II.- Electrodo polarizado

C A P I T U L O I I I

P I L A P O L A R I Z A D A

PILA POLARIZADA

1.- Polarización de una pila.- Consideremos una pila formada por dos electrodos metálicos los cuales están conectados a una resistencia variable (reostato) R , a un voltímetro V y a un amperímetro A , como se muestra en la Fig. 11. La diferencia de potencial (f.e.m.) entre los electrodos "A" y "B" de la pila, a circuito abierto (sin paso de corriente) puede ser medido por el voltímetro V . Si se permite que fluya una pequeña cantidad de corriente a través de la resistencia externa R , la diferencia de potencial cae por debajo de la registrada a circuito abierto debido a que ambos electrodos se polarizan. A medida que se incrementa la cantidad de corriente que pasa a través de la resistencia, el voltaje continúa descendiendo. En circuito cerrado (ésto es, a resistencia muy pequeña) fluye el máximo de corriente y la diferencia de potencial entre los electrodos llega a ser muy próxima a cero. Es esta diferencia de potencial entre los electrodos de una celda galvánica lo que constituye el fenómeno de polarización.

C A P I T U L O I V

CURVAS DE POLARIZACION

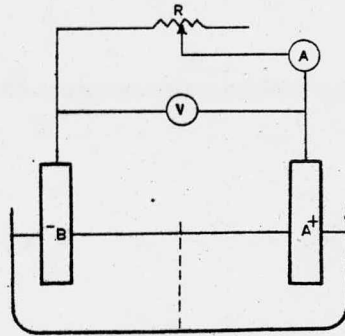


Fig. 11

Las pilas electroquímicas responsables de la corrosión de los metales son análogas a la pila anterior en corto circuito. El potencial de un metal que se corroe medida experimentalmente es el potencial intermedio del ánodo y cátodo polarizados, conocido como potencial de corrosión E_c . El valor I_{max} se conoce como corriente de corrosión I_c .

Es obvio que podemos calcular la velocidad de corrosión de un metal si disponemos de datos sobre el potencial de corrosión, del comportamiento de polarización y del potencial a circuito abierto de cualquiera de los electrodos, ánodo o cátodo.

También debería conocerse la relación del área relativa ánodo-cátodo del metal que se corroe, ya que los datos de polarización se obtienen por lo general, bajo condiciones en las que la superficie del electrodo es toda cátodo o toda ánodo.

El éxito de tales cálculos comparados con los valores experimentales es uno de los pilares más fuertes de la teoría electroquímica de la corrosión.

2.- Cómo realizar las medidas.- Al hablar de potencia--les de oxidación se vio que si se conoce el potencial que co--rresponde a cada semielemento, se sabría que diferencia de potencial se establecería entre dos de ellos, y la tensión que - suministraría la pila construída. Este potencial se obtiene --utilizando una referencia siempre igual (electrodo de referen--cia) o semielemento patrón del cual se conoce el potencial con respecto al hidrógeno, dicho potencial debe ser constante.

El valor del potencial de un electrodo disminuye con--forme aumenta la intensidad de corriente que pasa a través del ánodo y cátodo a causa de la polarización del electrodo.

Individualmente se puede medir la variación del poten--cial de cada electrodo que forma la pila con respecto al elec--trodo de referencia. Por lo tanto, tenemos que disponer de un--circuito que nos permita medir, en un principio, el potencial--inicial de cada electrodo E_{e1} (a circuito abierto) con respec--to al electrodo de referencia, que permita el paso de co--rriente entre el ánodo y el cátodo cuya variación se logra me--diante el uso de una resistencia variable o reostato "R" del -orden de 10,000 Ohms., la variación de la intensidad de corrienen

te entre el ánodo y el cátodo se mide con un miliamperímetro. En la Fig. 12, se representa la disposición del circuito para la medición de la intensidad de corriente y los potenciales de una pareja electroquímica.

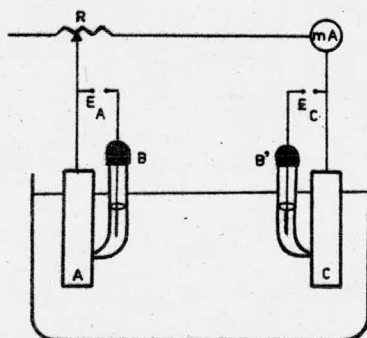


Fig. 12

donde "A" y "C" son ánodo y cátodo respectivamente, E_A y E_C - el potencial de los electrodos con respecto al electrodo de - referencia B, R es el reostato y "mA" el miliamperímetro.

[La variación de la intensidad de corriente, trae consi- go la variación del potencial del electrodo con respecto al - de referencia a causa de la polarización de dicho electrodo.]

En el capítulo correspondiente a trabajo experimental- se tratará más ampliamente el funcionamiento del equipo, así- como también la variación de intensidad y potenciales.

CURVAS DE POLARIZACION

1.- Curvas de Polarización.- La corrosión de acuerdo al mecanismo electroquímico, es esencialmente el resultado de la acción anódica (oxidación) en una celda de corrosión - galvánica; es decir, la cantidad de corrosión "Q" que es proporcional a la corriente de corrosión I.

$$Q = k \cdot I$$

$$Y, \quad k = \frac{tM}{Fn}$$

donde:

t = tiempo de paso de la corriente local en segundos.

M = masa atómica del metal.

F = constante de Faraday

n = valencia del metal.

I = corriente de corrosión en amperes.

De esta manera la proporción de corrosión queda reducida unicamente al cálculo de la corriente de corrosión I. - Por la ley de Ohm podemos expresar la corriente de corrosión inicial de una celda galvánica como:

$$I_{\text{inic.}} = \frac{E^{\circ}_C - E^{\circ}_A}{R}$$

donde:

E°_e = potencial electroquímico inicial del cátodo.

E_A° = potencial electroquímico inicial del ánodo.

R = resistencia total de la celda de corrosión local.

Esta expresión (comunmente usada en su época no asegura -- una solución al problema), sólo es aplicable en ausencia de polarización. Consecuentemente esta expresión sólo es aplicable si -- los potenciales del ánodo y cátodo son expresados no como los valores iniciales sino como aquellos potenciales desarrollados durante el proceso de corrosión; es decir,

$$I = \frac{E_C - E_A}{R}$$

donde I es la corriente de corrosión.

Sin embargo, estos potenciales efectivos E_C y E_A , y la -- resistencia dependen de la densidad de corriente I/A , donde A es el área del electrodo.

Se puede derivar una expresión analítica para el cálculo -- teórico de la proporción de la corrosión bajo las condiciones anteriores, si la dependencia de E_C , y E_A y R sobre la densidad de corriente son conocidas.

En la mayoría de los casos E_C y E_A tienen una relación -- logarítmica con la densidad de corriente, y en algunos casos, como sucede a bajas densidades de corriente puede ser aplicable una relación lineal, para este último caso el cálculo de la expresión analíticas sería relativamente sencillo, pero para casos en -- los que el potencial efectivo es una función logarítmica de la densi

dad de corriente, los cálculos serían más complejos y no siempre tendrían solución algebraica para I .

Debido a las condiciones variables de la corrosión (ésto es, cambio en la proporción de las áreas) y las dificultades al calcular estos cambios nosotros no podemos utilizar métodos analíticos de cálculos en casos prácticos como en el presente trabajo. No obstante, dichos cálculos son de considerable valor, debido a que en casos simples proporcionan una comparación entre observaciones experimentales y proporciones calculadas de corrosión y así se puede evaluar la exactitud de la teoría electroquímica de la corrosión.

Los datos obtenidos experimentalmente involucran cambios del potencial con respecto a la variación de la intensidad de corriente o densidad de corriente, estos datos se pueden analizar por medio de un método gráfico en el cual se trazan los valores de E_C y E_A frente a la densidad de corriente (I/A) con lo cual se obtiene un diagrama de curvas de polarización independiente si E_C y E_A tienen una relación lineal o logarítmica con respecto a la corriente local.

La actividad de un electrodo y su potencial cambia cuando pasa a través de él una intensidad de corriente definida (grado de polarización del electrodo) lo cual ocurre generalmente de una manera no lineal.

Si el cambio del potencial por unidad de intensidad de

corriente incrementada es pequeña, indica que el proceso en el electrodo es despreciable o sea que no hay polarización, si por lo contrario el cambio del potencial experimentado es grande - por unidad de intensidad de corriente incrementada, indica que el proceso en el electrodo es lento. Entonces habrá una polarización considerable.

La cinética de los procesos en el electrodo pueden ser - determinada por la relación entre el cambio del potencial del electrodo y la densidad de corriente. La diferencia puede ser representada gráficamente por las curvas de polarización.

La inclinación de las curvas de polarización nos indican el grado de polarización del electrodo, en el cual el grado de reacción del electrodo aumenta lentamente con un cambio de potencial.

Las derivadas de los potenciales con respecto a la densidad de corriente dE_C/di_C y dE_A/di_A representan la verdadera polarización del cátodo y el ánodo respectivamente a una densidad de corriente (i) dada, y son iguales a la tangente del ángulo de inclinación o sea a la pendiente, la tangente α y tangente β respectivamente, corresponden a puntos sobre la curva de polarización, como se muestra en la Fig. 13.

La derivada recíproca di/dE es una medida del ámbito de la reacción del mismo electrodo y puede ser llamado el proceso efectivo del electrodo (catódico o anódico) a una densidad -

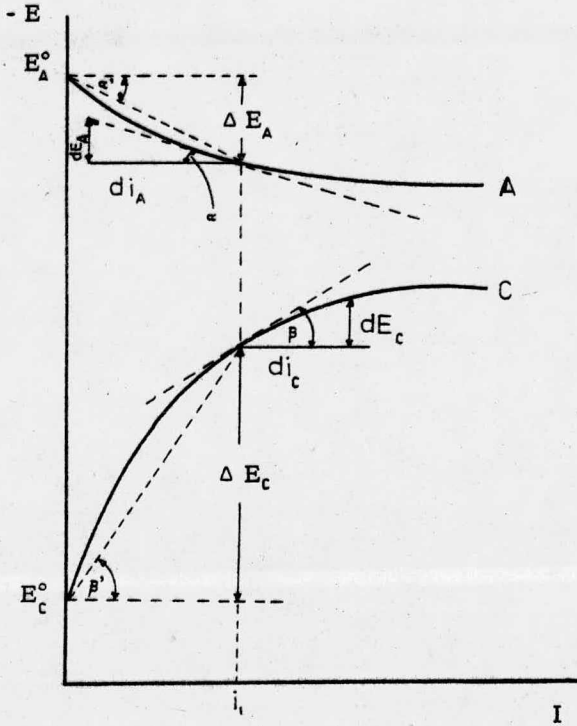


Fig. 13

Curva anódica, E_A^0 A; Curva Catódica de E_c^0 C;
 Polarización catódica a una densidad de corriente i_1 , $dE_c/di_c = \text{Tan } \beta$; Polarización anódica --
 con la misma densidad de corriente, $dE_A/di_A = \text{Tan } \alpha$;
 $E_A/i_1 = \text{Tan } \alpha$ y $E_c/i_1 = \text{Tan } \beta$, el promedio de la -
 polarización anódica y catódica, respectivamente,
 a i_1 .

de corriente dada. El cociente E_C/i , es el promedio de polarización catódica y E_A/i , el promedio de polarización anódica a un intervalo de corriente dado, en el presente caso de 0 a i .

2.- Curvas típicas de polarización.

