

20
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
ING. DE QUIMICA

LA REACCION DE DESPRENDIMIENTO DE
HIDROGENO CATALIZADA POR DIFERENTES
MATERIALES DE ELECTRODO. (UN ENFOQUE
DIDACTICO)

267819

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
SILVESTRE BENITEZ RIOS



MEXICO, D. F.

1998



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: Prof. Saloma Terrazas Miguel.

Vocal: Prof. Castro Acuña Carlos Mauricio.

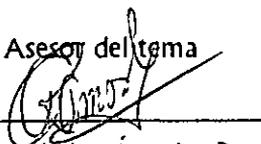
Secretario: Profra. Ramos Mejía Aurora de los Angeles.

1er. Suplente: Prof. Rodríguez Gómez Francisco Javier.

2do. Suplente: Prof. Rodríguez Rivera Carlos.

Sitio donde se desarrolló el tema: FACULTAD DE QUIMICA C. U.

Asesor del tema



M. en C. Aurora de los Angeles Ramos Mejía

Sustentante



Silvestre Benítez Ríos

EN MI INFANCIA INQUIETA Y FELIZ
TERMINAR UNA CARRERA PROFESIONAL
ERA MI MÁS GRANDE SUEÑO
EN MI FANTÁSTICA MENTE INFANTIL

HOY, QUE MI NIÑEZ HA QUEDADO ATRÁS
Y QUE AQUELLA LEJANA FANTASÍA DE NIÑO
SE CONVIERTE EN LA MAS BELLA REALIDAD
CUENTA ME DOY, QUE LA VIDA ES UN SUEÑO

S. BENÍTEZ R.

DEDICATORIAS

A MI MADRE: CARMEN RIOS GÓMEZ

A MI PADRE: EFRÉN BENÍTEZ GUDIÑO

A MIS HERMANOS: FELIX,
ROBERTO CARLOS
JOSE JUAN
GRACIELA
MARÍA DEL CARMEN
OLGA

POR TODO SU APOYO MORAL EN LOS MOMENTOS DIFÍCILES

A MI PROFESORA: M. EN C. AURORA DE LOS A. RAMOS M.

POR SUS ENSEÑANZAS, APOYO, ATENCIÓN Y PACIENCIA EN EL DESARROLLO DE MI TESIS.

A LOS DOCTORES: MIGUEL SALOMA TERRAZAS
MAURICIO CASTRO ACUÑA.

POR SUS VALIOSOS CONSEJOS Y RECOMENDACIONES PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS QUE SURGIERON DURANTE EL DESARROLLO DEL EXPERIMENTO.

A SERGIO A. GÓMEZ

AMIGO Y COMPAÑERO DE LA CARRERA CON QUIEN CONVIVÍ Y COMPARTIMOS JUNTOS TODO TIPO DE MOMENTOS.

A LA SEÑORA MARIA LUISA

POR TODA SU ATENCIÓN Y COMPAÑERISMO MOSTRADO DURANTE MI ESTANCIA EN EL LABORATORIO.

A MANUEL, JUAN CARLOS, LUIS ADOLFO, JOSE LUIS, ENRIQUE, EDGAR, GUSTAVO, LUIS, JULIO, JAVIER, MIGUEL, JESUS A. Y TODOS MIS DEMÁS AMIGOS Y AMIGAS QUE DURANTE LA CARRERA, FORMARON PARTE DEL SISTEMA EN QUE ME DESENVOLVÍ EN EL VASTO E INCONSTANTE UNIVERSO DE LA VIDA.

INTRODUCCIÓN

Con la realización de este trabajo se pretende ayudar a comprender el muy conocido tema del desprendimiento de hidrógeno en una solución ácida catalizada con un electrodo de trabajo. Dicha reacción ha sido muy estudiada por involucrar conceptos muy importantes de la química electrodica, tanto así que en las clases que se imparten sobre esta rama de la electroquímica, es imprescindible hacer que la concepción de esta reacción sea lo bastante clara y comprensible para facilitar el estudio de la cinética electrodica.

En realidad, el objetivo de este trabajo de tesis de licenciatura es demostrar al estudiante de electroquímica que las prácticas de laboratorio de verdad resultan muy importantes para poder comprender todo lo estudiado en la teoría y que ambas partes están estrechamente vinculadas. Debido a esto, no debe tomarse como tiempo perdido o como conocimientos estériles y sin aplicación lo que se aprende en las cátedras de teoría y laboratorio, porque es bien sabido que la electroquímica tiene una gran aplicación en nuestro mundo moderno y, si se dudara de esto, basta mirar y observar a nuestro alrededor para darnos cuenta que existe una gran variedad de artículos de uso común que solo pueden obtenerse por vía electroquímica, así como también existen combustibles que se obtienen por medio de reacciones de celda electroquímica y muchas otras cosas que por el momento escapan a nuestra memoria.

Este trabajo tiene entonces la finalidad de familiarizar al estudiante de laboratorio de electroquímica, con la cinética de la reacción de desprendimiento de hidrógeno en función del tipo de material de electrodo de trabajo que funciona como catalizador y de la concentración del electrólito cuando se aplica un sobrepotencial.

Para este experimento se utilizó una serie de placas de distintos materiales que por su bajo costo y su facilidad para adquirirlos, no representarán ningún obstáculo para que pueda reproducirse a nivel licenciatura. Se abstuvo de utilizar por consiguiente un material como el platino, que no deja de ser el mejor para llevar a cabo el desprendimiento de hidrógeno, sino

que por su alto costo y poca disponibilidad en los laboratorios de licenciatura, haría que se pusiera en duda la elección de esta práctica para intentar reproducirla y por lo tanto no se lograrían los objetivos fijados. Sin embargo, se dispuso trabajar con un electrodo de grafito como representante de los electrodos no polarizables en sustitución del platino, y se lograron resultados muy similares a los que la bibliografía reporta para este metal que se utiliza en experimentos más complejos. Una vez que sea posible tomar en cuenta esta práctica para reproducirla, se pueden comparar los resultados obtenidos con los presentados en este documento y en la bibliografía que se reporta al final.

Al comienzo de esta tesis se trata de explicar lo que es la reacción de desprendimiento de hidrógeno y por qué es tan importante en la electroquímica, así como también se habla de lo que es la interfase y cómo se comporta un sistema en equilibrio y las condiciones de tal equilibrio; cómo es que se necesita llevar a cabo la transferencia de carga, lo que significa tener un electrodo polarizable y no polarizable y las ecuaciones que rigen tal comportamiento. También se explica como es posible conocer mediante un parámetro llamado densidad de corriente de intercambio (j_0) la capacidad de un electrodo de trabajo para aumentar o disminuir la cinética de la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Se hace por lo tanto énfasis en la forma en que se logra ésto, explicando la ecuación que sugiere Tafel y su relación con una ecuación de tendencia lineal, desarrollando la ecuación de Butler - Volmer hasta llegar a la de Tafel, y después, demostrando que la ecuación lineal y la de Tafel guardan una similitud, siendo posible tomar la ordenada al origen y la pendiente de una regresión lineal para determinar a y b que son las constantes de Tafel, j_0 , así como lo que significan estas constantes de Tafel.

Más adelante se habla de la reacción de desprendimiento de hidrógeno y los posibles pasos que puede tener la reacción global como un preámbulo de lo que después se explica en los antecedentes teóricos. Para finalizar la introducción se aborda el tema de la interfase, tomando un ejemplo de la vida cotidiana en esta Ciudad de México a manera de analogía, con el único fin de hacer más entendible un concepto muy importante de electroquímica que se llama interfase.

En el capítulo 1 se propone el experimento con el que se piensa cubrir los objetivos, con la debida explicación de las variables a medir y de los pasos que deben seguirse con mayor

atención. En el capítulo 2 vemos la reacción en cuestión poniendo atención a los pasos que conforman la reacción global, los nombres que reciben estos pasos que son los mismos de las personas que iniciaron estos estudios. Se habla de una energía de enlace M-H y de monocapas de átomos de hidrógeno adsorbidos, que de alguna manera influyen en el comportamiento de la reacción. En este capítulo se ven los caminos sugeridos por estos autores de libros sobre electródica, sus suposiciones, sus valores correspondientes de j_0 para diferentes materiales de electrodo, así como los mecanismos que pueden "explicar" la reacción. También, en la parte de procesos de adsorción, donde se explica lo que ocurre en la superficie del electrodo de trabajo con ayuda de conceptos y consideraciones que hicieron algunos investigadores al tratar de entender lo que ocurre a nivel microscópico en la adsorción de las átomos de hidrógeno sobre una superficie que quizá, no sea tan perfecta como desearíamos que fuese. En la parte final del capítulo, al igual que en la introducción, se da una visión personal abarcando todo lo dicho a lo largo del trabajo con un ejemplo sencillo, a manera de comprender macroscópicamente lo que sucede microscópicamente, que suele ser a veces insuficiente por lo complicado que resulta, estudiar lo que no podemos ver.

En el capítulo 3 se da el procedimiento experimental que debe seguirse para realizar este trabajo, los cuidados que deben tenerse en la elaboración de los electrodos de trabajo y el montaje de la celda electrolítica, los aparatos que son necesarios, sugerencias, tabulación de datos experimentales, y el tratamiento de los mismos para llegar a resultados similares a los que se presentan en esta tesis. Además se dan unas recomendaciones generales para que el practicante no pase por los mismos problemas que se tuvieron al diseñar este experimento como son: secuencia en el manejo de las disoluciones ácidas, dimensión de los electrodos y cuidado de su manejo, errores en el montaje de la celda electrolítica, portaelectrodo, computadora y la misma técnica experimental, para que el estudiante pueda realizar todo el experimento en menos tiempo y que se logre así uno de los objetivos que se fijaron.

En el último capítulo se muestran los resultados obtenidos en forma de tablas para que sea fácil analizarlos y ver así, si se lograron los objetivos que se trazaron al inicio. También se muestran los voltamperogramas que se obtuvieron y sus respectivos planos de Tafel donde se resumen todos los resultados que se muestran en tablas para que la persona que decida

reproducir el experimento, compare rápidamente con una de estas gráficas y se de cuenta si va por buen camino o no.

Están además las discusiones de los resultados y sus conclusiones para finalizar este experimento, esperándose que pueda tomarse como válido y como proyecto a realizar en las cátedras de la asignatura de electroquímica de esta Facultad de Química.

INDICE

	PAG
HIPÓTESIS DE TRABAJO Y OBJETIVOS	1
BASES TEÓRICAS	3
• Reacción de desprendimiento de hidrógeno	5
• Entendamos la interfase	14
CAPÍTULO 1 : PROPUESTA EXPERIMENTAL	
• Propuesta de experimento	17
CAPÍTULO 2 : MECANISMOS DE REACCIÓN	
• Panorama de la reacción de desprendimiento de hidrógeno	20
• Estudio de los posibles mecanismos de reacción del desprendimiento de hidrógeno	26
• Determinación de un posible mecanismo para la reacción de desprendimiento de hidrógeno	28
• Más pruebas sobre el comportamiento de la reacción	36
• Procesos de adsorción	41
• Una visión personal	44
CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO	
• Procedimiento experimental	52
• Recomendaciones	63
CAPÍTULO 4: RESULTADOS, TABLAS Y GRÁFICAS	
• Resultados	68
• Discusión de resultados	98
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES	
• Conclusiones	102
• BIBLIOGRAFÍA	106

HIPÓTESIS DE TRABAJO Y OBJETIVOS

HIPÓTESIS DE TRABAJO

Por medio de un experimento de polarización catódica y determinando parámetros como j_0 , orden de reacción y coeficiente de transferencia de carga, se plantea la posibilidad de determinar el mecanismo de la reacción de desprendimiento de hidrógeno, cuando es catalizada por un electrodo de trabajo de diferente material. Así también, cuál electrodo puede ser conveniente para una mejor cinética de reacción, con la ayuda de la información que nos proporciona un voltamperograma del sistema a experimentar, en un laboratorio de electroquímica básico.