Existen tres tipos principales de diagramas o curvas de polarización.

a.- Control catódico; la intensidad de corriente de corrosión está determinada por el factor catódico, la polarización tiene lugar principalmente en el cátodo. El potencial de corrosión es entonces próximo al potencial del ánodo o circuito ---- abierto Fig. 14

b.- Control anódico; la intensidad de corriente de corrosión está determinada por el factor anódico, la polarización tiene lugar principalmente en el ánodo y el potencial de corrosión es próximo al potencial del cátodo a circuito abierto. Fig. 15.

c.- Control Mixto; la intensidad de corriente de corrosión está determinada por la acción simultánea de estos dos factores. Es común que la polarización ocurra en cierto grado tanto en el cátodo como en el ánodo. Fig. 16.

4.- Aplicación de las curvas de polarización. Las curvas de polarización tienen considerable significado en la explicación de principios básicos de procesos de corrosión. La construcción experimental de las curvas de polarización constituye uno de los métodos básicos en la investigación de los mecanismos de corrosión.

Diagrama de los diferentes tipos de Polarización

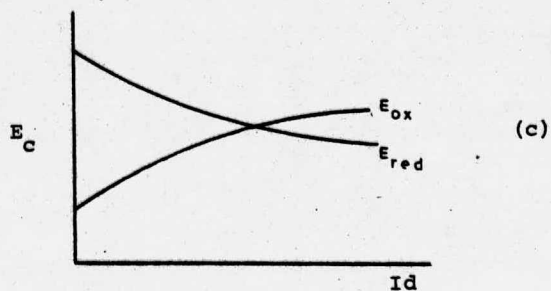
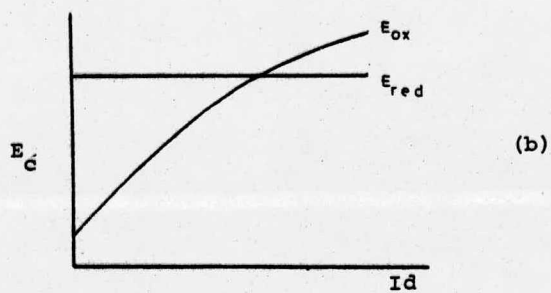
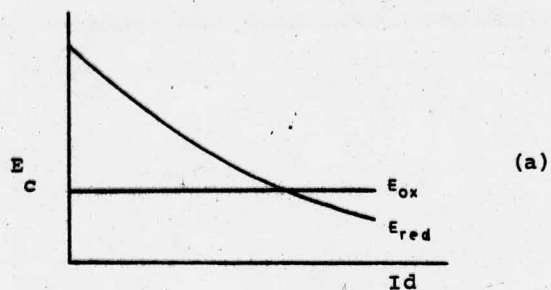


Fig. 16

- a).- Control catódico.
b).- Control anódico.
c).- Control mixto.

CAPITULO V,
TRABAJO EXPERIMENTAL.

TRABAJO EXPERIMENTAL CURVAS DE POLARIZACION DEL Zn EN SOLUCION-
ACUOSA DE SULFATOS.

1.- Dispositivos Experimentales; Cuando se trata de cons-
truir curvas de polarización de un electrodo, es necesario cong-
cer la variación del potencial como una función de la variación
de la intensidad de corriente. Por lo tanto se estudian los fe-
nómenos electroquímicos que ocurren en uno de los electrodos, -
denominado electrodo indicador "A". El potencial generado por-
éste varía conforme aumenta la intensidad de corriente. Se ne-
cesita un segundo electrodo frente al cual se ha de comparar la
variación de potencial del electrodo indicador, al que se deno-
mina electrodo de referencia "B"

Entonces se puede construir el circuito de la Fig. 17 -
que agrupa también los instrumentos de medición: voltímetro V,-
galvanómetro o miliamperímetro mA, y resistencia externa o reos-
tato R. En este caso la diferencia de potencial medida entre -
los dos electrodos es la suma del potencial de electrólisis - -

E_{el} y de la caída ohmica de la resistencia interna de la cel-
da R_i .

$$E_A^B = E_{el} + R_i$$

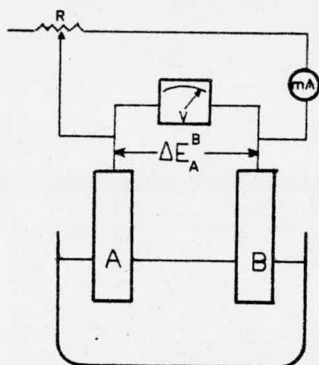


Fig. 17

Por lo tanto, nunca se podría medir el valor exacto del potencial de electrólisis ΔE_{el} . Para que la medida de la caída de potencial entre A y B ΔE_A^B corresponda exactamente a ΔE_{el} tendríamos que despreciar el término R_i . Esto se puede lograr mediante el dispositivo de tres electrodos, el tercer electrodo del sistema es el electrodo auxiliar C, dispuesto en el circuito como se muestra en la Fig. 18.

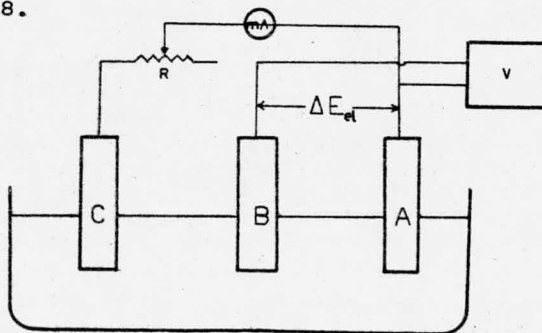


Fig. 18

La corriente pasa en el circuito indicador - auxiliar, -

en tanto que el potencial de electrólisis ΔE_{e1} es impuesto entre el circuito referencia - indicador, y ya que la corriente no pasa por éste, no existe la caída ohmica R_i que falseaba la medida de E_{e1} en el circuito de dos electrodos.

Basandonos en el circuito de la Fig. 18 y con las ventajas que representa para las medidas del potencial de electroli--sis, nosotros construimos el siguiente circuito, representado en la Fig. 19 para medir la variación de los potenciales como una - función de la variación de la intensidad de corriente de un par- electroquímico (celda de corrosión). El cual consta de un inte- rruptor K, un reostato R, que permite hacer variar la resisten- cia del circuito externo, un miliamperímetro mA que permite me- dir la variación de la intensidad de corriente que pasa a través de los electrodos A y C.

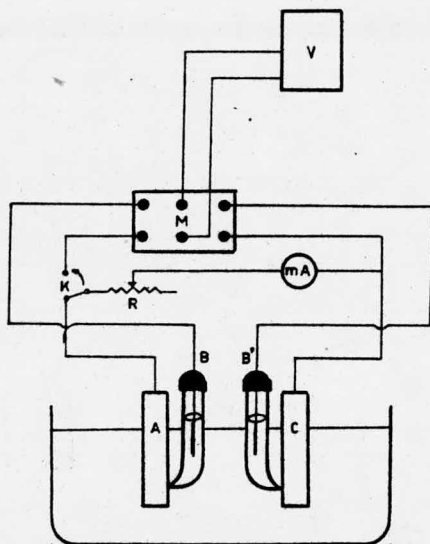
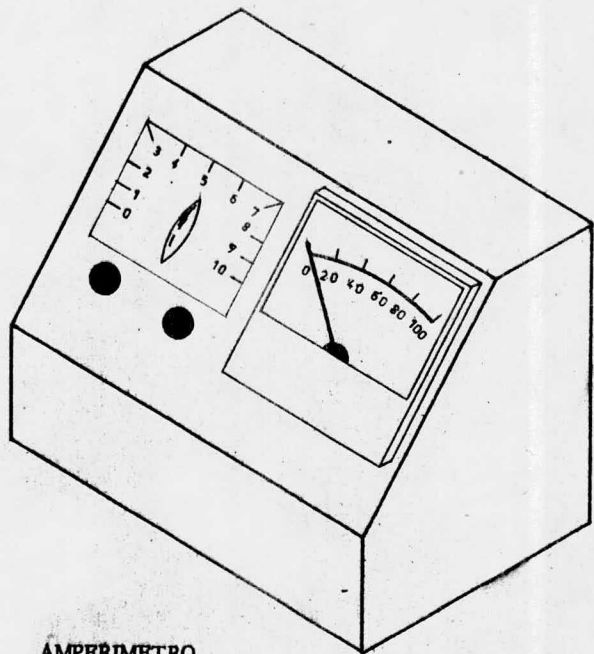


Fig. 19

Los valores de los potenciales de los electrodos de cualquiera de los sistemas A - B y C - B, puede determinarse con la ayuda del voltímetro V y del inversor M.

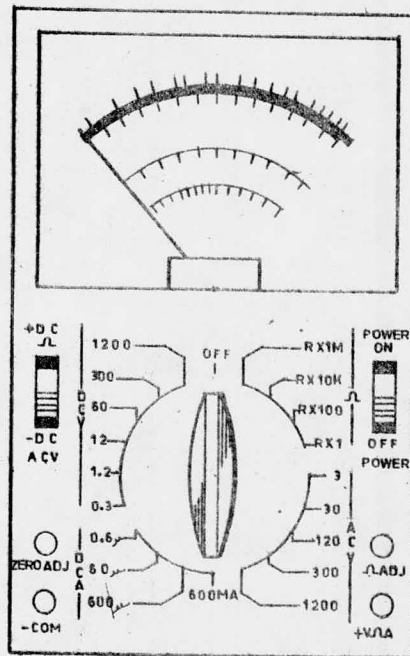
a).- Equipo

- 1.- Ampérimetro (ámbito de 0 a 5 Amp.)
- 2.- Voltímetro (ámbito de 0 a 3 Volts.)
- 3.- Resistencia variable de 10,000 Ohms.
- 4.- Electrodo de referencia:
Cu (Est. de Cu).
- 5.- Electrodo:
Placas metálicas de 12.5 x 15.5 cm.
 - a) Zinc.
 - b) Fierro
 - c) Plomo
 - d) Oxido de plomo.
- 6.- Electrolitos (solución acuosa de sulfatos)
 - a) Electrolito puro.
 - b) Electrolito más dibutilamina (inhibidor)
 - c) Electrolito más sulfato de mercurio (inhibidor)
- 7.- Cuba electrolítica de plástico.