OBJETIVOS

1. Familiarizar al estudiante de licenciatura con la reacción de desprendimiento de hidrógeno que ocurre al aplicar un sobrepotencial a un sistema consistente de una celda electrolítica que contiene ácido sulfúrico como electrólito, un electrodo de referencia (calomel), uno de trabajo de material a experimentar y uno auxiliar (grafito), y la manera como este sobrepotencial se relaciona con la densidad de corriente j , que es un parámetro cinético muy importante en el estudio de la cinética electroquímica, utilizando una técnica electroanalítica llamada voltamperometría.
2. Presentar un formato de práctica lo bastante claro y objetivo para que el practicante lo lea con agrado y se deje llevar de la mano para que así no encuentre ningún tipo de problema en cuanto a los datos que debe obtener del experimento y a la forma de reportar e interpretar los resultados. Esto conlleva a realizar el experimento en un tiempo mínimo de ocho horas y si así se desea, se pueden omitir algunos materiales de electrodo y hacerlo solo con tres, o bien, si se cuenta con electrodos de platino, oro u otros materiales que fueron omitidos en este trabajo, se pueden utilizar.
3. Por último se intenta lograr que el alumno se de cuenta de lo que se puede hacer con ayuda de los adelantos con que ahora cuenta el laboratorio de electroquímica de la U.N.A.M. como lo es en nuestro caso, una computadora con una programación adecuada y paquetería necesaria, un potencióstato y un registrador $x - y$

BASES TEÓRICAS

Para iniciar el estudio de la reacción de desprendimiento de hidrógeno se debe tener claro que ésta es una reacción de electrodo que ocurre debido a una transferencia de carga en la interfase formada por una solución electrolítica y una superficie de electrodo, en que ocurre la adsorción de los iones hidrógeno y que es lo que se llama proceso de electrodo.

Esta reacción ocurre en el electrodo negativo de una celda electrolítica, es decir, en donde se lleva a cabo la reducción electroquímica, por lo que resulta obvio que los iones que se acercan a dicho electrodo deberán tener carga positiva. Cabe señalar que para el estudio de la reacción se debe suponer que en el seno del metal la composición es constante y lo mismo debe ocurrir en el seno de la disolución, para que en la parte del sistema que se llama interfase se centre nuestra atención, ya que es en ella donde se lleva a cabo la reacción de electrodo debido a la transferencia de carga.

En esta reacción pueden distinguirse 5 de los 7 pasos que pueden ocurrir en un proceso de electrodo según Costa³:

- 1.- transporte de la especie electroactiva hacia el electrodo
- 2.- adsorción de la misma en el electrodo
- 3.- transferencia de carga
- 4.- desorción de los productos del electrodo
- 5.- formación de nuevas fases

Estos pasos pueden tomarse como una razón para considerar la reacción de desprendimiento de hidrógeno como una herramienta para poder estudiar y ampliar lo referente a los llamados procesos de electrodo.

REACCIÓN DE DESPRENDIMIENTO DE HIDRÓGENO

Para comenzar nuestro estudio del proceso de dicha reacción es importante conocer qué es lo que pasa en la interfase cuando un sistema se encuentra en equilibrio, es decir, cuando a simple vista ya no se observa cambio alguno, como podría ser, formación de productos debidos a alguna reacción cualquiera que ésta sea, y que se produzca por alguna transferencia de carga.

Ya se sabe que la reacción de electrodo se debe a la transferencia unitaria de carga y es de suponer que al no existir ya ninguna reacción, tampoco exista paso de carga. Pero no es así, puesto que se ha encontrado a lo largo de estudios y experimentaciones que aún en el equilibrio ocurre una transferencia de carga, aunque ésta no sea posible medirla debido a que en una situación de equilibrio, el mismo número de cargas que pasan hacia un lado de la interfase pasan en sentido inverso a la misma velocidad. Lo anterior se expresa por medio de la ecuación:

$$\vec{i} = F k_c C_A \text{EXP}^{-\beta F E_e / RT} = \vec{j} = F k_c C_D \text{EXP}^{(1-\beta) F E_e / RT}$$

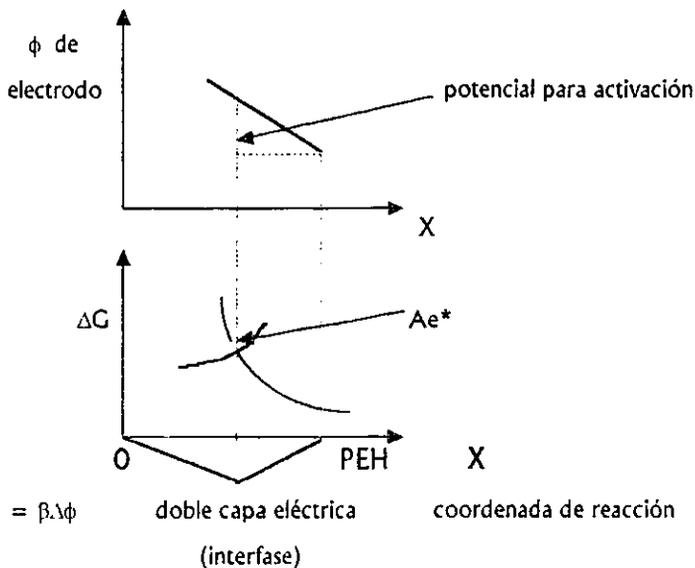
donde:

SÍMBOLO	SIGNIFICADO	VALOR
\rightarrow i	densidad de corriente de electronación	depende del experimento
\leftarrow i	densidad de corriente de deselectionación	depende del experimento
F	constante de Faraday	96500 C
$\rightarrow k_c, \leftarrow k_c$	constantes cinéticas de reacción	dependen de la reacción
C_A, C_D	concentración	a fijar en el experimento
β	factor de simetría	0 - 1
E_e	diferencia de potencial al equilibrio	depende del sistema
R	constante universal de los gases	8.314 J/mol K
T	temperatura absoluta	a fijar en el experimento

Tabla I .- significado de las variables y constantes que aparecen en este texto .

es decir, que existe una corriente de electronación (reducción) y de deselectionación (oxidación), las cuales tienen la misma magnitud pero que son de sentidos opuestos.

Como β es un factor que tiene mucha importancia en nuestro estudio experimental, debe hacerse un leve recordatorio de lo que significa.



$$\beta = \text{distancia desde PHE hasta } Ae^* / \text{distancia doble capa} = 0.5$$

PEH = plano externo de Helmholtz

El parámetro β da cuenta de la simetría de la barrera potencial, es decir, determina la posición del estado de transición (Ae^*) con respecto a los planos de la doble capa, en consecuencia, se denomina factor de simetría de la reacción de transferencia de carga. Si las curvas son simétricas, este factor toma el valor de $1/2$. Como es lógico, al variar el potencial aplicado, cambia el factor de simetría, pero su dependencia del potencial es pequeña, presentando normalmente valores próximos a $1/2$ experimentalmente.

Butler encontró que estas magnitudes podrían servir para determinar la velocidad de reacción que implica el paso de las cargas en sentidos contrarios cuando se alcanza el equilibrio, es decir, cuando no existe un transporte neto de carga de una fase a la otra y que impide que

por medio de un instrumento físico se obtenga una lectura de corriente al encontrarse un sistema electroquímico en equilibrio.

La magnitud j_0 representa entonces la densidad de corriente de canje, ya que como se explicó antes, la densidad de corriente de electronación y deselectionación pueden representarse con el mismo término al encontrarse el sistema en equilibrio. Este valor de j_0 se utiliza como parámetro cinético debido a que experimentalmente se ha encontrado que varía de una reacción a otra y de un tipo de material de electrodo de trabajo a otro, o lo que es lo mismo, de un sistema electroquímico a otro.

Ahora bien, ya que no es posible leer en algún instrumento j_0 por no haber un flujo neto de electrones, el problema es precisamente, determinar éste parámetro cinético para un determinado sistema electroquímico en estudio.

Una parte de la respuesta al problema se logra provocando que las corrientes de electronación y deselectionación no sean iguales para que ocurra lo que Bockris³ llama un arrastre de electrones y que se representa con una $j = I/A$, que será igual a la diferencia de transferencia de cargas debidas a reacciones de electronación \vec{j} y deselectionación \overleftarrow{j} , el símbolo j nos representa la densidad de corriente :

$$j = \vec{j} - \overleftarrow{j}$$

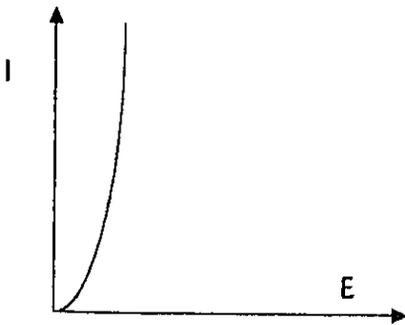
Obviamente al hacer ésto, se desplazó al sistema a un estado de no equilibrio:

$$j = \vec{j} - \overleftarrow{j} = Fk_c C_D \text{EXP} \left((1-\beta)E F/RT \right) - Fk_c C_A \text{EXP} \left(-\beta E F/RT \right)$$

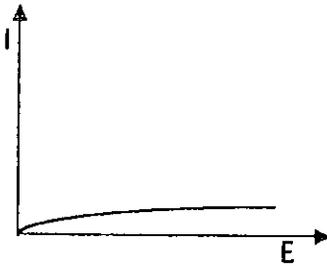
donde ahora E es la diferencia de potencial de no equilibrio^{*}. También se le puede llamar al electrodo de la celda electrolítica en estas condiciones "electrodo polarizado", ya que su potencial será distinto al que tenía en el equilibrio. Cuando un electrodo de una celda

* A partir de esta parte del texto, se utilizará indistintamente el termino diferencia de potencial y el de potencial, ya que su significado es el mismo.

electrolítica mantiene su potencial aún habiendo cambio de corriente, se le llama electrodo no polarizable, lo que se puede observar cualitativamente en una gráfica de polarización:



Y cuando el electrodo de dicha celda no muestra paso visible de corriente aunque se le aplique un aumento de potencial se le llama electrodo polarizable:



Por supuesto que pueden haber casos que caen entre el intervalo fijado por los dos tipos de electrodos mencionados anteriormente. Ya explicado lo que es la polarización, se debe determinar un parámetro que nos diga cuánto se está polarizando el sistema; este parámetro es el sobrepotencial (η), el cual es la diferencia entre el potencial aplicado al sistema hasta lograr un flujo neto de electrones y el potencial que tenía el electrodo antes de comenzar su polarización, o sea, en el equilibrio.

$$\eta = E - E_e$$

Es entonces una medida directa de cuánto se aleja un sistema de su estado de equilibrio y que se ha comprobado que depende de una etapa de la reacción electródica, la cual ocurre a una baja velocidad y que repercute en la velocidad de reacción total o global.

Como ya se sabe, en el equilibrio $j = \overset{\leftarrow}{j} - \vec{j}$ y:

$$j = \vec{j} - \overset{\leftarrow}{j} = Fk_c C_D \text{EXP}^{(1-\beta)E/FRT} - Fk_c C_A \text{EXP}^{-\beta E/FRT}$$

como E es el potencial de no equilibrio y Ee es el de equilibrio, podemos decir que E - Ee es la cantidad de potencial extra que estamos aplicando y que es η para despolarizar el sistema:

$$E = E_e + (E - E_e) = E_e + \eta$$

por lo tanto:

$$\eta = E - E_e$$

y se puede escribir una densidad de corriente neta:

$$j = \left\{ F k_c C_D \text{EXP}^{(1-\beta)F E_e/RT} \right\} \text{EXP}^{(1-\beta)F \eta/RT} - \left\{ F k_c C_A \text{EXP}^{-\beta F E_e/RT} \right\} \text{EXP}^{-\beta F \eta/RT}$$

pero los términos dentro de los corchetes son las expresiones de la densidad de corriente al equilibrio j_0 , de tal manera que la expresión se puede reducir a:

$$j = j_0 \{ \text{EXP}^{(1-\beta)F \eta/RT} - \text{EXP}^{-\beta F \eta/RT} \}$$

llamada ecuación de Butler - Volmer, ecuación fundamental de la electródica, donde se puede observar que pequeños cambios de potencial producen grandes cambios de j .

Si se substituye el valor de $\beta = 0.5$

$$j = j_0 \{ \text{EXP}^{+F \eta/2RT} - \text{EXP}^{-F \eta/2RT} \}$$

ecuación que se asemeja a una función seno hiperbólico, y como:

$$(\text{EXP}^x - \text{EXP}^{-x}) / 2 = \text{sen h} (x)$$

$$j = 2 j_0 \text{sen h} (F \eta / 2RT)$$

Esta función tiene dos casos límite importantes, pero el que tiene relevancia en este estudio es el llamado sobrepotencial η de alto campo

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

por lo tanto:

$$\text{EXP}^{-F\eta/2RT} \rightarrow 0$$

y:

$$2 \sinh(F\eta/2RT) = \text{EXP}^{F\eta/2RT}$$

por lo tanto, la ecuación de Butler - Volmer se simplifica a:

$$j = j_0 \{ \text{EXP}^{+F\eta/2RT} \}$$

pero si regresamos a la ecuación original de Butler - Volmer, al aumentar η decrece j y aumenta j , y cuando $j \gg j_0$ la j se puede despreciar quedando:

$$j = j_0 \text{EXP}^{(1-\beta)F\eta/RT}$$

y para η muy negativos:

$$j = j_0 \text{EXP}^{-\beta F\eta/RT}$$

ahora, escribiendo en forma logarítmica:

$$\eta = - (RT/(1-\beta)F) \ln j_0 + (RT/(1-\beta)F) \ln j$$

$$y : \quad \eta = - (RT/\beta nF) \ln j_0 - (RT/\beta nF) \ln j$$

respectivamente, donde $(RT/\beta nF) \ln j_0 = a$, y $(RT/\beta nF) = b$, o mejor conocidas como constantes de Tafel.