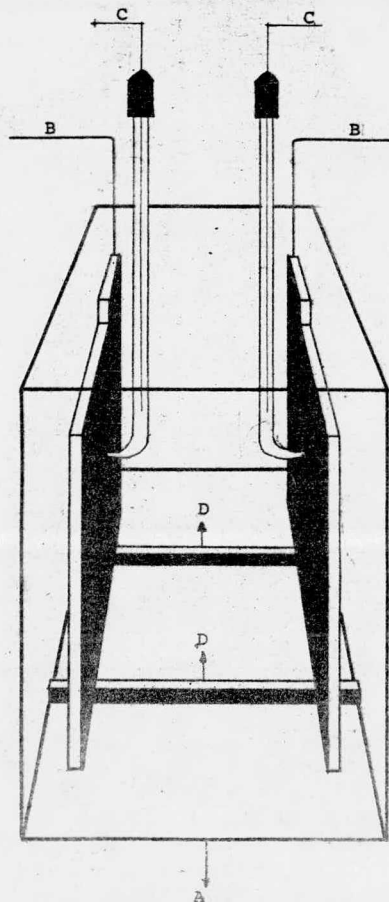


AMPERIMETRO

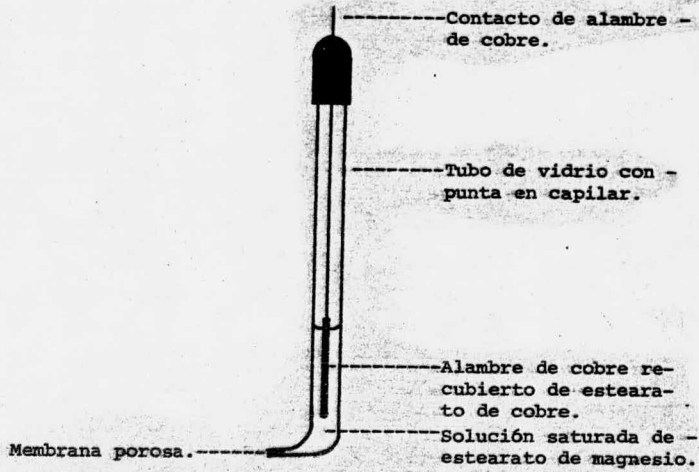
RESISTENCIA VARIABLE



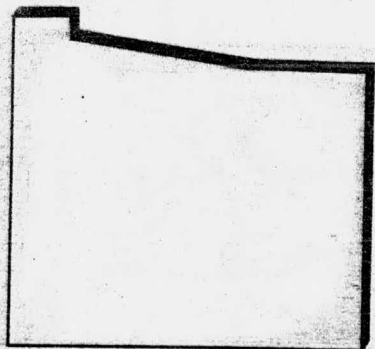
VOLTIMETRO



- A).- Cuba Electrolítica.
B).- Eletrodos metálicos
C).- Eletrodos de referencia
D).- Separador



Electrodo de Cu/Est. de Cu
Placa metálica de 12.5 x 15.5 cm.

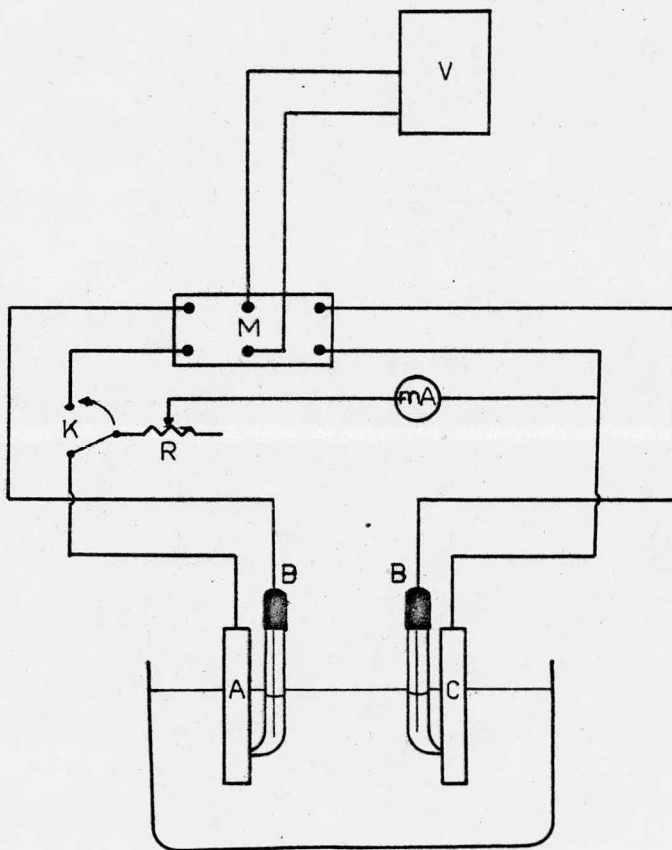


Electrodos metálicos empleados:
Fierro, Plomo Oxido, de Plomo y Zinc.

b.- Diagrama del circuito.

- A.- Placa de cinc (anodo)
- C.- Placa de plomo o fierro
u oxido de plomo (catodo)
- K.- Interruptor
- M.- Inversor
- E.- Electrolito
(Sol. Acuosa de Sulfatos)
- V.- Voltmetro
- mA.- Miliamperimetro
- B,B'- Electrodo de referencia
- R - Resistencia

DIAGRAMA DEL CIRCUITO



400282



61060

2.- Soluciones electrolíticas empleadas: El comportamiento del fenómeno de polarización en el zinc se estudió utilizando tres medios electrolíticos con características diferentes, - los cuales son soluciones acuosas de sulfatos principalmente. - Se les llamará soluciones electrolíticas No. 1, No. 2 y No. 3 - respectivamente.

La composición de cada electrolito para un litro de agua es la siguiente:

ELECTROLITO No. 1	SUSTANCIA	CANTIDAD EN GRAMOS
	<u>ZnSO₄</u>	150
	<u>Al₂(SO₄)₃</u>	75
	<u>Na₂SO₄</u>	50
	<u>MgSO₄</u>	20
	<u>Glucosa</u>	30
	<u>H₂SO₄</u>	300 ml.
ELECTROLITO No. 2	SUSTANCIA	CANTIDAD EN GRAMOS
	<u>Zn SO₄</u>	150
	<u>Al₂(SO₄)₃</u>	75
	<u>Na₂SO₄</u>	50
	<u>MgSO₄</u>	20
	<u>Glucosa</u>	30
	(*) <u>Dibutilamina</u>	10 ml.
	<u>H₂SO₄</u>	300 ml.

ELECTROLITO No. 3	SUSTANCIA	CANTIDAD EN GRAMOS
	ZnSO ₄	150
	Al ₂ (SO ₄) ₃	75
	Na ₂ SO ₄	50
	MgSO ₄	20
	Glucosa	30
	(**) HgSO ₄	5
	H ₂ SO ₄	300 ml.

(*) (**) La dibutilamina y el sulfato de mercurio, actúan como inhibidores, los cuales al añadirse a los medios corrosivos los vuelve inertes o cuando se aplican a la superficie de los metales producen pasivación en ellos.

3.- Electrodos: Por definición, el electrodo es un elemento conductor que forma parte de una pila o de un proceso de electrólisis, que está en contacto con una solución o un sólido fundido en el que tiene lugar una reacción electroquímica.

En estos experimentos se emplearon cuatro electrodos metálicos formando tres sistemas: zinc frente a fierro, zinc frente a plomo y zinc frente a óxido de plomo, a los cuales se le midió la caída de potencial con respecto al electrodo de referencia al hacer pasar diferentes intensidades de corriente a través del circuito.

Sistema de electrodos:

	<u>ANODO</u>		<u>CATODO</u>
SISTEMA I	Zn	-	Fe
SISTEMA II	Zn	-	Pb
SISTEMA III	Zn	-	PbO ₂

Se construyó un electrodo de cobre - estearato de cobre- usado como electrodo de referencia con potencial constante de - 0.232 Volts.

4.- Preparación de los electrodos. Los cuatro electrodos metálicos tuvieron el siguiente tratamiento previo a cada experimento.

a).- Se cortaron placas de cada metal con las siguientes dimensiones: 15.5 x 12.5 cm.

b).- Las placas fueron lijadas con lija de agua de grano fino con el fin de que la corrosión sea uniforme y evitar la -- formación de pilas internas, a continuación se lavaron en una -- solución de NaOH al 10% durante un minuto para eliminar cual-- quier residuo de grasa. Por último se lavaron nuevamente con -- agua destilada.

5.- Descripción del experimento. Se midió el potencial- de cada electrodo con respecto al electrodo de referencia, ha-- ciendo variar la resistencia entre los electrodos indicador y -- auxiliar por medio de una resistencia variable o reostato. A --

circuito abierto el electrodo adquiere un potencial definido, - pero al cerrar el circuito éste potencial varía, (por la ley de Ohm $V = RI$) en razón directa al producto de la intensidad de corriente por la resistencia aplicada.

Así, de la manera anterior, podemos conocer la polarización del electrodo, la cual está en función de la variación de la intensidad de corriente y de la caída de potencial.

Los datos obtenidos experimentalmente dependieron tanto de la naturaleza del metal, como del estado de la superficie y de las condiciones del electrolito usado en cada caso.

La labor experimental se dividió en tres partes:

- 1.- Sistemas I, II, y III en Electrolito No. 1
- 2.- Sistemas I, II y III en Electrolito No. 2
- 3.- Sistemas I, II y III en Electrolito No. 3

Tanto la composición química de los electrolitos como -- los tres sistemas de electrodos ya han sido mencionados en éste capítulo.

6.- Gráficas: El análisis gráfico de cada sistema de -- muestra la polarización que sufren los electrodos.

Para la elaboración de las curvas de polarización tanto-anódica como catódica, se calcula el potencial de corrosión E_C mediante las siguientes relaciones:

$$E_c = E_{red} - E_{ox}$$

$$E_c = E_{\text{más positivo}} - E_{\text{más negativo}}$$

Para cada sistema de electrodos, las relaciones son las siguientes:

SISTEMA I	ANODO	CATODO
	Zn	Fe
	$E_c = E_{red} = E_{Fe} = E_{Fe} \text{ vs } E_{ref} - 0.232 \text{ V.}$	
	$E_c = E_{ox} = E_{Zn} = 0.232 \text{ V} - E_{Zn} \text{ vs } E_{ref}$	

SISTEMA II	ANODO	CATODO
	Zn	Pb
	$E_c = E_{red} = E_{Pb} = E_{Pb} \text{ vs } E_{ref} - 0.232 \text{ V.}$	
	$E_c = E_{ox} = E_{Zn} = 0.232 \text{ V.} - E_{Zn} \text{ vs } E_{ref}$	

SISTEMA III	ANODO	CATODO
	Zn	PbO ₂
	$E_c = E_{red} = E_{PbO_2} = E_{PbO_2} \text{ vs } E_{ref} - 0.232 \text{ V.}$	
	$E_c = E_{ox} = E_{Zn} = 0.232 \text{ V.} - E_{Zn} \text{ vs } E_{ref}$	

Una vez determinados los potenciales se calcularon los valores de la densidad de corriente I_d de la siguiente manera:

$$I_d = \frac{i}{A}$$

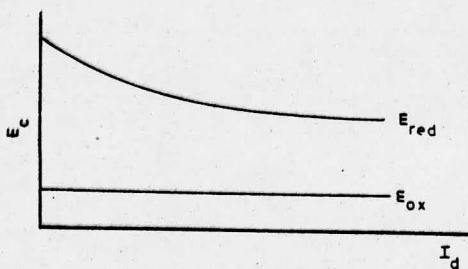
donde

I_d = densidad de corriente en mA/cm².

i = intensidad de corriente en mA.

A = área de contacto del electrodo en la solución, en cm².

Con base en las relaciones anteriores y con los datos obtenidos experimentalmente se obtuvieron los valores de E_c vs I_d para la elaboración de gráficas de curvas de polarización, las cuales quedan representadas como se muestra en la siguiente figura.



7.- Conclusiones particulares. El análisis de estos diagramas - nos demuestra lo siguiente:

- a) La diferencia de potenciales de oxidación y reducción a - circuito abierto (sin paso de corriente) corresponde a la densidad de corriente igual a cero.
- b) La diferencia de potencial cae por debajo de la registrada a circuito abierto cuando se permite que fluya una pe queña cantidad de corriente a través de la resistencia ex externa, debido a que ambos electrodos se polarizan.
- c) A medida que se incrementa la cantidad de corriente que - pasa a través de la resistencia, el voltaje continúa des- cendiendo.
- d) En el circuito completo, esto es, a resistencia muy peque ña fluye el máximo de corriente y la diferencia de poten- cial entre los electrodos llega a ser muy próxima a cero. Es a ésta diferencia de potencial entre los electrodos de una celda galvánica lo que manifiesta el fenómeno de pola rización.

Los resultados experimentales de la polarización del zinc frente a fierro, plomo y óxido de plomo en solución acuosa - de sulfatos se podrán ver en las gráficas y datos experimen- tales que se muestran a continuación.

61.-

ELECTROLITO PURO

Placas de Zn - Fe

Catódica

i	E_{Fe} vs E_{ref}	I_d	E_{Fe}
0.0	0.38	0.0000	-0.148
1.1	0.38	0.0079	-0.148
20.0	0.40	0.1466	-0.168
25.0	0.45	0.1832	-0.218
100.0	0.50	0.7331	-0.268
300.0	0.50	2.7394	-0.268
500.0	0.60	3.6656	-0.368
700.0	0.60	5.1319	-0.368

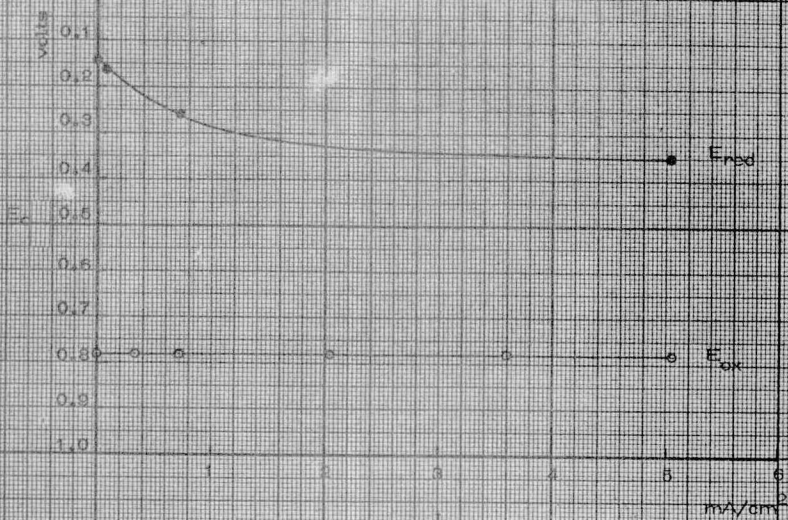
Anódica

i	E_{Zn} vs E_{ref}	I_d	E_{Zn}
0.0	1.01	0.0000	-0.778
1.8	1.01	0.0131	-0.778
50.0	1.01	0.3665	-0.778
100.0	1.01	0.7331	-0.778
150.0	1.01	1.0997	-0.778
200.0	1.01	1.4662	-0.778
300.0	1.01	2.1994	-0.778
500.0	1.01	3.6656	-0.778
700.0	1.01	5.1319	-0.778

Area de contacto 136 cm²

GRAFICA NO. 1

PLACAS DE ZINC - FIERRO



Placas de Zn - Fe

Catódica

i	E_{Fe} vs E_{ref}	I_d	E_{Fe}
0.0	0.35	0.0000	-0.118
1.8	0.35	0.0131	-0.118
20.0	0.39	0.1466	-0.158
28.0	0.40	0.2052	-0.168
80.0	0.45	0.5865	-0.218
100.0	0.48	0.7331	-0.248
110.0	0.50	0.8064	-0.268
380.0	0.58	2.7859	-0.348
700.0	0.60	5.1319	-0.368

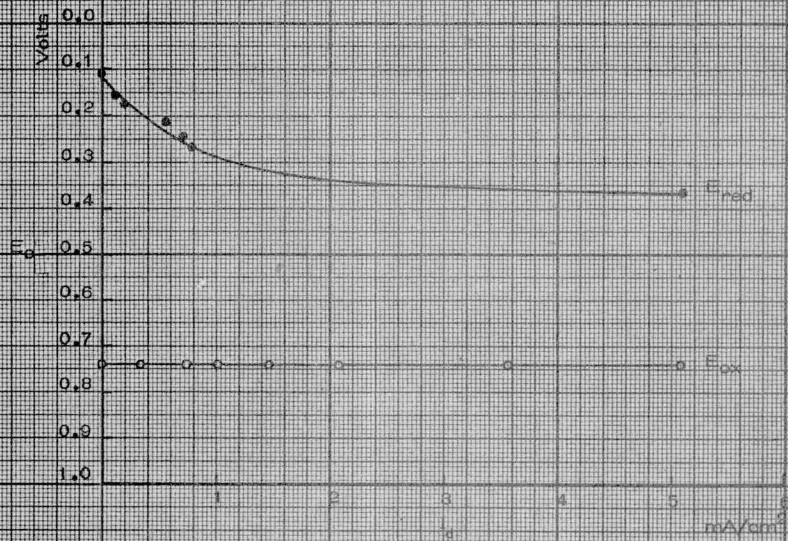
Anódica

i	E_{Zn} vs E_{ref}	I_d	E_{Zn}
0.0	0.98	0.0000	-0.748
1.8	0.98	0.0131	-0.748
50.0	0.98	0.3665	-0.748
100.0	0.98	0.7331	-0.748
150.0	0.98	1.0997	-0.748
200.0	0.98	1.4662	-0.748
300.0	0.98	2.1994	-0.748
500.0	0.98	3.6656	-0.748
700.0	0.97	5.1319	-0.738

Area de contacto 136.4 cm²

GRAFICA No. 2.

PLACAS DE ZINC - HIERRO



SISTEMA Zn - Fe CON EL ELECTROLITO No. 1

Conclusiones

- 1.- Hay polarización, porque hay abatimiento del potencial catódico.
- 2.- El potencial anódico se mantiene practicamente constante por --
consiguiente hay control catódico.

Tabla No. 3

67.-

Placas de Zn - Pb

Catódica

i	E_{Pb} vs E_{ref}	I_d	E_{Pb}
0.0	0.60	0.0000	-0.368
1.0	0.60	0.0131	-0.368
5.0	0.70	0.0366	-0.468
6.0	0.90	0.0439	-0.668
10.0	1.00	0.0733	-0.768
11.0	1.00	0.0806	-0.768

Anódica

i	E_{Zn} vs E_{ref}	I_d	E_{Zn}
0.0	0.97	0.0000	-0.738
1.8	0.97	0.0131	-0.738
4.0	0.97	0.0293	-0.738
6.0	0.97	0.0439	-0.738
8.0	0.97	0.0586	-0.738
10.0	0.97	0.0733	-0.738
12.0	0.97	0.0879	-0.738

Area de contacto 136.4 cm²

Gráfica No. 3
PLACAS DE ZINC - PLOMO

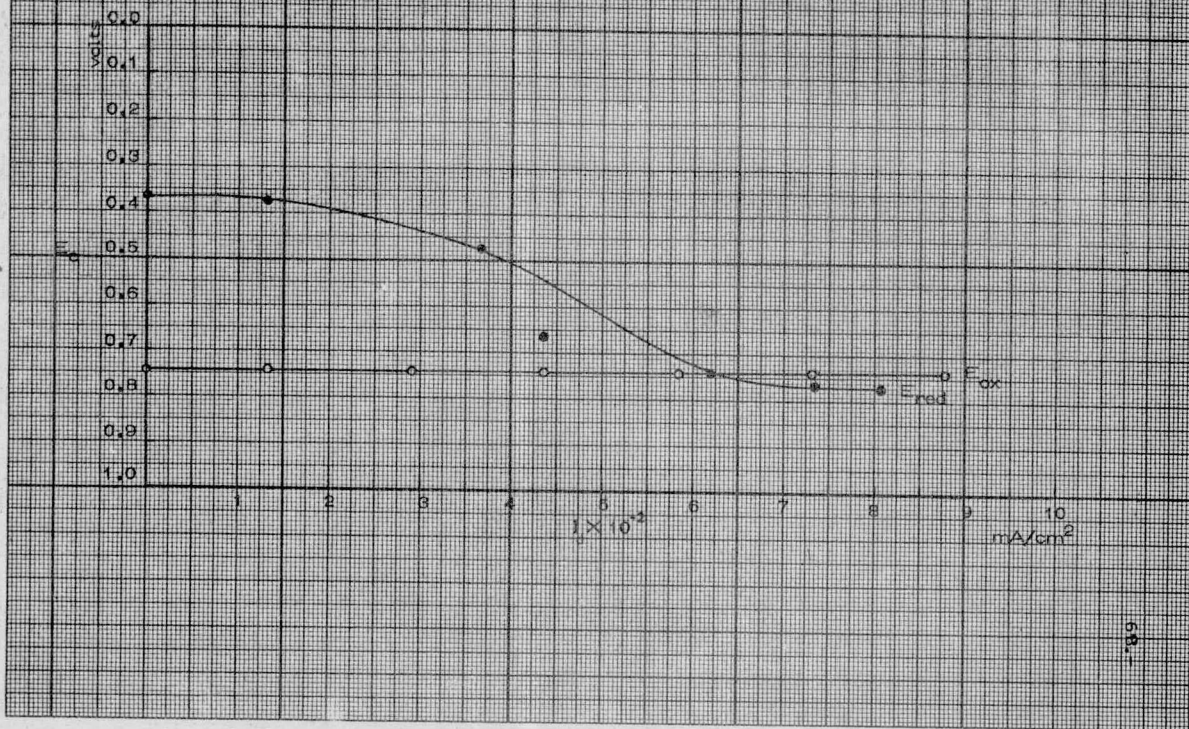


Tabla No. 4
Placas de Zn - Pb

Catódica

i	E_{Pb} vs E_{ref}	I_d	E_{Pb}
0.0	0.50	0.0000	-0.268
1.0	0.50	0.0131	-0.268
4.0	0.60	0.0293	-0.368
5.0	0.70	0.0366	-0.460
6.0	0.80	0.0439	-0.568
8.0	0.90	0.0586	-0.668
10.0	0.93	0.0733	-0.698

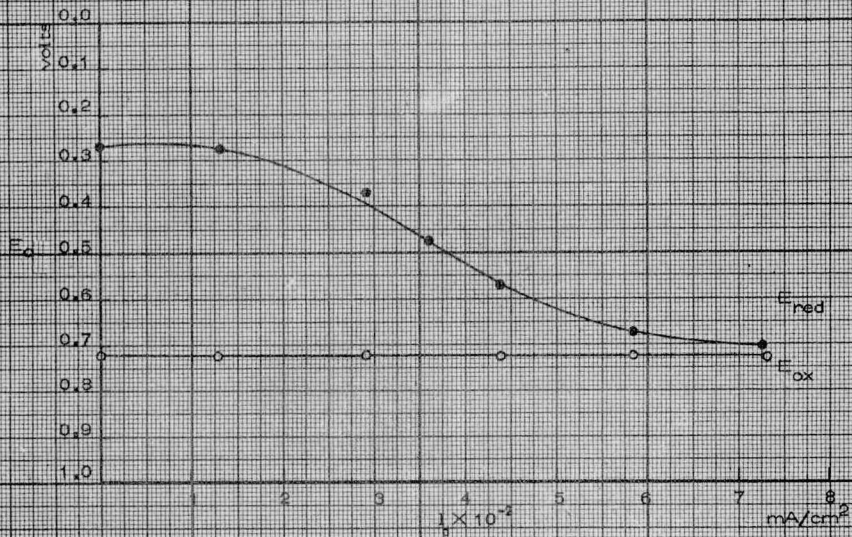
Anódica

i	E_{Zn} vs E_{ref}	I_d	E_{Zn}
0.0	0.95	0.0000	-0.718
1.8	0.95	0.0131	-0.718
4.0	0.95	0.0293	-0.718
6.0	0.95	0.0439	-0.718
8.0	0.95	0.0586	-0.718
10.0	0.95	0.0733	-0.718

Area de contacto 136.4 cm²

Gráfica No. 4.