Ahora, de la ecuación de Tafel $\eta = a - b \ln j$, despejamos $\ln j$:

$$-\ln j = (\eta - a)/b = \eta/b - a/b$$

multiplicando la ecuación por -1

$$\ln j = a/b - \eta/b = a/b - (1/b) \eta$$

que se asemeja a una ecuación de línea recta:

$$Y = A + B X$$

donde:

$$Y = \ln j$$

$$A = a/b = (RT/\beta nF) \ln j_0 / RT/\beta nF = \ln j_0 = \text{ordenada al origen}$$

$$B = 1/b = \text{pendiente de la recta}$$

Así, para nuestro experimento, η y j son dos de las variables a determinar, y se hará de una manera que se explicará más adelante. Una vez mencionado lo anterior, entraremos a lo que es en sí, la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

Esta reacción es característica de muchas síntesis anódicas y es también una reacción secundaria en síntesis catódicas, por lo que muchos estudios se han destinado a ella, determinándose así los posibles caminos siguientes: los protones o bien, los iones hidrógeno contenidos en una celda electrolítica se dirigen del seno de la disolución hacia donde está el cátodo debido a que éste tiene la carga negativa y una vez que llegan a la interfase, se adhieren en el electrodo para formar átomos neutros en las zonas libres del electrodo:



a este paso se le llama adsorción* de hidrógeno sobre el electrodo. El paso o etapa siguiente puede ocurrir de dos maneras distintas:

* En este texto se utilizará el término adsorción para representar la etapa en que el ión se adsorbe en el electrodo "descarga". El término entre comillas es el que se utiliza en mucha de la bibliografía consultada, y no debe confundirse con la etapa posterior a la adsorción que se le llama desorción.



a este paso se llama de combinación o de Tafel, pues fue él quien indicó que dicha desorción no se acompaña de transferencia de carga, y ocurre cuando átomos de hidrógeno ya adsorbidos se difunden entre las moléculas de agua también adsorbidas en la superficie del electrodo hasta que chocan entre sí, combinándose y formando una molécula de H₂, la cuál es desorbida y escapa hacia el exterior del sistema. El otro paso es el sugerido por Kobosew y Nekrassow^{*} quienes pensaron más en una desorción electródica:



también llamada reacción ión-átomo. Esta combinación sucede cuando los átomos de hidrógeno adsorbidos son alcanzados por los iones hidrógeno que provienen del seno de la disolución y se descargan en la zona del electrodo donde se encuentran estos átomos adsorbidos.

Bockris¹ sugiere entonces dos caminos de reacción básicos:

- a) adsorción seguida de la desorción química (DQ), reacción 1 y 2
- b) adsorción seguida por desorción electroquímica (DE) , reacción 1 y 3

¹ Bockris pag 1299

ENTENDAMOS LA INTERFASE

Para entender de una manera más práctica y sin dificultades lo que ocurre a nivel microscópico en una interfase electródica pensemos en un ejemplo muy burdo, si es que así puede llamársele. En una estación del metro de la Ciudad de México en una hora "pico", donde el tren representará al ión proveniente del seno de la disolución electrolítica (ya sea que tenga carga positiva o negativa), las personas que hay en el andén y las que viajan dentro del tren representan a los electrones, y el andén a nuestro electrodo.

En un estado de equilibrio electroquímico, el electrodo en estudio presentará en una celda electroquímica un potencial también de equilibrio y que puede representarse por medio de la ecuación de Nernst, y al no haber ninguna fuerza externa que le impida a dicho electrodo seguir en ese estado, no ocurrirá ningún tipo de cambio visible a nuestros ojos, ni medible para ninguno de los aparatos que conocemos en la actualidad. Ésto es lo que se ha tratado de explicar anteriormente cuando se dijo que en un estado de equilibrio, las corrientes de electronación y deselectronación son de la misma magnitud pero de signos contrarios o de sentido contrario, lo cual repercute en una señal nula de corriente para cualquier aparato con el que pretendamos medir el paso de corriente neta.

Cuando se dice que hay señal nula de corriente es porque la misma cantidad de electrones que atraviesan la interfase electródica hacia un lado, la atraviesan en sentido contrario, compensando así, de alguna manera, los electrones que se movieron de su lugar. Pero ¿qué ocurre al aplicar un sobrepotencial a nuestro sistema electroquímico? Sucede que al hacer ésto, estamos cambiando el estado de equilibrio del sistema electroquímico por un estado de no equilibrio, debido a que ocurre una descompensación de electrones de un lado u otro de la interfase. Se está aplicando un potencial externo al sistema que actúa como una fuerza para que los electrones fluyan en un sentido más que hacia otro de la interfase.

Al pasar ésto, se da lugar a reacciones electroquímicas que se conocen como reacciones de oxidación o de reducción, que implican pérdida o ganancia de electrones por parte del sustrato, que en nuestro caso representan los elementos integrantes de la interfase en el experimento. Este papel del sobrepotencial aplicado al sistema electroquímico lo interpreta la hora del día en nuestro ejemplo. Puede decirse que a las nueve de la mañana arriba un tren (ión) a la estación Pino Suarez y existe mayor flujo de personas (electrones) hacia fuera del tren, por lo que se representa así un proceso de oxidación, ya que el tren (ión) pierde personas (electrones). El proceso inverso es aquel que ocurre a las cinco de la tarde, ahora el sistema presenta en la interfase andén-vía una descompensación en sentido contrario, es decir, en cuanto a persona que entran y que salen, observándose un movimiento neto de personas hacia dentro del tren y que representan un proceso de reducción al “ganar” el tren (ión) personas (electrones).

Se tuvo la idea de presentar este tipo de ejemplos porque es necesario que los estudiantes y los que ya no lo somos, practiquemos los conocimientos adquiridos en las cátedras de nuestra Facultad de Química, al tratar de encontrarle una similitud con los procesos cotidianos y así, desarrollar la capacidad de comprensión que cada uno de nosotros posee. De esta manera, se busca cumplir con uno de los principales objetivos de este trabajo de tesis, donde se habla de presentar un proyecto de práctica para el laboratorio de la asignatura de electroquímica de esta facultad, con todo el enfoque didáctico que se le pueda dar y así, el alumno comprenderá completamente lo que ocurre a nivel microscópico en uno de los procesos de electrodo más estudiados en la historia de la electródica.

CAPITULO 1

PROPUESTA EXPERIMENTAL

PROPUESTA DE EXPERIMENTO

Cuando se comienzan a estudiar las bases de la electroquímica en las cátedras de licenciatura, se establece una especie de vínculo entre la ley de Nernst de los sistemas en equilibrio y todos los experimentos que se reproducen en un laboratorio de electroquímica, debido a que se estudian por lo general, sólo dichos sistemas en equilibrio.

Sin embargo, es muy conocido que existen procesos que ocurren "lejos" de este potencial llamado de equilibrio. Uno de éstos es el que nos ocupa en este experimento y que es posible de realizar aplicando un sobrepotencial η .

El experimento que se propone, es el de aplicar un sobrepotencial a una celda electrolítica consistente en tres electrodos, cuya disolución electrolítica es ácido sulfúrico a una concentración variable, en tal forma que se despolarice al sistema y lo "saque" del estado de equilibrio para lograr la reacción tan mencionada anteriormente del desprendimiento de hidrógeno que será catalizada por nuestro electrodo de trabajo que será de distinto material cada vez. Para ésto se utilizará una técnica electroanalítica llamada voltamperometría, la cual consiste en utilizar tres electrodos (referencia, de trabajo y contraelectrodo o auxiliar), para estudiar la interfase electrodo/electrolito, mediante la aplicación de un barrido de sobrepotencial y midiendo la corriente provocada.

Se busca además que se trabaje con diferentes materiales de electrodo que sea posible conseguir. Se sugieren los mismos que se utilizaron en este trabajo: acero al carbón 10 - 18, plata, cobre, aluminio y grafito; además si no resulta económicamente imposible, puede trabajarse con oro, platino, níquel y otros metales para hacer un estudio más extenso de la reacción.

De la misma forma, se sugiere variar para cada corrida, el valor de pH de la disolución electrolítica en cuatro valores: 1.6, 1.8, 2.0 y 2.2, debido a que es en un pH bajo donde se observa mejor el comportamiento del fenómeno por razones que se explican en la sección siguiente que habla sobre el panorama de la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

Para llevar a cabo este experimento, se necesita un potencióstato, el cual es un instrumento que nos controla el potencial del electrodo de trabajo y nos da información al mismo tiempo de nuestro sistema electroquímico, para así obtener las curvas corriente - potencial (voltamperograma) anexo a un registrador $x - y$, y a una computadora con un programa para que nos ayude a enlistar los datos que se vayan obteniendo del experimento en cuestión y con éstos, poder elaborar los planos de Tafel respectivos para cada corrida.

CAPITULO 2

MECANISMOS DE REACCIÓN

PANORAMA DE LA REACCIÓN DE DESPRENDIMIENTO DE HIDRÓGENO

Algunos investigadores piensan que el sitio donde se adsorbe el ión hidrógeno es un átomo metálico y que la formación de esta especie intercambia la energía de reducción del protón por la de adsorción del átomo de hidrógeno y que depende de un cierto material de electrodo, así como del estado físico del material, por ejemplo, si está bien pulido o no.



El paso siguiente, lo que se llama desprendimiento de las moléculas formadas de hidrógeno, ocurre como ya se vió en dos posibles formas:

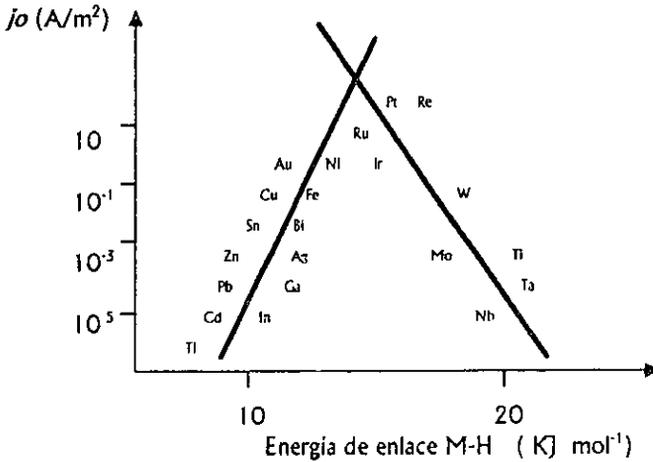


donde las etapas 2 y 3 compiten y son independientes de la superficie de electrodo y predomina la más rápida. Un diferente material de electrodo podría influir en la velocidad de 1) pero también lo haría en 2) y 3), en las cuáles tendría un efecto inverso, puesto que las dos requieren inevitablemente del rompimiento del enlace M-H.

Entonces, puede decirse que la formación más efectiva de hidrógeno, va a ocurrir en aquellos materiales de electrodo donde el enlace M-H no tenga una energía de enlace grande ni tampoco muy pequeña, y que idealmente casi toda la superficie del electrodo se encuentre cubierta con una monocapa de átomos de hidrógeno adsorbido.

Lo anterior se fundamenta en una gráfica típica utilizada en catálisis heterogénea donde existen datos de densidad de corriente de intercambio j_0 contra la energía libre de adsorción del átomo de hidrógeno para diversos metales. En este esquema se observa que en la cúspide de la gráfica se encuentran los mejores catalizadores para favorecer la reacción de desprendimiento de

hidrógeno y que coinciden con una energía de enlace M-H intermedia que confirma experimentalmente lo que teóricamente se ha mencionado anteriormente.



Gráfica 1.- Variación de la corriente de intercambio para la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre diferentes metales en función de la energía libre de adsorción de hidrógeno sobre el metal. (Tomada de Pletcher .Walsh ⁶)

Por su parte José M Costa³ en su texto indica además de lo anterior, que la formación catódica de hidrógeno depende de la composición de la disolución electrolítica y de la temperatura. En su teoría dice también que las impurezas que pueda tener la disolución, afectan considerablemente el sobrepotencial con que se trabaja en nuestro sistema y que hace posible el comienzo de la transferencia de carga en la interfase.

No es difícil entender lo que este autor sugiere, ya que es muy conocido que en una solución ácida existen protones libres en mayor proporción que en una disolución neutra o alcalina, y que ésto permitirá una mayor rapidez en la reacción total de desprendimiento de hidrógeno, puesto que al sumergir nuestro electrodo de trabajo en disolución ácida y aplicar el sobrepotencial, los protones libres se “abalanzarán” de una manera casi instantánea hacia él, ya que tiene un exceso de cargas

negativas por actuar como cátodo en nuestra celda, ésto ocurrirá análogamente a un imán que se introduce en un cajón que contienen una gran cantidad de alfileres y agujas, donde el imán representa al electrodo de trabajo y los alfileres o agujas a los protones libres en la disolución ácida.

Lo anterior no quiere decir que si se tiene una solución alcalina o solamente un vaso de precipitados con una solución acuosa o simplemente agua, no ocurrirá una reducción de protones, porque también es muy conocido que las moléculas de agua son una fuente enorme de iones hidrógeno, los que servirán para producir por medio de un sobrepotencial el hidrógeno molecular, mediante la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

Como complemento de lo que afirma este autor, muestra una tabla en la que relaciona las constantes de Tafel para varios tipos de metales a una cierta temperatura y hace evidente como la constante a es considerablemente diferente una con respecto a otra, lo que no sucede con la constante b , cuyo valor es muy semejante para casi todos los materiales. Estas constantes a y b nos permiten conocer por medio de la relación $\log j_0 = a/b$ el valor de la densidad de corriente de intercambio, la cual será característica, como ya se vió, del sistema con el que se esté trabajando.

Por último considera que los efectos producidos por la temperatura son poco significativos y lo mismo pasa con una posible influencia de la presión, y que ambos efectos pueden tomarse como despreciables.

Metal	a/V	b/V
Aluminio	-0.30	-0.12
Cadmio	-0.63	-0.135
Cinc	-0.70	-0.12
Cobre	-0.24	-0.12
Cromo	-0.17	-0.12
Estaño	-0.55	-0.11
Grafito	-0.39	-0.21
Hierro	-0.06	-0.118
Mercurio	-0.79	-0.116
Molibdeno	-0.25	-0.10
Níquel	+0.02	-0.11
Oro	-0.05	-0.12
Paladio	+0.08	-0.03
Plata	-0.16	-0.12
Platino	+0.04	-0.03
Plomo	-0.69	-0.12
Titanio	-0.18	-0.13
Wolframio	-0.18	-0.07

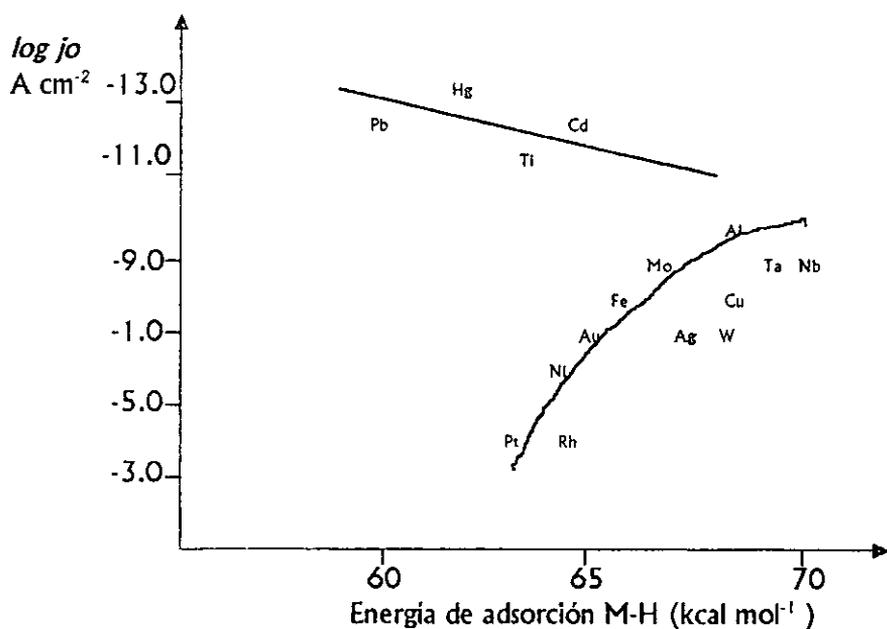
Tabla 2 .- Constantes de Tafel para la reacción de desprendimiento de hidrógeno en diversos metales, a 20 ° C (Área en m²) (Tomada de Costa ³)

En tanto Bockris² indica que además de lo anterior, los dos pasos que él llama DQ y DE difieren en una parte: en el caso de DE, la concentración de átomos adsorbidos sobre la superficie metálica debe de ser alta, puesto que solo así puede darse la posibilidad de que los iones hidrógeno que provienen del seno de la disolución electrolítica se colisionen con ellos, dando como producto moléculas de hidrógeno.

$$V_{DE} = K_{DE}\theta C_{H^+} \exp^{-\beta E/RT}$$

donde V_{DE} es la velocidad de desorción electrodica, K_{DE} es la constante cinética de desorción electrodica, C_{H^+} es la concentración de iones H^+ , E es la diferencia de potencial aplicada, y θ es la fracción de superficie cubierta de átomos de hidrógeno. En la sección llamada *procesos de adsorción* de este mismo trabajo escrito, se discute el significado de θ

Si por alguna razón θ es pequeña, se manifiesta entonces en una V_{DE} también pequeña. Esta condición no aplica para el paso DQ. Bockris muestra además una gráfica donde se observan datos de $\log j_0$ contra energía de adsorción M-H y que es un símil de las curvas volcán referidas anteriormente, pero que sirven igual para darse cuenta que, a mayor energía de adsorción M-H, más fácilmente adquiere el ión hidrógeno el electrón para poder reducirse y facilitar así el proceso de adsorción. Muestra de esta manera una serie de metales en los que el paso que determina la velocidad es la adsorción de hidrógeno o descarga de protones, y hace ver que a una baja energía de enlace M-H, también ocurre una disminución en la velocidad de reacción total, dando como resultado un mal catalizador para la obtención de H_2 . Ejemplos de este tipo de metales son el plomo y el mercurio.



Gráfica 2.- Densidad de corriente de canje para la reacción de liberación de hidrógeno en solución ácida, en función del enlace M-H de adsorción de energía. (Tomada de Bockris ²)

Pero ¿Qué ocurre cuando una desorción y no la adsorción determina la velocidad total? Se puede imaginar entonces que una energía de enlace M-H alta pueda ser contraproducente, porque no será fácil al átomo de hidrógeno retenido por el metal, separarse de él para formar con un ión hidrógeno o junto con otro átomo de hidrógeno por el camino DQ y DE respectivamente, la molécula de hidrógeno esperada y con ello, retardando la reacción de desprendimiento de hidrógeno global.

METAL	SISTEMA	MEDIO	log j_0 A/cm ²
Mercurio	Cr ³⁺ /Cr ²⁺	KCl	-6.0
Platino	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	H ₂ SO ₄	-4.4
Platino	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	H ₂ SO ₄	-2.6
Rodio	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	H ₂ SO ₄	-2.76
Iridio	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	H ₂ SO ₄	-2.8
Paladio	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	H ₂ SO ₄	-2.2
Oro	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	-3.6
Platino	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	-3.1
Mercurio	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	-12.1
Níquel	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	-5.2
Wolframio	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	-5.9
Plomo	H ⁺ /H ₂	H ₂ SO ₄	-11.3

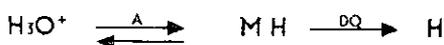
Tabla 3 .- Densidades de corrientes de canje j_0 , a 25 °C para algunas reacciones electroquímicas. (Tomada de Bockris²)

Este comportamiento también es posible de estudiarse al analizar la gráfica anterior y se corrobora que al aumentar la energía de enlace existe una disminución de j_0 , que es un parámetro muy aceptado para catalogar a los materiales como buenos o malos catalizadores de nuestra reacción en estudio. Aquí se muestra al platino y al rutenio como excelentes catalizadores para la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

ESTUDIO DE LOS POSIBLES MECANISMOS DE REACCIÓN DEL DESPRENDIMIENTO DE HIDRÓGENO

Como ya se ha aceptado, existen dos caminos de reacción posibles, en los que cada uno de ellos consta de dos pasos y que sólo uno de ellos para cada camino de reacción, será el determinante de la velocidad global de reacción.

Para el camino que implica una desorción química DQ, el paso determinante puede ser el de adsorción de protones en el electrodo o bien el de la desorción química:



donde $\xrightarrow{\text{A}}$ indica el paso lento o determinante y $\xrightleftharpoons{\text{DQ}}$ indica que ese paso se encuentra en equilibrio.

Debe hacerse entender que paso lento y paso rápido no quiere decir que en realidad lo sea, sino que indican cual de ellos es el responsable de que en nuestro sistema aparezca un sobrepotencial. Esto es entendible porque se sabe que en una reacción consecutiva todos los pasos se desarrollan a la misma velocidad cuando se alcanza el estado estacionario. De no ocurrir lo anterior, se observaría una concentración de producto intermedio que aumenta con el paso del tiempo.

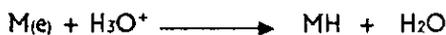
Bockris² llama "cuello de botella" al paso lento y analiza el paso de adsorción, diciendo que si éste se produce con cierta dificultad, los átomos adsorbidos se eliminan fácilmente a consecuencia del paso relativamente rápido de la desorción química y considera que la concentración o recubrimiento del electrodo θ por átomos adsorbidos

tiende a ser insignificante. Pero una vez que se alcanza el estado estacionario, el paso "lento" y el "rápido" transcurrirán a una misma velocidad, pero estará controlada por el paso de adsorción "lenta" ¿Que ocurre cuando al contrario, el paso de desorción química es el paso determinante? Bockris considera que en el instante $t=0$ inicia el paso de corriente y la adsorción de iones hidrógeno ocurre sin ningún contratiempo, pero conforme va incrementándose el tiempo, aumenta la concentración en el electrodo de trabajo de átomos de hidrógeno adsorbidos puesto que existe una velocidad de combinación demasiado lenta. Es entonces que ocurre la desorción química cuando el recubrimiento θ ya es muy alto, alcanzándose el estado estacionario y las velocidades de los dos pasos son casi la misma. Se deduce por lo tanto que θ alcanzará un valor alto (aproximadamente 1) antes de que ocurra el estado estacionario que implica que los dos pasos de ese camino de reacción, adsorción y desorción química sucedan a la misma velocidad.

Los mecanismos para el camino de una desorción electrodródica son los siguientes:



donde de manera semejante, cualquiera de los dos pasos puede ser el determinante de la velocidad global. Una forma distinta de ver lo anterior es por medio de mecanismos acoplados, es decir, que la velocidad hacia la izquierda del primer o del segundo paso ocurren a una velocidad despreciable:



y de igual manera:



para una desorción electrodródica. En la parte final de la sección siguiente se resumen en una tabla, los puntos de vista de cada uno de estos autores en sus libros.

DETERMINACIÓN DE UN POSIBLE MECANISMO PARA LA REACCIÓN DE DESPRENDIMIENTO DE HIDRÓGENO

Para determinar el posible mecanismo de la reacción de desprendimiento de hidrógeno para un cierto material de electrodo existen algunos parámetros que nos pueden ayudar.

1. Densidad de corriente de intercambio j_0 .

El conocer el valor de la densidad de corriente de intercambio o de canje j_0 , nos proporciona de una manera sencilla un dato para saber si nuestro electrodo de trabajo es un electrodo muy polarizable o no, comportándose como un buen electrocatalizador para la reacción que nos ocupa, debido a que si es muy polarizable, no permite libremente el paso de la corriente, actuando como una resistencia muy grande y permitiendo con ésto que comience a acumularse la carga en la interfase y se retarde así la transferencia de carga, que es el paso fundamental en el estudio de cinética electroquímica. Para el caso de un electrodo no polarizable, ocurre exactamente lo contrario y es cuando se decide utilizarlo como un electrocatalizador para la reacción estudiada.

En la tabla siguiente se muestra como son los metales nobles excelentes electrocatalizadores para la reacción de desprendimiento de hidrógeno y que equivale a renovar aproximadamente diez millones de monocapas de hidrógeno adsorbidos, en contraste con los malos electrocatalizadores en que se renueva una monocapa por cada segundo, como es el caso del plomo y el mercurio.

METAL	$-\log j_0$ (A cm ⁻²) en H ₂ SO ₄ 1 M
Paladio	3.0
Platino	3.1
Radio	3.6
Iridio	3.7
Níquel	5.2
Oro	5.4
Wolframio	5.9
Niobio	6.8
Titanio	8.2
Cadmio	10.8
Manganeso	10.9
Talio	11.0
Plomo	12.0
Mercurio	12.3

Tabla 4.- Densidad de corriente de canje j_0 para la reacción de desprendimiento de hidrógeno. (tomada de Bockris²)

2. Coeficiente de transferencia α \rightarrow

Debido a que hay reacciones electroquímicas que implican la transferencia de varios electrones y que se tiene fundamentado que es difícil que en una etapa se transfiera más de un electrón, se intuye que deben existir procesos constituyentes de varias etapas consecutivas, y que en éstas puede o no haber reacciones químicas intermedias:



donde Y y Z son intermediarios.