PLACAS DE ZINCO - PLOMO



SISTEMA Zn - Pb CON EL ELECTROLITO No. 1**Conclusiones:**

- 1.- Hay polarización, porque hay abatimiento del potencial catódico.
- 2.- El potencial anódico se mantiene practicamente constante por —
consiguiente, hay control catódico.
- 3.- La polarización se agudiza hasta anular la fuerza electromotriz—
presentando un potencial de corrosión muy cercano al potencial—
anódico.

Tabla No. 5
Placas de Zn - PbO₂

72.-

Catódica

i	E_{PbO_2} vs E_{ref}	I_d	E_{PbO_2}
0.0	0.65	0.0000	0.418
3.5	0.65	0.0268	0.418
50.0	0.65	0.3831	0.418
90.0	0.65	0.6896	0.418
170.0	0.62	1.3026	0.388
312.0	0.56	2.3908	0.328
320.0	0.50	2.4521	0.268
360.0	0.40	2.7586	0.168
400.0	0.30	3.0651	0.068
700.0	0.20	5.3639	-0.032
1125.0	0.03	8.6206	-0.202
1500.0	0.12	11.4942	-0.352

Anódica

i	E_{Zn} vs E_{ref}	I_d	E_{Zn}
0.0	0.98	0.0000	-0.748
5.0	0.98	0.0383	-0.748
460.0	0.98	3.5249	-0.748
470.0	0.96	3.6015	-0.728
1500.0	0.95	11.4942	-0.718
3300.0	0.93	25.2873	-0.698

Area de contacto 130.5 cm²

Gráfica No. 5
PLACAS DE ZINC + OXIDO DE PLOMO

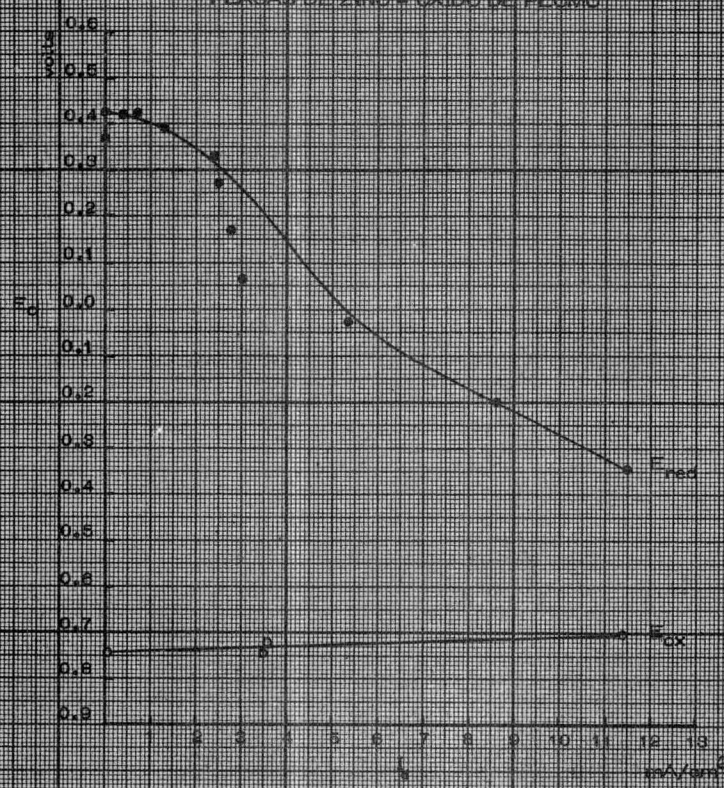


Tabla No. 6
Placas de Zn - PbO₂

Catódica

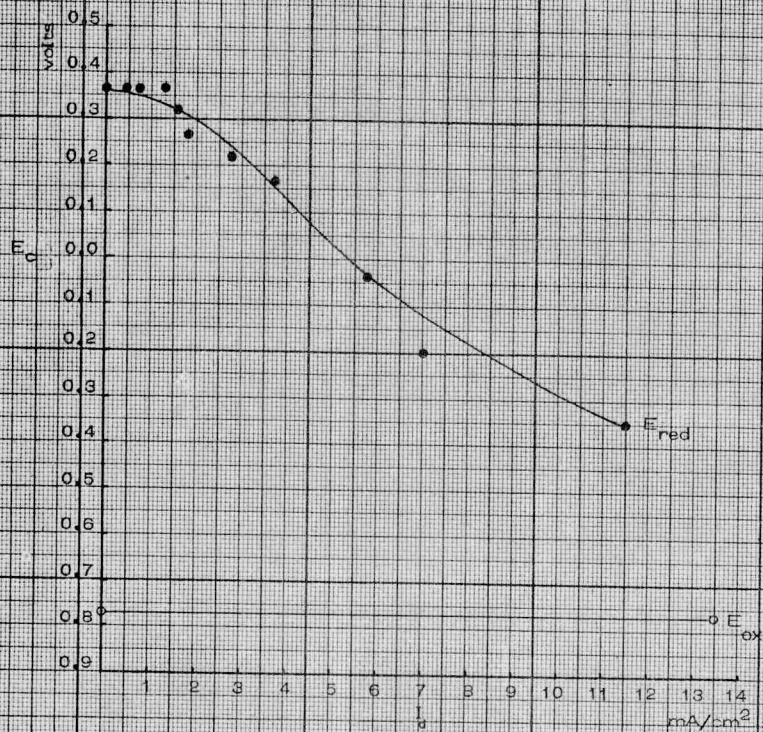
t	E_{PbO_2} vs E_{ref}	I_d	E_{PbO_2}
0.0	0.60	0.0000	0.368
4.0	0.60	0.0306	0.368
50.0	0.60	0.3831	0.368
80.0	0.60	0.3831	0.368
90.0	0.60	0.6896	0.368
170.0	0.60	1.3026	0.368
200.0	0.55	1.5325	0.318
235.0	0.50	1.8007	0.268
360.0	0.45	2.7586	0.218
480.0	0.40	3.6809	0.168
500.0	0.30	3.8314	0.068
750.0	0.20	5.7471	-0.032
1500.0	0.12	11.4942	-0.352

Anódica

t	E_{Zn} vs E_{ref}	I_d	E_{Zn}
0.0	1.00	0.0000	-0.768
4.0	1.00	0.0306	-0.768
94.0	1.00	0.7203	-0.768
500.0	1.00	3.8314	-0.768
1750.0	1.00	13.4090	-0.768

Area de contacto 130.5 cm²

Gráfica No. 6
PLACAS DE ZINC - OXIDO DE PLOMO



SISTEMA Zn - PbO₂ CON EL ELECTROLITO No. 1**Conclusiones:**

- 1.- Hay polarización, porque hay abatimiento del potencial catódico.

- 2.- El potencial anódico se mantiene practicamente constante, por --
consiguiente hay control catódico.

ELECTROLITO + INHIBIDOR

Tabla No. 7
Placas de Zn - Fe

78.-

Catódica

i	E_{Fe} vs E_{Ref}	I_d	E_{Fe}
0.0	0.40	0.0000	-0.168
1.8	0.40	0.0129	-0.168
45.0	0.50	0.3225	-0.268
100.0	0.50	0.7168	-0.268
150.0	0.50	0.0752	-0.268
200.0	0.50	1.4336	-0.268
300.0	0.50	2.1505	-0.268
400.0	0.60	3.1182	-0.368

Anódica

i	E_{Zn} vs E_{Ref}	I_d	E_{Zn}
0.0	1.00	0.0000	-0.768
1.8	1.00	0.0129	-0.768
50.0	1.00	0.3584	-0.768
98.0	0.99	0.7025	-0.758
100.0	0.99	0.7168	-0.758
150.0	0.99	1.0752	-0.758
200.0	0.99	1.4336	-0.758
300.0	0.99	2.1505	-0.758
435.0	0.95	3.1182	-0.718

Area de contacto 139.5 cm^2

Gráfico No. 1
PLACAS DE ZINCO - FIERRO

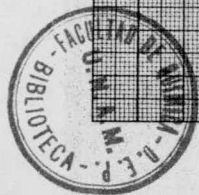
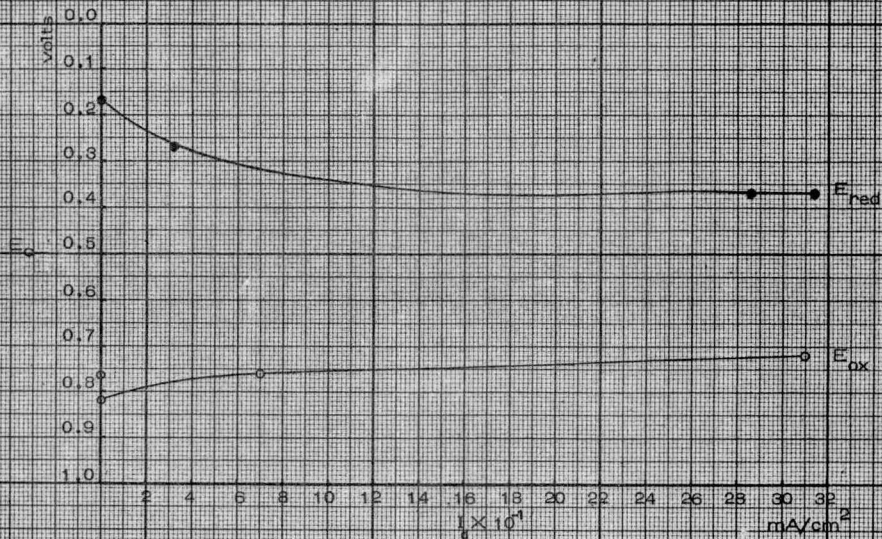


Tabla No. 8
Placas de Zn - Fe

Catódica

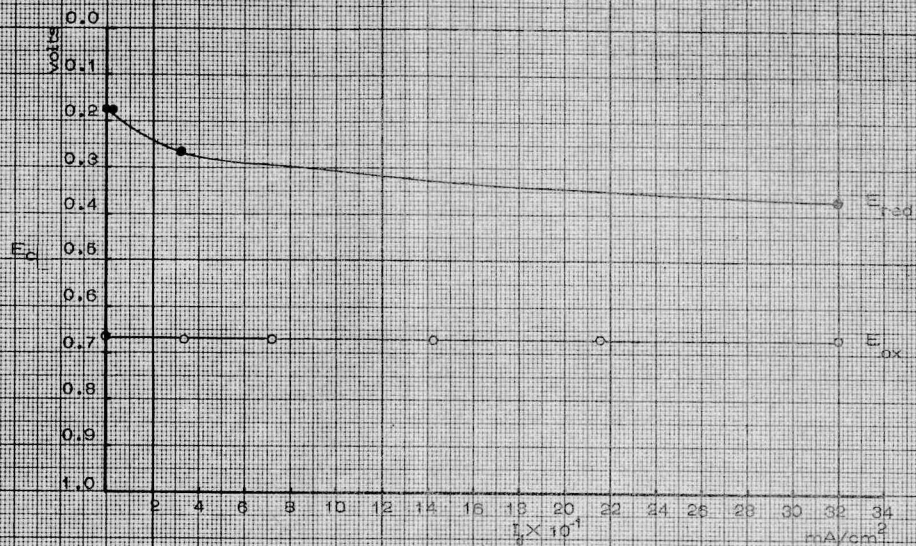
t	E_{Fe} vs E_{ref}	I_d	E_{Fe}
0.0	0.40	0.0000	-0.168
1.8	0.40	0.0129	-0.168
45.0	0.50	0.3225	-0.268
100.0	0.50	0.7168	-0.268
150.0	0.50	0.0752	-0.268
200.0	0.50	1.4336	-0.268
300.0	0.50	2.1182	-0.268
400.0	0.50	3.1182	-0.268
440.0	0.60	3.1541	-0.368

Anódica

t	E_{Zn} vs E_{ref}	I	E_{Zn}
0.0	0.90	0.0000	-0.668
1.8	0.90	0.0129	-0.668
50.0	0.90	0.3584	-0.668
98.0	0.90	0.7025	-0.668
100.0	0.90	0.7168	-0.668
150.0	0.90	1.0752	-0.668
200.0	0.90	1.4336	-0.668
300.0	0.90	2.1505	-0.668
435.0	0.90	3.1182	-0.668

Area de contacto 139.5 cm^2

Gráfica No. 8
PLACAS DE ZINC-FIERRO



SISTEMA Zn - Fe CON EL ELECTROLITO No. 2

Conclusiones:

- 1.- Hay polarización, porque hay abatimiento del potencial catódico.
- 2.- El potencial anódico se mantiene practicamente constante, por -
consiguiente hay control catódico.

Tabla No. 9
Placas de Zn - Pb

Catódica

t	E_{Pb} vs E_{ref}	I_d	E_{Pb}
0.0	0.50	0.0000	-0.268
1.8	0.50	0.0129	-0.268
10.0	0.60	0.0716	-0.368
11.0	0.70	0.0788	-0.468
14.0	0.80	0.1003	-0.568
18.0	0.85	0.1290	-0.618

Anódica

t	E_{Zn} vs E_{ref}	I_d	E_{Zn}
0.0	0.90	0.0000	-0.668
1.8	0.90	0.0129	-0.668
3.0	0.90	0.0215	-0.668
4.0	0.90	0.0286	-0.668
6.0	0.90	0.0430	-0.668
8.0	0.90	0.0573	-0.668
10.0	0.90	0.0716	-0.668
12.0	0.90	0.0860	-0.668
15.0	0.85	0.1075	-0.668

Area de contacto 139.5 cm²

Gráfica No. 9
PLACAS DE ZINC - PLOMO

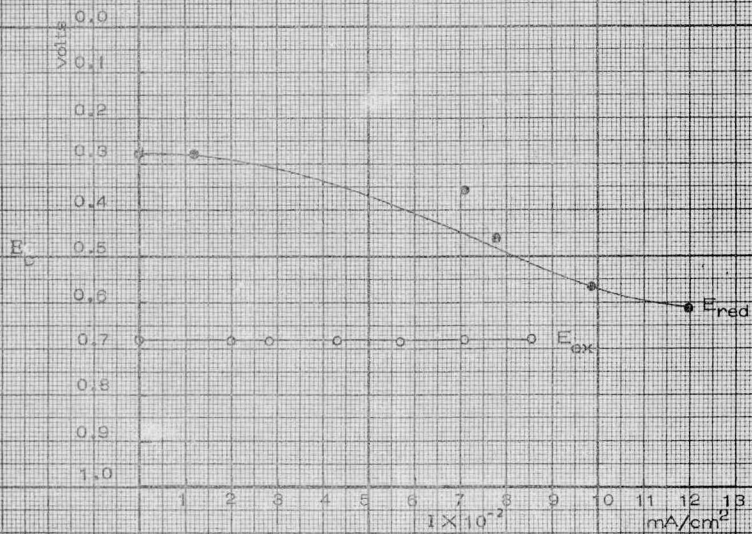


Tabla No. 10
Placas de Zn - Pb

Catódica

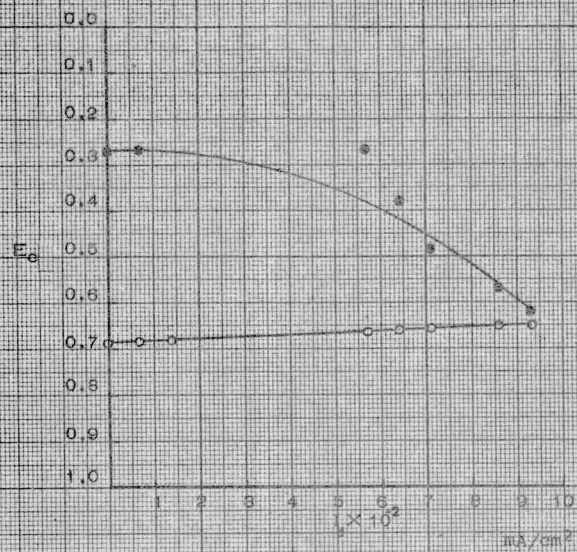
i	E_{Pb} vs E_{ref}	I_d	E_{Pb}
0.0	0.50	0.0000	0.268
1.0	0.50	0.0071	0.268
8.0	0.50	0.0573	0.268
9.0	0.60	0.0645	0.368
10.0	0.70	0.0716	0.468
12.0	0.80	0.0860	0.568
13.0	0.85	0.0931	0.618

Anódica

i	E_{Zn} vs E_{ref}	I_d	E_{Zn}
0.0	0.92	0.0000	-0.688
1.0	0.92	0.0071	-0.668
8.0	0.92	0.0573	-0.668
9.0	0.92	0.0645	-0.668
10.0	0.92	0.0716	-0.668
12.0	0.92	0.0860	-0.668
13.0	0.88	0.0931	-0.648

Area de contacto 139.5 cm²

Gráfica No. 10
PLACAS DE ZINCO - PLOMO



SISTEMA Zn - Pb CON EL ELECTROLITO No. 2

Conclusiones:

- 1.- Hay polarización, porque hay abatimiento del potencial catódico.
- 2.- El potencial anódico se mantiene practicamente constante, por consiguiente hay control catódico.
- 3.- La polarización se agudiza casi hasta anular la fuerza electromotriz, presentando un potencial de corrosión muy cercano el potencial anódico.

Tabla No. 11
Placas de Zn - PbO₂

88.-

Catódica

i	E _{PbO₂} vs E _{ref}	I _d	E _{PbO₂}
0.0	1.00	0.0000	0.768
4.0	1.00	0.0286	0.768
50.0	0.90	0.3584	0.668
99.0	0.80	0.7096	0.568
125.0	0.70	0.8960	0.468
160.0	0.60	1.1469	0.368
280.0	0.50	2.0071	0.268
340.0	0.40	2.4372	0.168
450.0	0.30	3.2258	-0.068
750.0	0.20	5.3763	-0.032
750.0	0.15	5.3763	-0.082

Anódica

i	E _{Zn} vs E _{ref}	I _d	E _{Zn}
0.0	0.90	0.0000	-0.668
4.0	0.90	0.0358	-0.668
50.0	0.90	0.3584	-0.668
99.0	0.90	0.7096	-0.668
125.0	0.90	0.8960	-0.668
160.0	0.90	1.1469	-0.668
280.0	0.90	2.0071	-0.668
450.0	0.90	3.2258	-0.668
750.0	0.90	5.3763	-0.668
1000.0	0.90	7.1684	-0.668

Area de contacto 139.5 cm²

Gráfica No. 11

PLACAS DE ZINC - ÓXIDO DE PLOMO

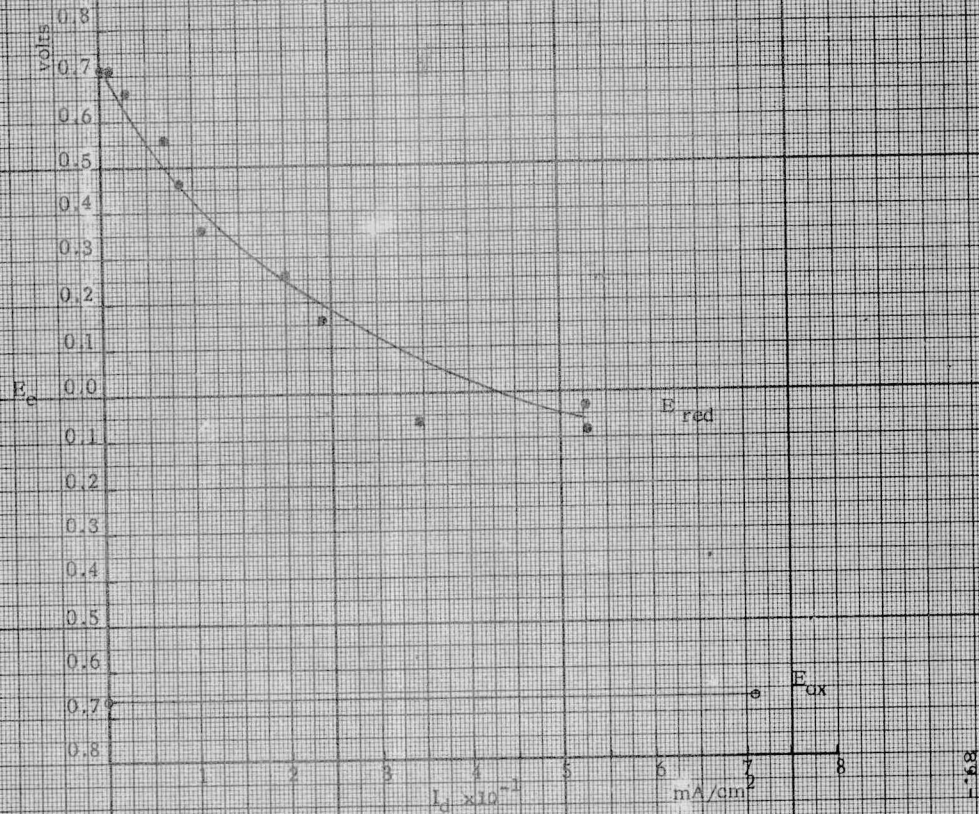


Tabla No. 12
Placas de Zn - PbO₂

90.-

Catódica

i	E_{PbO_2} vs E_{ref}	I_d	E_{PbO_2}
0.0	0.85	0.0000	0.618
4.0	0.85	0.0286	0.618
20.0	0.80	0.1433	0.568
35.0	0.70	0.2508	0.468
58.0	0.60	0.4157	0.368
85.0	0.50	0.6093	0.268
135.0	0.40	0.9677	0.168
230.0	0.30	1.6487	0.068
280.0	0.20	2.0071	-0.032
500.0	0.05	3.5842	-0.182
700.0	0.15	5.0179	-0.082