Para este tipo de reacciones llamadas complejas, la pendiente de Tafel se expresa:

$b = 2.3 RT / \alpha F$, siendo α el coeficiente de transferencia y que está relacionado con β .

Entonces, debido a que la reacción que nos ocupa es una reacción compleja, es decir, que ocurre en más de una etapa o paso, lo que trataremos de determinar es α y no β

Para conocer el tipo de mecanismo que gobierna nuestro proceso de electrodo se busca en la gráfica "volcán" la energía de enlace M-H correspondiente de nuestro material de electrodo. Si éste tiene una energía de enlace M-H muy pequeña, o bien, si es considerado un mal catalizador de la reacción, se supone una adsorción de iones hidrógeno lenta en el camino de desorción química:

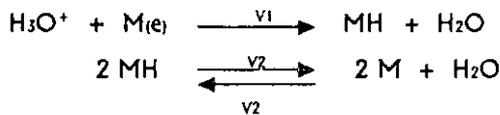
$$j = F k_{CH^+} \text{EXP} (-\beta n FE/RT)$$

suponiendo una $\beta \approx 0.5$, nos queda la pendiente de Tafel:

$$b = - 2.3 * 2 RT / F$$

donde se observa que el coeficiente de transferencia tiene el mismo valor (0.5) que el coeficiente de simetría β .

Si lo vemos de acuerdo a los espacios libres en el electrodo (valor que tome θ) , estudiando el mismo camino de la desorción química y suponiendo una adsorción de iones hidrógeno lenta:



se da la siguiente ecuación:

$$j = 2 F k_1 C_{\text{H}_3\text{O}^+} (1 - \theta) \text{EXP}^{-\beta FE / RT}$$

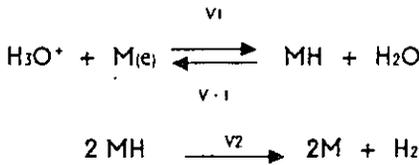
donde : k_1 y k_2 son constantes cinéticas de reacción

y suponiendo $\theta \rightarrow 0$ para un recubrimiento bajo se infiere:

$$\vec{j} = 2 F k_1 C_{H_3O^+} \text{EXP}^{-\beta FE / RT}$$

y resulta entonces que el coeficiente de transferencia $\vec{\alpha}$ es del mismo valor que el factor de simetría β , es decir: $\vec{\alpha} = \beta$

Si ahora centramos nuestra atención en el paso de la desorción química lenta:



la densidad de corriente es entonces:

$$\vec{j} = 2 F \vec{v} = 2 F v_2$$

y la velocidad de desorción química:

$$v_2 = k_2 (k' \theta)^2$$

donde k' es la concentración para un recubrimiento aproximadamente con un valor de 1, por lo tanto:

$$j = 2 F k_2 (k')^2 \theta^2$$

y tomando en cuenta que el paso de adsorción está en casi equilibrio:

$$\vec{j} = 2 F k_2 (k_1 / k_{-1})^2 C_{H_3O^+} \text{EXP}^{-2FE / RT}$$

y resulta un coeficiente de transferencia $\vec{\alpha} = 2$

Se deduce entonces que para un mecanismo de adsorción lenta $\vec{\alpha} = 1/2$ si se supone una $\beta = 1/2$ mientras que en una desorción química lenta se obtiene una $\vec{\alpha} = 2$, pero, ¿qué ocurre si el camino es el de una desorción electródica? De igual manera:

$$j = 2 F k_1 C_{H_3O^+} (1 - \theta) \text{EXP}^{-FE / RT}$$

pero para una desorción electródica:

$$j = 2 F k_1 C_{H_3O^+} k' \theta \text{ EXP} \cdot \beta E / RT$$

y por medio de un análisis semejante se obtiene que $\alpha \rightarrow = 1/2$ para un mecanismo que presenta una adsorción lenta y de 1.5 para un mecanismo que presente una desorción electródica determinante de la velocidad global.

Estos coeficientes de transferencia $\alpha \rightarrow$, se pueden deducir de manera casi automática con ayuda de la tabla 5 que aparece en esta sección, donde se relaciona el mecanismo que corresponde al material de nuestro electrodo, ya sea éste un buen catalizador o no, con su respectivo coeficiente $\alpha \rightarrow$.

MECANISMO	COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA $\alpha \rightarrow$ (suponiendo $\beta = 0.5$)
Velocidad de adsorción determinante, seguida de desorción química	0.5
Adsorción, seguida de desorción química determinante de la velocidad	2.0
Adsorción-desorción química acoplados	0.5
Velocidad de adsorción determinante, seguida de desorción electródica	0.5
Adsorción, seguida de desorción electródica que determina la velocidad	1.5
Adsorción-desorción electródica acopladas	0.5

Tabla 5.- Resumen de los coeficientes de transferencia asociados con algunos mecanismos del desprendimiento de hidrógeno para la condición $\theta \rightarrow 0$. (Tomada de Bockris ²)

Este autor concluye su análisis catalogando el valor de $\alpha \rightarrow = 2$ que corresponde a un mecanismo de desorción química determinante de la velocidad como el más confiable para basarse

en la eliminación de los otros mecanismos porque solo existe otra posibilidad de que $\alpha = 2$ y esto es el mecanismo que siguen las moléculas de hidrógeno al alejarse del electrodo, sin embargo puede distinguirse entre estos dos casos al incrementar la transferencia de masa utilizando un electrodo rotatorio. Si el proceso que determina la velocidad es la difusión, la velocidad de rotación provocará una gran diferencia en la velocidad de reacción, mientras que la rotación no tendrá ningún efecto si el paso determinante de la velocidad es la desorción química.

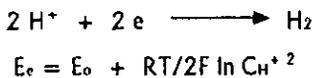
3. Orden de reacción respecto a los iones presentes en la disolución $(\partial \ln j / \partial \ln C_{H^+})_n$

En la anterior sección, se vio que los coeficientes de transferencia podrían ser útiles para ubicar cuál de todos los posibles mecanismos de reacción es el que nos ocupa. Sin embargo, al encontrar dichos coeficientes, cuatro de ellos presentaron el mismo valor, siendo así necesario, encontrar otro criterio para distinguir entre los restantes mecanismos.

Uno de estos criterios podría ser el orden de reacción, el cual es una medida de la dependencia de la densidad de corriente y la concentración de iones hidrógeno $(\partial \ln j / \partial \ln C_{H^+})_n$, pero resulta ser que varios de los mecanismos sugeridos presentan nuevamente el mismo comportamiento, aunque si se hace la suposición de contar con una disolución concentrada de sales neutras donde la fuente principal de protones es el H_3O^+ :

$$(\partial \ln j / \partial \ln C_{H^+})_n = 1 - \beta F / RT (\partial E / \partial \ln C_{H^+})_n$$

y considerando:



donde E_e es el potencial de celda al equilibrio. Si se deriva la ecuación anterior con respecto al $\ln C_{H^+}$ se tiene:

$$\partial E_e / \partial \ln C_{H^+} = 0 + 2 RT / 2F = RT / F \dots\dots\dots a)$$

por otro lado, para la misma reacción de reducción:

$$j = k_1 C_{H^+} \text{EXP}^{-\beta E F / RT} \quad \text{donde} \quad E = E_e + \eta$$

por lo tanto

$$j = k_1 C_{H^+} \text{EXP}^{-\beta E_e F / RT} \text{EXP}^{-\beta F \eta / RT}$$

$$\ln j = \ln k_1 C_{H^+} - \beta E_e F / RT - \beta F \eta / RT$$

si ahora se deriva con respecto al $\ln C_{H^+}$ se obtiene:

$$(\partial \ln j / \partial \ln C_{H^+})_{\eta} = \partial / \partial \ln C_{H^+} (\ln C_{H^+} - \beta E_e F / RT - \beta F \eta / RT + \ln k_1)$$

$$\begin{aligned} (\partial \ln j / \partial \ln C_{H^+})_{\eta} &= 1 - \beta F / RT (\partial E_e / \partial \ln C_{H^+})_{\eta} = 1 - \beta F / RT (RT/F) \\ &= (1 - \beta) = + 1/2 \end{aligned}$$

pero si la fuente donadora de protones es el agua, se puede hacer un estudio similar obteniéndose:

$$(\partial \ln j / \partial \ln C_{H^+})_{\eta} = - \beta = - 1/2$$

lográndose así un posible intervalo entre los cuales pueden caer los demás órdenes de reacción para los mecanismos planteados anteriormente, permitiendo conocer qué partícula es la que libera al protón.

Finalmente se indica que la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre diferentes metales en disoluciones ácidas es una de las que se han estudiado mas ampliamente en electródica, y por lo tanto también se ha experimentado mucho, atreviéndose a asegurar que los mecanismos posibles son:

METAL	MECANISMO
Mercurio, plomo y cadmio	Adsorción de los protones determinante de la velocidad, seguida de desorción electródica
Níquel, wolframio y oro	Adsorción de protones, seguida de una desorción electródica determinante de la velocidad
Platino y rodio	Adsorción de protones, seguida de una desorción química determinante de la velocidad; sobre metales particularmente activados, difusión del hidrógeno molecular alejándose del electrodo determinante de la velocidad

Tabla 6.- Mecanismos de la reacción de desprendimiento de hidrógeno para varios metales en disolución ácida. (Tomada de Bockris²)

Hasta el momento, la información de la tabla anterior coincide totalmente con lo estudiado a lo largo de la historia electródica, faltando solamente, con lo que respecta a nosotros, que suceda lo mismo con nuestros resultados experimentales.

MAS PRUEBAS SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LA REACCIÓN DE DESPRENDIMIENTO DE HIDRÓGENO

Los autores Pletcher D. y Walsh Franck C⁶, no difieren de Bockris² y Costa³ en cuanto a definición de la importancia de esta reacción de desprendimiento de hidrógeno en diversos procesos, uno de ellos: la corrosión de los metales así como otros procesos de oxidación.

Para estos autores, la reacción en solución ácida es:



y por lo tanto, hacen obvio que en disolución ácida, la modificación del pH influirá en dicha reacción de reducción. De igual manera, la desorción de hidrógeno atómico se forma por la reacción siguiente:



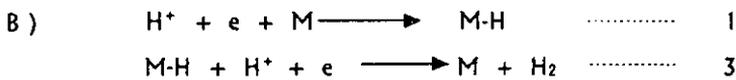
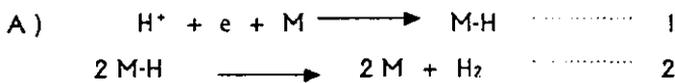
la cual, como en los estudios anteriores, puede ser la etapa determinante en la cinética de la reacción global de desprendimiento de hidrógeno.

En estudios hechos sobre diversos metales por medio de voltametría, se muestra que para metales como el oro, plata y platino, el valor de $\log j_0$, el cual llaman densidad de corriente de intercambio, fluctúa entre 3.6 y 5.5, para una disolución de ácido sulfúrico 1 mol /dm³

METAL	$-\log (j_0 / \text{Acm}^{-2})$
Ag	5.4
Au	5.5
Cd	11.0
Co	5.2
Cr	47.4
Cu	6.7
Fe	6.0
Hg	12.5
Ni	5.2
Pb	12.2
Pd	2.3
Pt	3.6
Rh	2.8
Ru	2.1
W	7.0
Zn	10.5

Tabla 7.- Densidad de corriente de canje para varios metales.
(tomada de Pletcher y Walsh⁶)

mientras que los ya clásicos metales como el plomo y el mercurio demuestran ser pésimos electrocatalizadores, necesitando además de un gran sobrepotencial comparado con el que se utilizaría para un metal como el platino en donde se observa a simple vista, una formación significativa de hidrógeno. La reacción puede ocurrir según estos autores por los dos siguientes mecanismos:



en dichos mecanismos se vuelve a marcar la influencia que tendrá el tipo de material que se utilice como electrodo de trabajo en la celda electrolítica, debido a la inherente energía de adsorción de cada tipo de metal como se muestra en el plano "volcán", y que repercutirá inevitablemente para poder elegir entre el mecanismo "A" y "B", ya que a una mayor energía de adsorción en el mecanismo "A" permitirá que se forme rápidamente una monocapa de átomos de hidrógeno adsorbidos en la superficie del metal en un tiempo ligeramente mayor a cero, a partir de que se comenzó a aplicar el sobrepotencial, y a medida que el tiempo transcurre, seguirán adsorbiéndose átomos en dicho metal pero, lógicamente, la primera monocapa no permitirá que se manifieste la misma capacidad de adsorción del metal que la que tenía al comienzo del experimento, no permitiendo de esta manera, más adsorción de la especie activa. Además, la desorción del hidrógeno formado por ese mecanismo se verá entorpecida por la misma capacidad de adsorción característica del metal, tal y como lo muestra el segundo paso del mecanismo "A", en donde se requiere romper el enlace M-H.

Todas estas posibles influencias ya fueron estudiadas anteriormente y no tiene caso que se vuelvan a repasar, únicamente se tomó el mecanismo "A" propuesto por estos autores para mostrar en este trabajo, cómo son más de dos los autores que comparten la misma opinión respecto a los mecanismos posibles que gobiernan una reacción de tanto interés en la cinética electrolítica y que se llama reacción de desprendimiento de hidrógeno.

Finalmente para tener una base para poder elegir entre los mecanismos propuestos "A" o "B", Pletcher y Walsh realizan en su libro un procedimiento similar al presentado por Bockris y Costa, donde toman en cuenta θ , y dándole a este parámetro los criterios que tomó Langmuir^{*}, presentan en una tabla un resumen de los resultados obtenidos.

* Costa pag . 145

mecanismo	etapa determinante de la velocidad	región de sobrepotencial	pendiente de Tafel b mV^{-1}	orden de reacción $(\partial \ln j / \partial \ln C_{H^+})_n$
A o B	1	toda	120	1
A	2	baja	30	2
B	3	baja	40	2
B	3	alta	120	1

Tabla 8.- Pendientes de Tafel y ordenes de reacción calculados para algunos mecanismos para la reacción de desprendimiento de hidrógeno. (Tomada de Fletcher y Walsh⁶)

La información que aparece en la tercera columna indica en cierta forma la relación que existe entre determinado mecanismo y su orden de reacción con la región de sobrepotencial en el voltamperograma donde es posible que comience el desprendimiento de hidrógeno. Por ejemplo, si para un material de electrodo se observa que el desprendimiento de hidrógeno se da en una región de alto sobrepotencial, es probable que el mecanismo que gobierna a la reacción es el "B" y la etapa determinante de la velocidad sea la número 3, así como un orden de reacción de 1.

AUTOR	ECUACIÓN QUÍMICA	PASO
Bockris	$M(e) + H_3O^+ \rightarrow MH + H_2O$	1
	$MH + MH \rightarrow 2M + H_2$	2
	$MH + H_3O^+ + M(e) \rightarrow H_2O + H_2 + 2M$	3
Costa	$S - H^+ + e \rightarrow MH + S$	1
	$S - H^+ + MH + e \rightarrow M + S + H_2$	2
	$MH + MH \rightarrow 2M + H_2$	3
Pletcher	$H^+ + M + e \rightarrow MH$	1
	$2MH \rightarrow 2M + H_2$	2
	$MH + H^+ + e \rightarrow M + H_2$	3

Tabla 9.- Resumen de los caminos, etapas o pasos sugeridos por diferentes autores en sus libros para la reacción global de desprendimiento de hidrógeno.

Donde: mecanismo "A" = DQ = etapas 1 y 2
 mecanismo "B" = DE = etapas 1 y 3

DE = adsorción-desorción química

DQ = adsorción-desorción electródica

PROCESOS DE ADSORCIÓN

Anteriormente se dijo que la especie en disolución es un ión hidrógeno solvatado, y que es este ión el que viajará desde el seno de la disolución hasta donde se encuentra el electrodo negativo para que ahí obtenga el electrón necesario para neutralizar su carga positiva. Pues bien, al llegar el protón al electrodo de trabajo el cual es la fuente o banco de electrones, el protón es adsorbido en el electrodo metálico para así, por medio de uno de los dos caminos DQ o DE, intercambiar carga y lleva a cabo la reacción electroquímica que nos ocupa.

En lo anterior se observa que el paso determinante de la reacción electroquímica no fue el trayecto que siguió el protón para llegar al electrodo, sino que parece ser que es la adsorción la que afecta de manera directa al paso de transferencia de carga, es decir sobre la cinética de la reacción electroquímica. Es muy común y lógico que las especies adsorbidas participen en la reacción de electrodo y éstas especies pueden ser las que nos interesan o bien, pueden ser especies que actúen como contaminantes o como parásitos al estorbar de alguna manera el buen desarrollo de nuestro experimento o gastando recursos (potencial), y afectando nuestro proceso de reacción.

Al estudiarse un proceso de adsorción, debe hacerse notar que la cantidad de iones adsorbidos en el electrodo no puede ser solamente función directa de la concentración de éstos en la disolución electrolítica, sino que puede ser función de las características físicas inherentes del material de electrodo. Langmuir¹ propuso una teoría en la que supone que la especie adsorbida se sitúa en posiciones fijas y formando una monocapa y no toma en cuenta posibles interacciones laterales mutuas ni la falta de homogeneidad de la superficie electródica. También definió θ como la fracción de iones adsorbidos y dió el valor de 1 a una superficie de electrodo completamente cubierta con una monocapa, y un valor de 0 a una superficie de electrodo con ningún ión adsorbido.

¹ Costa pag.145

Este modelo de Langmuir resulta muy bueno, y fue la base que se tomó para estudios electrocinéticos y electródicos durante muchos años y es el que nosotros en nuestro planteamiento utilizamos, debido a que la misma naturaleza del experimento nos lo parece dictar. Cuando un electrodo es de un material que permite una rápida adsorción de iones hidrógeno en su superficie es muy lógico que inmediatamente quedará recubierto por iones en toda su superficie mucho tiempo antes de que se logre alcanzar su estado estacionario, y por esto, puede decirse sin temor a equivocarse que $\theta = 1$.

El fenómeno que ocurre en el caso de que nuestro material de electrodo sea de una naturaleza tal que no permita la rápida adsorción de los iones hidrógeno es, que al no haber demasiados iones en un lapso determinado de tiempo adsorbidos en el electrodo, y al hacer hincapié sobre los caminos ya descritos anteriormente sobre la reacción de desprendimiento de hidrógeno, rápidamente notemos que es inevitable una desorción ya sea química o electródica y al no haber muchos iones adsorbidos, ocurra la desorción con lo que haya presente de iones hidrógeno, con una velocidad superior comparada con la que llegan a adsorberse dando como resultado, una superficie con un recubrimiento $\theta = 0$

Por estas razones, el modelo de Langmuir es una de las herramientas para explicarnos el comportamiento de nuestro experimento. Puede verse además que los mecanismos y caminos de reacción ya vistos con anterioridad y que son los mas posibles, implican y se apoyan básicamente en este modelo planteado de Langmuir. Sin embargo es necesario citar el modelo que plantea Temkin^{*}, quien considera que la superficie electródica no es verdaderamente homogénea sino que presenta irregularidades, semejante a lo que conocemos como pequeños "valles y montañas" y que deben considerarse las interacciones mutuas laterales de las partículas adsorbidas, que varían conforme la posición que éstas tienen en la superficie, es decir, en un "monte o un valle" la interacción es obviamente diferente. Temkin tomó un intervalo de estudio $0.2 < \theta < 0.8$

* Costa pag 145

Con los estudios anteriores es fácil darse cuenta como es válido establecer las condiciones límites de $\theta = 0$ y $\theta = 1$ para la formulación de teorías que explican los diversos mecanismos de reacción posibles y que han facilitado el extenso trabajo de teoría y experimentación que muchos electroquímicos han hecho sobre este proceso de electrodo llamado reacción de desprendimiento de hidrógeno.

UNA VISIÓN PERSONAL

En el presente trabajo, como ya se mencionó en la introducción, se quiere enfocar la mayoría de nuestro estudio al parámetro cinético j_0 y la forma en que se pretende lograr esto es polarizando un sistema consistente en un electrodo de trabajo de un determinado material de estudio, como puede ser acero inoxidable, plata, cobre, aluminio y en nuestro caso también con un electrodo de grafito. Además el sistema cuenta con un electrodo de referencia, que es el ya muy conocido electrodo de calomel y un electrodo auxiliar muy propio de un sistema en el que se trata de medir sobrepotencial, el cual será un electrodo de grafito. Una vez que la celda se encuentra correctamente armada, se procede a aplicar un potencial extra al sistema, lo cual será el sobrepotencial mencionado anteriormente, para así lograr que exista un flujo neto de corriente a través de la interfase, que es el lugar donde se lleva a cabo la transferencia de carga.

Nuestra disolución electrolítica de ácido sulfúrico es una fuente muy importante de iones hidrógeno y al tener presente que se trata de una disolución rica en protones libres, se puede considerar que los iones hidrógeno provenientes del agua que obviamente hay en una disolución acuosa de ácido sulfúrico, no intervienen en nuestro proceso de reducción, aunque esto a nivel microscópico no sea muy correcto, pues es indudable que en una disolución acuosa como lo es la nuestra, ocurre la formación de estos iones hidrógeno debido al comportamiento anfótero del agua, pero puede resultar válido el decir que la mayor parte de iones hidrógeno provienen del ácido sulfúrico por tratarse de una disolución concentrada (pH 1.6 - 2.2).

Con los mecanismos ya estudiados anteriormente y los dos posibles caminos que puede seguir la reacción de reducción de hidrógeno, podemos darnos una idea de lo que realmente ocurre y que hasta el momento, nuestro estudio no ha planteado. De esta manera, podemos situarnos en un lugar de la superficie del electrodo y así, darnos cuenta de como no es posible considerar una superficie regular, debido a que existen demasiadas irregularidades semejantes a "montañas, canales, valles y demás accidentes geográficos" análogamente a la superficie de muchas partes de nuestro planeta, tal y como Temkin lo supuso, y que por lo mismo, no aceptó que los protones al llegar a esta superficie

formen una monocapa totalmente homogénea y cuyas interacciones mutuas se dejen a la ligera, simulando tal vez, algo parecido a una caja donde guardamos un cierto número de canicas hasta lograr cubrir el fondo de la caja y se queden quietas hasta que alguna fuerza externa las haga moverse de lugar o cambiar su posición.

Las anteriores analogías nos sirven para imaginarnos como puede llevarse a cabo el camino de la desorción química, donde una vez que un protón se reduce y forma un átomo de hidrógeno, queda adsorbido en la superficie del electrodo y puede esperar estático o bien, comienza a recorrer la superficie por difusión en busca de otros átomos similares, en caso de que en determinado tiempo a su alrededor se encuentren demasiados átomos de hidrógeno adsorbidos y ocurra el segundo paso ya mencionado del camino de la DQ. Aquí vale la pena detenerse para pensar como el modelo de Temkin puede servirnos para explicar este camino, ya que si hacemos reflexión sobre lo irregular de la superficie de electrodo, nos podemos imaginar como un átomo adsorbido en la cúspide de una "montaña" puede resbalar y encontrarse en su camino con un "compañero" y así ocurra la ya mencionada reacción de desprendimiento de hidrógeno por el camino de descarga-desorción química. Pero también es posible que los átomos adsorbidos estén ordenándose en un "canal", el cual está de bajada por la naturaleza del propio material de electrodo, como simulando una especie de camino o fosa y con ayuda de esta bajada y la acumulación de átomos de hidrógeno, unos encima de otros, empujen y faciliten así, la formación de hidrógeno molecular que escapará hacia el exterior, ya sea para difundirse hacia el seno de la disolución o para escapar de nuestra celda, tal y como lo indica el camino citado.

Nuestro modelo imaginario de la caja con canicas nos sirve para explicar lo anterior si consideramos el fondo de la caja hecho de un material elástico o bien de cartón acanalado y semejamos el movimiento difusional inclinando la caja de tal manera que las pocas o muchas canicas en la superficie, choquen unas con otras provocando algunos concentrados de canicas en puntos diferentes de la caja. Aunque el ejemplo de las canicas suele ser muy burdo, resulta excelente para poner en claro, no tanto el proceso de difusión, pero sí, la heterogeneidad de la superficie electródica a nivel microscópico de nuestro material a estudiar. Puede también hacerse una variación

del ejemplo análogo, si se hace caer el contenido de una cajita de balines de munición sobre el piso de una habitación o en un patio y, se verá que el efecto es el mismo: siempre habrá municiones que caen cerca unas de otras o hasta en racimos. Aquí se puede simular la energía de adsorción característica de cada material de electrodo, con la atracción gravitacional de la Tierra hacia los balines, haciendo que se acomoden en lugares intersticiales de la superficie, representando así, el primer paso del camino de desorción química.