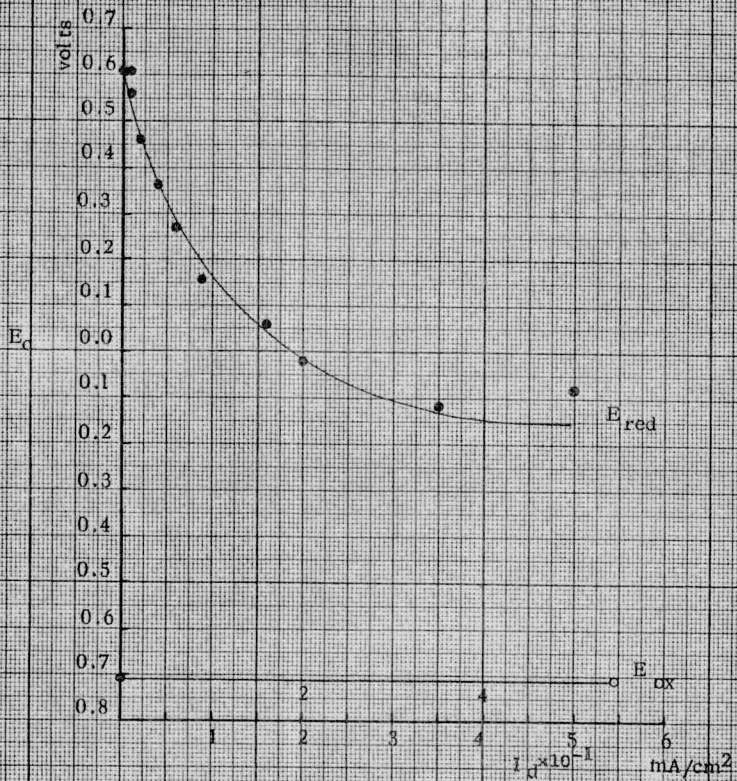
Anódica

i	E_{Zn} vs E_{ref}	I_d	E_{Zn}
0.0	0.95	0.0000	-0.718
4.0	0.95	0.0286	-0.718
20.0	0.95	0.1433	-0.718
58.0	0.95	0.4157	-0.718
85.0	0.95	0.6093	-0.718
135.0	0.95	0.9677	-0.718
230.0	0.95	1.6487	-0.718
500.0	0.95	3.5842	-0.718
700.0	0.95	5.0179	-0.718
750.0	0.90	5.3363	-0.668

Area de contacto 139.5 cm²

Gráfica No. 12

PLACAS DE ZINC - OXIDO DE PLOMO



ELECTROLITO + MERCURIO

SISTEMA Zn - PbO₂ CON EL ELECTROLITO No. 2

Conclusiones:

- 1.- Hay polarización, porque hay abatimiento del potencial catódico.
- 2.- El potencial anódico se mantiene practicamente constante, por — consiguiente hay control catódico.

Tabla No. 13
Placas de Zn - Fe

Catódica

i	$E_{\text{Fe}} \text{ vs } E_{\text{ref}}$	I_d	E_{Fe}
0.0	0.25	0.0000	-0.018
2.0	0.25	0.0142	-0.018
30.0	0.15	0.2150	-0.082
74.0	0.00	0.5142	-0.232
190.0	0.50	1.3571	-0.268
290.0	0.55	2.0714	-0.318

Anódica

i	$E_{\text{Zn}} \text{ vs } E_{\text{ref}}$	I_d	E_{Zn}
0.0	0.85	0.0214	-0.618
3.0	0.85	0.0214	-0.618
16.0	0.85	0.1142	-0.618
26.0	0.85	0.1857	-0.618
40.0	0.85	0.2857	-0.618
72.0	0.85	0.5142	-0.618
60.0	0.85	0.4285	-0.618
58.0	0.85	0.4142	-0.618
140.0	0.85	1.0035	-0.618
260.0	0.85	1.8571	-0.618

Area de contacto 139.5 cm²

gráfica No. 13

PLACAS DE ZINC - FIERRO

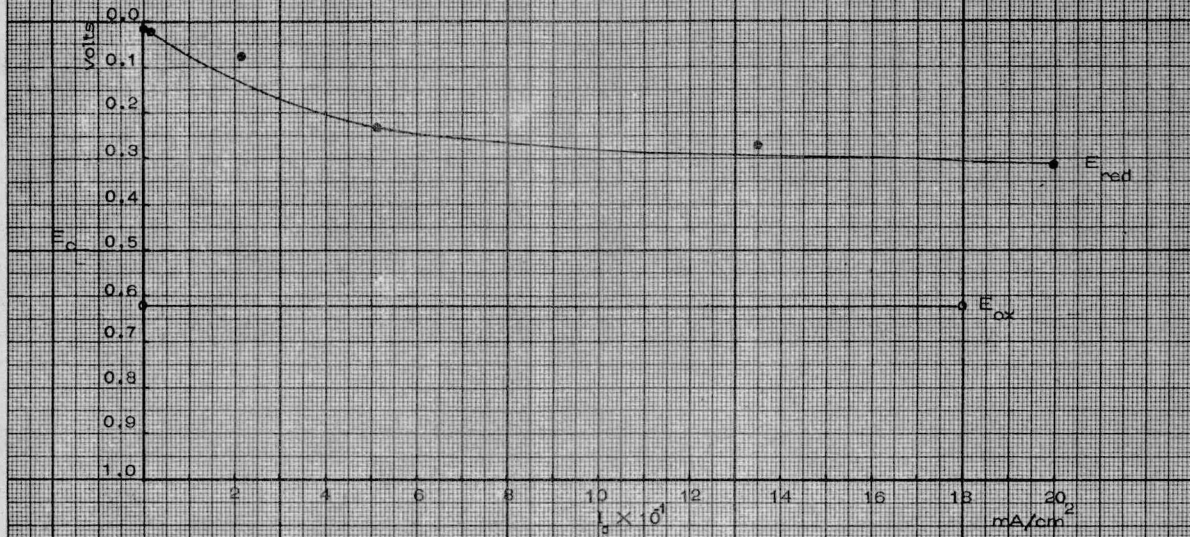


Tabla No. 14
Placas de Zn - Fe

Catódica

i	E_{Fe} vs E_{ref}	I_d	E_{Fe}
0.0	0.45	0.0000	-0.218
2.0	0.45	0.0153	-0.218
59.0	0.50	0.4521	-0.268
340.0	0.68	2.6053	-0.448

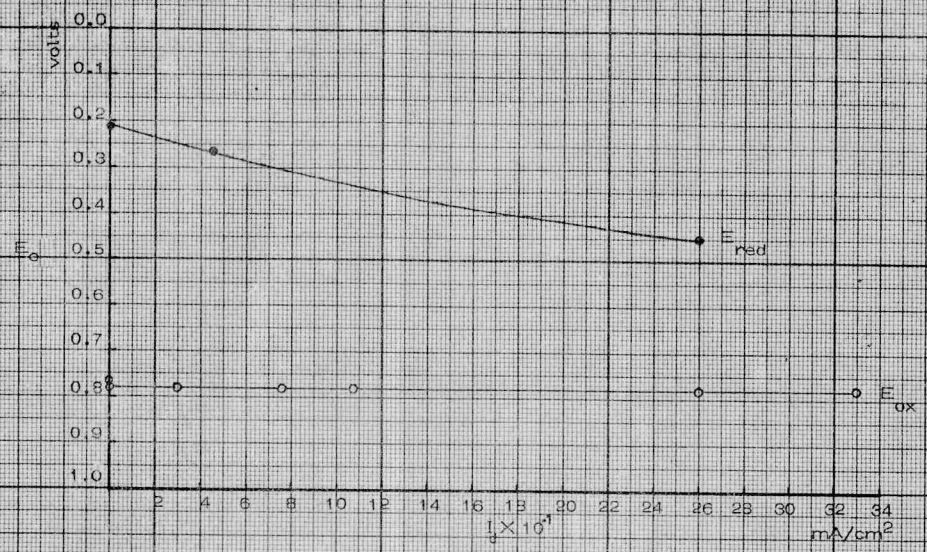
Anódica

i	E_{Zn} vs E_{ref}	I_d	E_{Zn}
0.0	1.01	0.0000	-0.778
3.0	1.01	0.0229	-0.778
15.0	1.01	0.1149	-0.778
38.0	1.01	0.2911	-0.778
60.0	1.01	0.4597	-0.778
100.0	1.01	0.7662	-0.778
140.0	1.01	1.0270	-0.778
160.0	1.01	1.2260	-0.778
340.0	1.01	2.6053	-0.778
360.0	1.01	2.7586	-0.778
430.0	1.01	3.2950	-0.778

Area de contacto 130.5 cm²

Gráfica No. 14

PLACAS DE ZINC - FIERRO



SISTEMA Zn - Fe CON EL ELECTROLITO No. 3

Conclusiones:

- 1.- Hay polarización, porque hay abatimiento del potencial catódico.

- 2.- El potencial anódico se mantiene practicamente constante, por -
consiguiente hay control catódico.

Tabla No. 15

Placas de Zn - Pb

Catódica

i	E_{Pb} vs E_{ref}	I_d	E_{Pb}
0.0	0.51	0.0000	-0.278
1.9	0.51	0.0135	-0.278
66.0	0.60	0.4714	-0.368
58.0	0.70	0.4142	-0.468
50.0	0.85	0.3571	-0.618

Anódica

i	E_{Zn} vs E_{ref}	I_d	E_z
0.0	0.85	0.0000	-0.619
1.9	0.85	0.0135	-0.619
2.0	0.85	0.0142	-0.619
39.0	0.85	0.2785	-0.619

Area de contacto 140 cm^2

Gráfica # 15

PLACAS DE ZINC - PLOMO

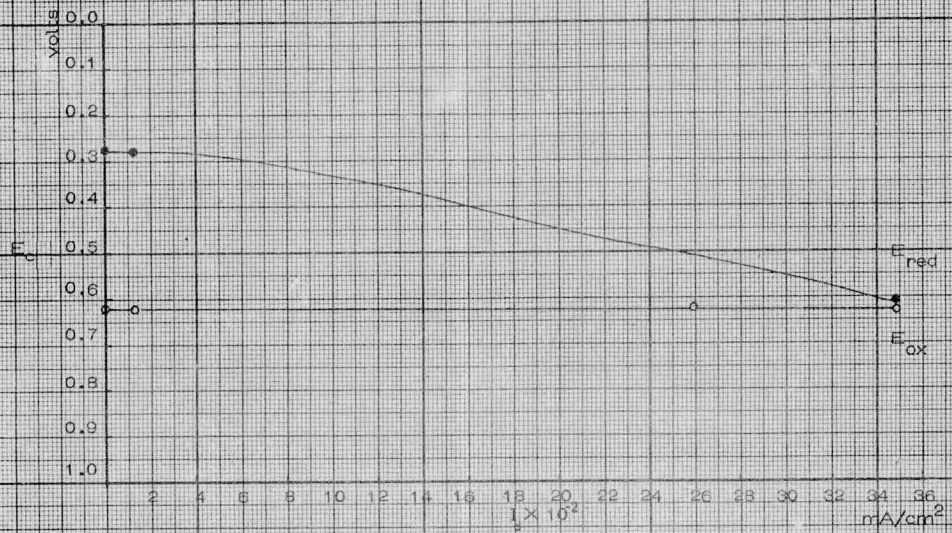


Tabla No. 16
Placas de Zn - Pb

Catódica

i	E_{Pb} vs E_{ref}	I_d	E_{Pb}
0.0	0.58	0.0000	-0.348
2.0	0.58	0.0530	-0.348
4.0	0.58	0.0306	-0.348
6.0	0.58	0.0459	-0.348
14.0	0.58	0.1072	-0.348
26.0	0.58	0.1992	-0.348
30.0	0.91	0.2298	-0.678

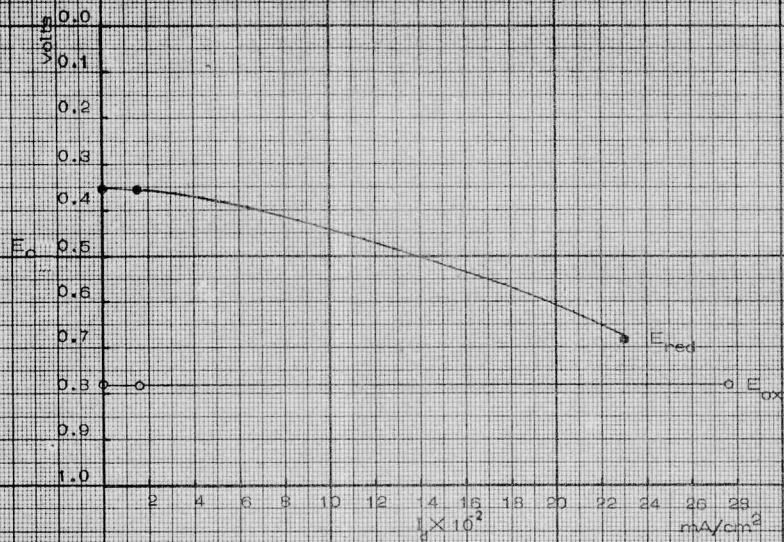
Anódica

i	E_{Zn} vs E_{ref}	I	E_{Zn}
0.0	1.02	0.0000	-0.778
2.0	1.02	0.0153	-0.778
4.0	1.02	0.0306	-0.778
6.0	1.02	0.0459	-0.778
14.0	1.02	0.1072	-0.778
26.0	1.02	0.1992	-0.778
36.0	1.02	0.2758	-0.778

Area de contacto 130.5 cm²

Gráfica No. 16.