Pero, así como el modelo de Temkin de la superficie irregular nos ayuda a explicar el camino de DQ, también nos pone en evidencia una posible complicación que surge al saturarse la superficie electródica de átomos de hidrógeno adsorbidos, debido tal vez, a un buen material de electrodo que favorece la adsorción o bien, a una disolución electrolítica muy concentrada y que por lo tanto, rica en iones hidrógeno y, ¿por qué no?, a un sobrepotencial alto proporcionado de manera poco gradual. Cuando sucede ésto, se entorpece el proceso difusional porque existe igual concentración de átomos adsorbidos en toda la superficie aunque es cierto que más átomos de hidrógeno estarán más cerca unos de otros, reduciendo así el tiempo que tardaría en llegar uno con otro en una concentración menor, también es posible, que no lo sea, porque la "fuerza" con que ocurre el encuentro de dos átomos adsorbidos es menor en una superficie llena que en una superficie semivacia, por la distancia que hay que recorrer en uno y otro caso.

En el ejemplo de los balines, se interpreta ésto con unos agujeros que se le hagan a una manta que contenga los balines, cuyo diámetro sea aproximadamente el mismo del balín, observándose con ésto, que cuando son varios los balines que llegan al mismo agujero, se entorpece el paso a través del mismo. La otra cara de la moneda es cuando la superficie se encuentra con muy pocos átomos adsorbidos y se hace muy difícil pero no imposible, el encuentro de dos átomos adsorbidos, ya que puede ser que alguno de ellos se encuentre atrapado en algún "valle" o pequeño "agujero" de la superficie electródica, y tenga que esperar a que algún átomo de la misma especie logre encontrarlo, cosa que sucede con la interacción mutua que muy probablemente exista entre ellos.

Todo esto puede ocurrir en un proceso como el que nos ocupa, y hay que tenerlo muy presente para comprender nuestro experimento, aunque para facilitar su entendimiento, nos concretamos como ya se dijo, al modelo de Langmuir, donde una de sus condiciones para el estudio de un sistema electroquímico es una superficie "casi llena" con un valor de $\theta = 1$, o "casi vacía" con un valor de $\theta = 0$

Toca el turno al camino de adsorción-desorción electroquímica (DE), el cual es un camino también factible, porque en un proceso de electrodo, el paso de descarga de la especie en estudio, nunca deja de suceder mientras sigamos aplicando nuestro sobrepotencial, y al haber átomos adsorbidos de hidrógeno en la superficie de electrodo, es también probable que ocurran colisiones directas de un ión hidrógeno proveniente del bulbo de la solución y uno de los átomos de hidrógeno adsorbidos en la superficie de electrodo, sucediendo la transferencia de carga.

Este camino, es en principio, una teoría probabilística obviamente, porque en un tiempo ligeramente mayor a cero a partir de que comenzamos a obtener flujo neto de corriente, no es difícil imaginar que habrán pocos átomos adsorbidos en la superficie de nuestro electrodo, dificultándose el choque directo entre ambas especies mencionadas, pero conforme aumenta la concentración de átomos adsorbidos, con el paso del tiempo, es más probable que ocurran este tipo de encuentros fortuitos, y auxiliará al proceso que corresponde a una desorción únicamente química (DQ).

No obstante, si pensamos ahora en un buen material electrocatalítico como el platino, podremos imaginarnos también que en un tiempo ligeramente mayor a cero ($t > 0$), tendremos en nuestro electrodo de trabajo sin lugar a dudas, una monocapa de átomos de hidrógeno adsorbidos en su superficie, lo cual puede explicarse al observarse las gráficas "volcán" donde se representa la energía de enlace M-H para estos metales y que ocupan un lugar intermedio, cerca de la cúspide de dicho volcán.

Debido a lo anterior, es también muy factible que a poco tiempo de haber comenzado a aplicar el sobrepotencial al sistema, exista el paso 2 del mecanismo o camino "B" (DE), porque

lógicamente no podrá evitarse que los iones procedentes del seno de la disolución electrolítica choquen con los átomos adsorbidos en gran cantidad en dicha superficie electrocatalítica.

Todo lo mencionado antes, no ha involucrado en nada la concentración de la solución, pero es indudable que si la solución es demasiado concentrada, favorecerá aún más el camino DE y no será difícil explicar el porqué. Ya anteriormente, al iniciarse este trabajo, se comentó lo que ocurriría si introducimos un imán que haría el papel de electrodo de trabajo en un cajón que contenga agujas, alfileres o clavos en gran cantidad y en combinación con otros objetos de características no metálicas que representarían a las partículas diferentes de los iones hidrógeno. Los clavos o agujas representan a los iones hidrógeno presentes en la disolución electrolítica de ácido sulfúrico muy concentrado.

Preguntemos ahora ¿Cómo influirá la ya mencionada heterogeneidad de la superficie electrodica en este camino de reacción? Volvamos a imaginarnos que nos disminuimos de tamaño hasta un orden en el que al situarnos en la superficie de el electrodo parezca que estamos en una superficie cualquiera de nuestro mundo. Una vez así, somos testigos de como ocurre rápidamente un recubrimiento total de la superficie por átomos de hidrógeno adsorbidos, ocupando de igual forma los ya mencionados “valles, montañas, canales y fosas”.

Al encontrarse la superficie saturada de estos átomos, es bastante probable que los iones provenientes del exterior logren colisionarse con ellos. Si representamos este proceso con nuestro ejemplo de los balines de munición, será saturando la superficie de nuestra caja con balines, de manera que no entre ninguno más sin que por ello surjan protuberancias. Luego utilizamos una canica mas grande que representará a los iones provenientes del exterior y la lanzamos contra los balines acumulados, observándose que no son pocos los balines que saltan y algunos hasta abandonan el fondo de la caja por el efecto del impacto.

Estas municiones que son expulsadas del fondo de la caja representan en nuestro ejemplo, las moléculas de hidrógeno formadas por el camino de reacción DE. De igual forma imaginémonos ahora la manta colocada sobre una superficie muy irregular de un patio o sobre una calle,

cubriéndola a su vez también de balines en su totalidad, enseguida arrojemos una canica contra ellos y observamos que el efecto es aún mas notorio en esta superficie irregular que se aproxima mucho a la realidad presentada por Temkin y que son por lo tanto, más los balines los que son movidos por el impacto de la canica. Cuando nuestro electrodo de trabajo no es precisamente un buen material electrocatalizador, ocurre que no adsorberá en poco tiempo la misma cantidad de átomos que un buen material en su caso lo haría, dando como resultado una superficie con muy pocos átomos adsorbidos y una muy poca probabilidad de colisión con iones provenientes del exterior.

De esta manera, puede decirse que cuando un electrodo de trabajo es de un material considerado como mal electrocatalizador, no podrá en un principio presentar el camino DE sino hasta muy avanzado el tiempo de experimentación o aplicando un sobrepotencial brusco. No obstante este percance no evita que se lleve a cabo el camino DQ, puesto que aquí no influye de manera tan directa el que haya poca concentración de átomos de hidrógeno adsorbidos.

La visión tan detallada que se ha presentado hasta este momento sobre los mecanismos posibles de reacción que ocurren a nivel microscópico en un proceso de reacción, permite darse cuenta de lo complicado que suele ser el querer introducirse lo más posible a lo que es la esencia del fenómeno real. Una de estas complicaciones es aquella que surge cuando se ha logrado polarizar el sistema en estudio y comienza a aparecer un incremento de carga en nuestro voltamperograma y que según lo estudiado anteriormente, también es muy probable que nuestro electrodo de trabajo esté cubriéndose instantáneamente de una monocapa de átomos de hidrógeno adsorbido, dando lugar a cualquiera de los dos caminos de reacción de desprendimiento de hidrógeno ya mencionados.

Como ya se sabe, en cualquier experimento que trata de modelar el comportamiento de un proceso y que como tal, lleva implícito el parámetro tiempo, es lógico que ese experimento en cuestión tienda a alcanzar un estado estacionario, el cual será posible de monitorear cualitativamente con sólo observar el voltamperograma o aparato que nos este proporcionando gradualmente el sobrepotencial y midiendo la corriente para darnos cuenta que el sobrepotencial varía muy poco,

mientras que la corriente se incrementa. Cuando ocurre lo anterior, suelen surgir demasiadas complicaciones al querer pensar que un solo camino y mecanismo es el que gobierna el desarrollo del proceso de reducción de hidrógeno, puesto que todo el estudio que sobre tal se ha hecho, se refiere a un comportamiento ideal de los iones hidrógeno que llegan a la superficie y que sería en forma ordenada, es decir, de uno por uno. Sería muy imprudente de nuestra parte si hiciéramos caso a ciegas de este comportamiento ideal, ya que no es posible en realidad lo anterior por la cantidad enorme de iones hidrógeno que existen libres en una disolución acuosa-ácida.

De tal forma, es muy posible que en la llamada reacción de desprendimiento de hidrógeno sucedan los dos caminos simultáneamente, paralelamente, o bien, uno después de otro, de acuerdo a las características singulares de que uno ya no le permita continuar, como ya se citó anteriormente, por mala adsorción de la especie activa, contaminantes también adsorbidos que no permitan la difusión en la superficie electródica de los átomos de hidrógeno, superficie demasiado irregular la cual no presente en ninguno de sus puntos una superficie plana sino demasiado porosa y que solo permita la combinación por colisión directa entre un átomo adsorbido o atrapado en un poro intersticial y un ión proveniente del exterior, escasez de la especie activa en solución, lo cual ocurriría si los electrodos de trabajo son de un tamaño gigantesco relativo al volumen de nuestra disolución electrolítica, un incremento o decremento brusco en el sobrepotencial aplicado al sistema, y muchos aspectos o combinaciones de los anteriores que influirían directamente en nuestra reacción y la cinética de la misma. Pero a pesar de todos estos problemas que complican el entendimiento del comportamiento de la reacción, los resultados experimentales que han proporcionado innumerables investigadores demuestran que no es tan erróneo el basarse en la dependencia que tiene el material de electrodo con la energía de enlace M-H para indicar cual de los dos caminos estudiados es el que influye directamente, a pesar de que el otro camino también participe en la velocidad global de reacción.

CAPITULO 3

PROCEDIMIENTO

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para iniciar este experimento, debe prepararse lo siguiente:

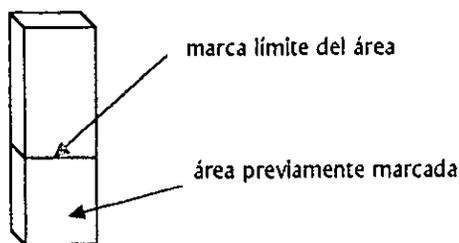
- disoluciones de ácido sulfúrico pH 1.6, 1.8, 2.0, y 2.2
- electrodos de trabajo de acero 10 - 18 , aluminio, cobre y plata. Las dimensiones de dichos electrodos recomendadas son las que se especifican en esta sección y en la de recomendaciones generales.
- electrodo de calomel
- electrodo auxiliar de grafito
- un vaso de precipitado de 600 mL
- un tapón trihoradado para el vaso de precipitado
- lija suave para agua
- agua destilada
- caímanes (portaelectrodo)
- un potencióstato (VIMAR modelo PG - 2EV)
- un voltímetro
- cables de conexión respectivos

Las disoluciones de ácido sulfúrico a una concentración de 1.6, 1.8, 2.0 y 2.2 deberán estar en frascos limpios y tapados para evitar al máximo que puedan contaminarse y alterar con esto, los resultados de nuestra experimentación.

Se procede a armar la celda electroquímica que constará de un vaso de precipitados de 600 mL y tres electrodos, uno de los cuales será el electrodo de trabajo hecho del material con el cual deseamos experimentar y que por razones de espacio y ahorro de tiempo, no debe exceder de 20 cm² de área total, tomando en cuenta los costados.

Todos los electrodos de trabajo deberán ser pulidos al máximo con ayuda de la lija suave para agua y con agua destilada, para retirar todo rastro de impureza visible y que queden con un acabado brillante, después deben ser secados de inmediato con una franela limpia, así como colocarse en un lugar donde sea posible cubrirlos lo más que se pueda del contacto con el aire atmosférico. Lo anterior debe trabajarse de tal manera que toda la celda electroquímica este preparada antes de comenzar a pulir el electrodo de trabajo y secarlo, para que éste sea introducido inmediatamente en la celda de trabajo y sumergido en la disolución de ácido sulfúrico para comenzar la corrida.

Es importante que todo electrodo de trabajo esté debidamente marcado con una señal que indique cuál es el área que será tomada en cuenta para los cálculos posteriores de la densidad de corriente y que dicha marca sea tomada en cuenta en el momento de sumergir al electrodo en la disolución electrolítica, evitando que el electrodo sea sumergido de más, para evitar que la capa de disolución que se adhiere por esta razón al electrodo, participe cuantitativamente en los resultados que se obtengan, ya que para nuestros cálculos solo se tomará en cuenta el área previamente calculada del electrodo de trabajo y no la que resulte de sumergir inconscientemente de más a nuestro electrodo, y que repercutirá en resultados erróneos o falsos con base a lo que nosotros consideramos o estamos tomando en cuenta.