PLACAS DE ZINC - PLOMO



SISTEMA Zn - Pb CON EL ELECTROLITO No. 3**Conclusiones:**

- 1.- Hay polarización, porque hay abatimiento del potencial catódico.
- 2.- El potencial anódico se mantiene practicamente constante, por -
consiguiente hay control catódico.
- 3.- La polarización se agudiza casi hasta anular la fuerza electromo-
triz, presentando un potencial de corrosión muy cercano al poten-
cial anódico.

Tabla No. 17
Placas de Zn - PbO₂

104.-

Catódica

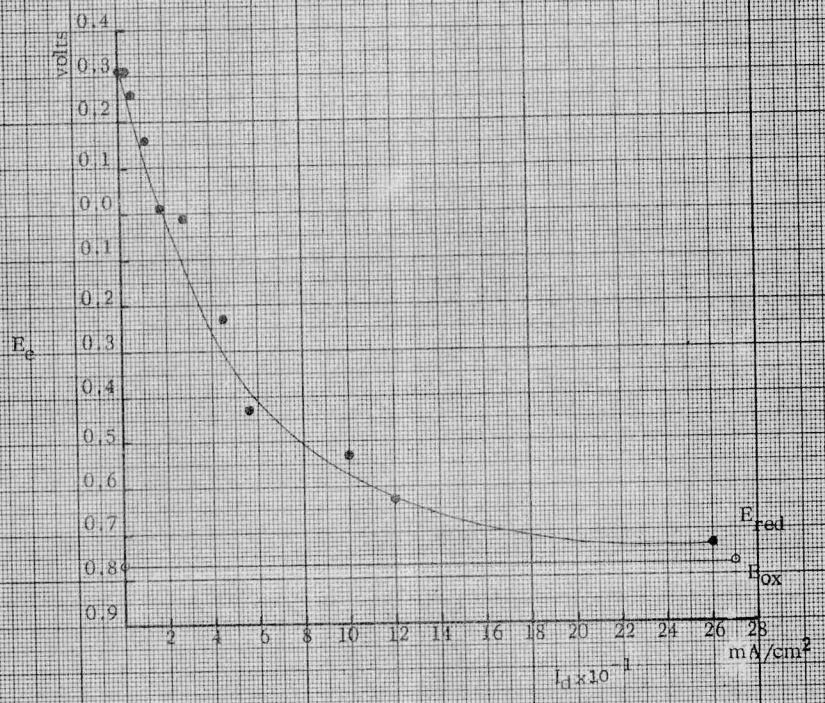
i	E_{PbO_2} vs E_{ref}	I_d	E_{PbO_2}
0.0	0.55	0.0000	0.318
4.0	0.55	0.0306	0.318
8.0	0.50	0.0613	0.268
15.0	0.40	0.1149	0.168
25.0	0.30	0.1915	0.068
38.0	0.20	0.2911	-0.032
60.0	0.00	0.4597	-0.232
100.0	0.20	0.7662	-0.432
140.0	0.30	1.0727	-0.532
160.0	0.40	1.2260	-0.632
340.0	0.50	2.6053	-0.732

Anódica

i	E_{Zn} vs E_{ref}	I_d	E_{Zn}
0.0	1.01	0.0000	-0.778
4.0	1.01	0.0306	-0.778
8.0	1.01	0.0613	-0.778
15.0	1.01	0.1149	-0.778
25.0	1.01	0.1915	-0.778
66.0	1.01	0.5057	-0.778
100.0	1.01	0.7662	-0.778
160.0	1.01	1.2260	-0.778
340.0	1.01	2.6053	-0.778
360.0	1.01	2.7586	-0.778

Area de contacto 139.5 cm²

Gráfica No. 17.
PLACAS DE ZINC - ÓXIDO DE PLOMO



100

Tabla No. 10
Placas de Zn - PbO₂

106.-

Catódica

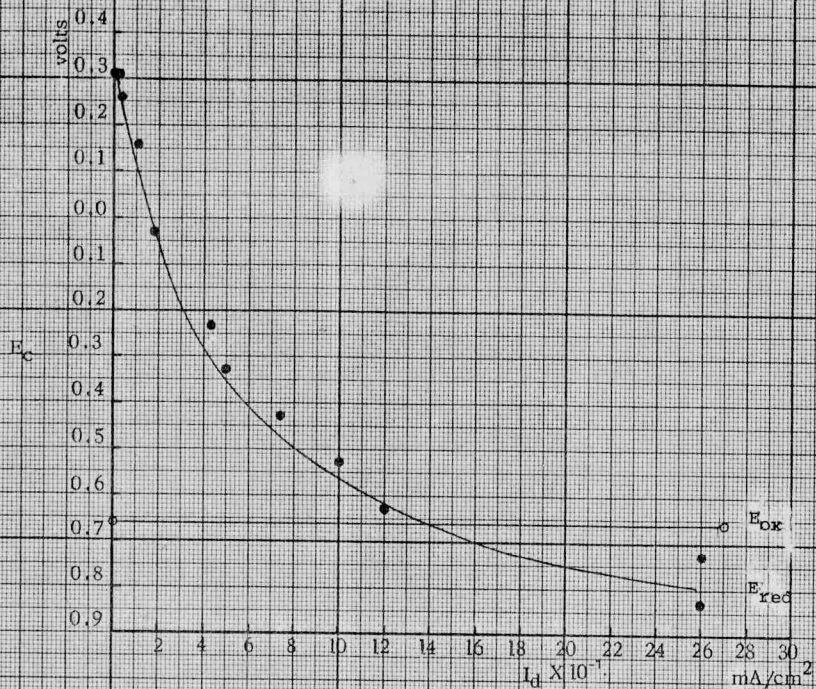
i	E _{PbO₂} vs E _{ref}	I _d	E _{PbO₂}
0.0	0.55	0.0000	0.318
4.0	0.55	0.0302	0.318
8.0	0.50	0.0613	0.268
15.0	0.40	0.1149	0.168
38.0	0.20	0.2911	-0.032
60.0	0.00	0.4597	-0.232
66.0	0.10	0.5057	-0.332
100.0	0.20	0.7662	-0.432
140.0	0.30	1.0767	-0.532
160.0	0.40	1.2260	-0.632
340.0	0.50	2.6053	-0.732
360.0	0.60	2.6869	-0.832

Anódica

i	E _{Zn} vs E _{ref}	I _d	E _{Zn}
0.0	0.90	0.0000	-0.668
4.0	0.90	0.0306	-0.668
14.0	0.90	0.1072	-0.668
36.0	0.90	0.2758	-0.668
69.0	0.90	0.5287	-0.668
150.0	0.90	1.1494	-0.668
330.0	0.90	2.5287	-0.668

Area de contacto 130.5 cm²

Gráfica No 18
PLACAS DE ZINC - OXIDO DE PLOMO



SISTEMA Zn - PbO₂ CON EL ELECTROLITO No. 3Conclusiones:

- 1.- Hay polarización, porque hay abatimiento del potencial catódico.
- 2.- El potencial anódico se mantiene prácticamente constante, por consiguiente hay control catódico.
- 3.- La polarización se agudiza hasta casi anular la fuerza electromotriz, presentando un potencial de corrosión muy cercano al potencial anódico.

CONCLUSIONES GENERALES

- 1.- El cambio producido en el voltaje (polarización), quedó manifestado al trazar en una gráfica los potenciales de los electrodos contra las densidades de corriente.
- 2.- La actividad de los electrodos y su potencial varían -- cuando pasa a través de ellos una intensidad de corriente definida, lo cual nos indica el grado de polarización de los electrodos.
- 3.- Los datos experimentales se analizaron utilizando un método gráfico, en el cual se trazaron los valores del potencial catódico (E_{red}) y anódico (E_{ox}) frente a los valores de la densidad de corriente (I_d).
- 4.- Cuando la variación del potencial por unidad de corriente incrementada es pequeña, no hay polarización en el electrodo. Si por el contrario, la variación del potencial por unidad de corriente incrementada es grande, la reacción es lenta en los electrodos, por lo tanto la polarización es considerable.
- 5.- En el caso particular del electrodo de Zn frente al Fe, Pb y PbO_2 se observa un considerable abatimiento en el potencial catódico (E_{red}) mientras que el potencial -- anódico (E_{ox}) se mantiene prácticamente constante, ma-

nifestando un control catódico en cualquiera de los -- sistemas y electrolitos estudiados.

- 6.- En el caso del Zn frente al Pb, la polarización se agudiza hasta casi anular la f.e.m. presentando un potencial de corrosión muy cercano al potencial anódico.
- 7.- De los tres electrolitos que se utilizaron el más efectivo fue el No. 3, ya que mostró propiedades inhibidoras bastante buenas, produciendo pasivación en el metal; debido posiblemente a reacciones en el mismo metal, con la consecuente formación de capas protectoras.

El electrolito No. 2 también mostró propiedades inhibidoras, ya que el electrodo esta menos sujeto a la reacción, provocando un ataque menor y homogéneo en el metal.

En el electrolito No. 1, debido a que es muy corrosivo, la reacción que se efectúa en la interfase es muy violenta, con gran desprendimiento de hidrógeno que afecta considerablemente la polarización de los electrodos; -- además la corrosión no es homogénea en la superficie del electrodo ya que presenta zonas de corrosión aisladas - pero muy marcadas, que también influyen considerablemente en la polarización.

B I B L I O G R A F I A

THEORIE ET METHODES D' ESSAI DE LA CORROSION DES ME'TAUX
G.V. AKIMOV
Editorial: Dunod (Paris) 1957.

THEORY OF CORROSION AND PROTECTION OF METALS
N.D. Tomashov
Editorial: Macmillan N.Y. 1966

CORROSION HAND BOOK
H.H. Uhlig
The Electro Chemical Society Inc. N.Y.
Editorial: John Wiley and Sons Inc. 1958

THE ENCYCLOPEDIA OF ELECTROCHEMISTRY
Publicaciones Reinhold 1964

FUENTES ELECTROQUIMICAS DE CORRIENTE TEORIA Y PRACTICA
Enrique Villarreal
Editorial: Limusa Willey 1971

PRINCIPLES OF PHYSICAL CHEMISTRY
Samuel H. Maron, Carl F. Prutton
Editorial: Collier Mac Millan Student