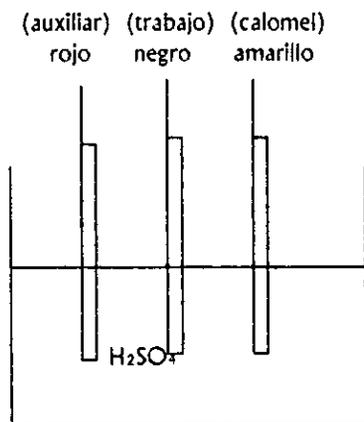


Electrodo de trabajo

Una vez que se tiene la disolución respectiva con la que se va a trabajar, se procede a encender la computadora con el respectivo programa que nos ayudará a recopilar los datos que se

vayan obteniendo conforme nuestro experimento avance. Dicho programa debe estar a punto para recibir los datos en el momento en que el electrodo de trabajo forme parte del sistema electrodo.

Paralelamente a esto, debe encenderse el potencióstato VIMAR PG - 2 EV y el voltímetro anexo y colocar cada uno de los caimanes terminal al electrodo correspondiente en el siguiente orden: cable negro - electrodo de trabajo, cable amarillo - electrodo de calomel saturado, cable rojo - electrodo auxiliar o contraelectrodo de grafito.



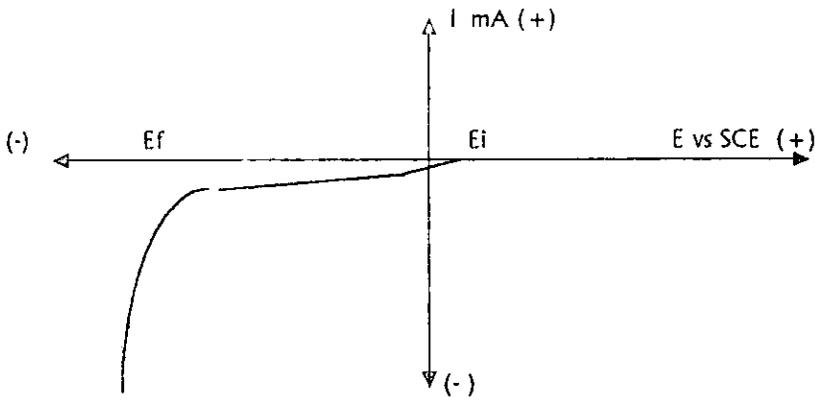
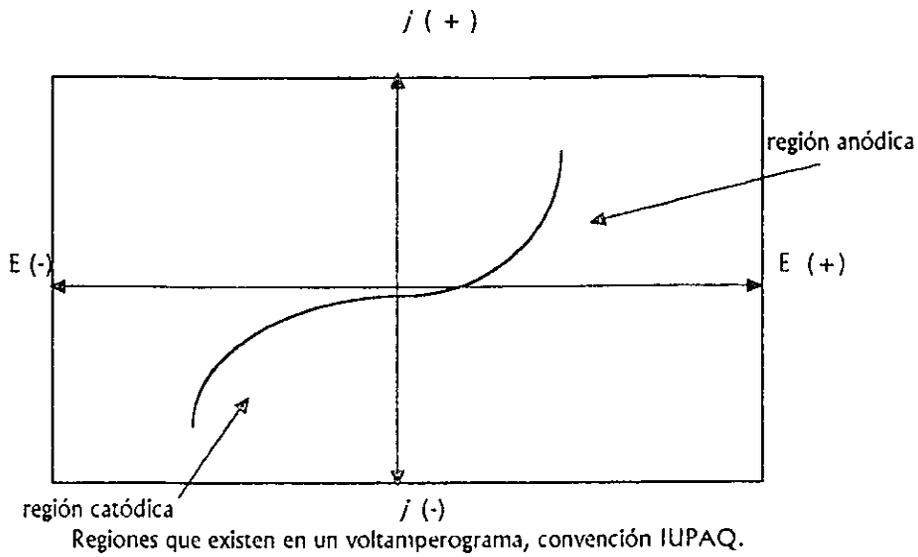
Forma de conectar los electrodos a la celda

Al término de esto, debe posicionarse la perilla FUNCTION del potencióstato en E de reposo y la palanca EXT a celda y se registra el valor leído en el voltímetro anexo. Este potencial de reposo también llamado de equilibrio, es el correspondiente a la pila: electrodo de referencia / electrodo de trabajo cuando el circuito de polarización no ha sido encendido, midiéndose una diferencia de potencial $E_1 = E_{ref} - E_{trab} = 0$ donde E_{ref} es el potencial de electrodo del electrodo de referencia y $E_{trab} = 0$ es el potencial de electrodo del electrodo de trabajo cuando existe una corriente circulante nula. Volviendo al procedimiento, una vez hecho esto, se regresan los controles

mencionados a su posición inicial. Esta lectura nos servirá para seleccionar en el potencióstato el E_i , es decir, el potencial desde donde comenzará el barrido, y también podremos seleccionar el E_f que es el potencial final de barrido que lo escogeremos en el potencióstato de la misma forma que el E_i , para formar así nuestro intervalo de barrido*. Este valor de E_f al principio puede ser cualquiera que sea más negativo que E_i , y conforme se avance en el experimento se puede observar si este E_f es lo suficientemente negativo para que nuestro barrido de potencial nos muestre la curva que indica el desprendimiento de hidrógeno. De no ser así, se escoge otro valor más negativo aún para que nuestro voltamperograma nos muestre completa la curva deseada para un mejor estudio. La velocidad de barrido la seleccionamos también previamente, siendo la más indicada de 5 a 10 mV/seg, las razones de esto se explican en la sección de recomendaciones generales. De la misma manera como seleccionamos nuestro intervalo de potencial a aplicar dentro del cual ocurrirá la reacción de reducción de hidrógeno debe escogerse mediante la perilla CORRIENTE, la intensidad de corriente adecuada, ya sea del orden de mA o de A, teniendo especial cuidado de no sobrecargar el potencióstato para evitar dañarlo. Para este fin, existe en el aparato un led indicador de color rojo que nos avisa cuando esto ocurre, para que se cierre la celda y se escoja un intervalo de corriente mayor.

En el potencióstato existen además unos interruptores para elegir el sentido en que deseamos que ocurra el barrido, sentido anódico a catódico o de catódico a anódico. En nuestro caso, escogeremos un sentido anódico a catódico, debido a que la naturaleza de nuestro experimento nos lo exige, pues se trata de un proceso catódico. Lo lograremos posicionando el interruptor del E_i en la posición que nos indique el signo algebraico del potencial de reposo y el interruptor del E_f en una posición catódica. Con esto el barrido ocurrirá de un potencial más positivo hasta un potencial más negativo.

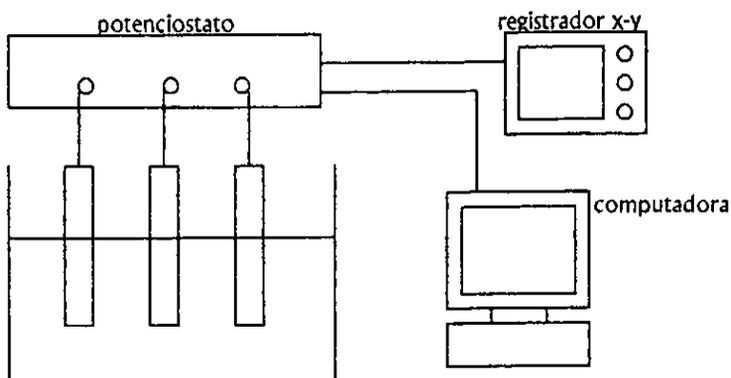
* Estos límites de potencial son los necesarios para efectuar una curva de polarización catódica. Para construirla, se utiliza la técnica de voltamperometría



Esquema mostrando el E_i y E_f

También puede colocarse un registrador x-y que nos proporcione un voltamperograma de manera directa y paralelamente conforme nuestro experimento se desarrolle y que nos servirá para

monitorear nuestro sistema y darnos cuenta en el acto si esta ocurriendo una falla o alteración en nuestro experimento.



Cuando ya todo este listo como se indicó antes, se procede a colocar la perilla FUNCTION a potencial y la palanca EXT a celda (si al hacer esto último se ilumina el led de SOBRECARGA hay que retroceder hasta el comienzo y elegir una corriente más alta). Se coloca papel en el registrador x-y y se enciende. Enseguida se oprime el interruptor de barrido y se pone en marcha el programa de computadora con ayuda del interruptor RESET y la barra espaciadora del teclado.

Los datos para cada corrida se registran en una tabla como la siguiente:

electrodo de referencia: calomel saturado

electrodo auxiliar: grafito

pH de disolución: 1.6

archivo de disco: Tafel . TXT

fecha: 2 de abril de 1998

otras condiciones especiales: previo burbujeo de nitrógeno, electrodo sin pulir, etc.

1	2	3	4	5	6	7	8
electrodo de trabajo	área	E_{rep} y E_{final}	E_{rep}	x_{reg}	y_{reg}	vel. barrido	

La tabla anterior se llena en la siguiente forma: en la columna 1 se escribe el tipo de material del electrodo de trabajo, en la columna 2, su área aproximada indicando sus unidades, en la columna 3, el Erepí del que ya se habló anteriormente y en la 4, el Efinal. En la columna 5 correspondiente a el Erepf debe ir el valor obtenido de la lectura cuando termina el ciclo de barrido del potencióstato y la pluma del registrador deja de moverse, entonces se cierra la celda de la manera como ya se explicó al inicio del experimento, enseguida se posiciona la perilla FUNCTION en E de reposo y se abre nuevamente la celda, indicándonos la pluma del registrador un punto que corresponde a esta nueva lectura de Erep llamada Erepf, cuyo valor será indicado por el voltímetro anexo. Una vez hecho esto, se procede a remarcar dicho punto sobre el papel, evitando moverlo, para llevar a cabo los pasos que se indican más adelante.

Cuando ya se haya hecho lo anterior, se procede a cerrar la celda y a posicionar la perilla FUNCTION a cero. En las columnas 6 y 7 se deben registrar los valores de escala que se escogieron en el registrador para cada eje del voltamperograma, para que éste aparezca en forma adecuada y completa en el papel, para un perfecto monitoreo del experimento, por ejemplo:

$$X = 50 \text{ mV / cm}$$

$$Y = 20 \text{ mV / cm}$$

en la columna ocho se registra la velocidad de barrido a la cual se experimentó. Los datos anteriores nos servirán para elaborar nuestro voltamperograma en caso de no contar con una computadora, por medio de unos trazos muy sencillos y perpendiculares en el punto que corresponde al Erep final (ver esquema 1). Cuando estos trazos sean realizados, se procede a dibujar la escala que corresponda con base a la escogida para cada uno de los ejes en el registrador, por ejemplo: $X = 50 \text{ mV/cm}$ nos indica que cada centímetro de nuestro papel sobre el eje de las X representa 50 mV ó 0.05 V ya sea negativos o positivos, dependiendo en que posición del eje se esté trabajando. $Y = 20 \text{ mV/cm}$ representa la corriente correspondiente a dicho potencial. El tratamiento de esta escala se da en la siguiente forma: al inicio de la corrida se tuvo que escoger un intervalo de corriente I por

medio de la perilla CORRIENTE como ya se explicó antes; ese valor, a manera de ejemplo puede ser 10 mA/V entonces:

$$(10\text{mA/V}) * (1 \text{ V}/1000 \text{ mV}) * (20 \text{ mV/cm}) = 0.2 \text{ mA/cm}$$

donde el tercer factor entre paréntesis es el valor de Y escogido en el registrador, el primero es el valor de corriente escogida en el potencióstato y el segundo es la conversión de mV a V^{*}. De esta manera, el resultado nos indica que cada cm sobre el eje de las y del voltamperograma representa 0.2 mA.

Recordando que se pretende trabajar con un previo burbujeo de nitrógeno para desplazar el oxígeno existente en nuestra disolución electrolítica, es necesario que se trabaje bajo la vigilancia de una persona capacitada en el manejo de los tanques de almacenamiento de este gas. Si lo anterior no fue problema, basta para llevar a cabo el burbujeo, acoplar a la manguera proveniente del tanque, un tubo capilar limpio y seco para introducirlo a la celda por alguna horadación pequeña al tapón de la misma.

El burbujeo debe hacerse antes de cada corrida durante un lapso de 10 a 15 min. y de una manera suave, es decir, que es suficiente con observar unas pequeñas burbujas a baja velocidad que se desprenden del capilar. Debe cuidarse de no ensuciar el capilar al sacarlo de la celda y si es posible limpiarlo antes de un nuevo burbujeo para no contaminar la disolución de la celda. Cabe señalar que está por verse, si burbujear nitrógeno es necesario o no, en base a los resultados que se obtengan al final del experimento.

Para efectuar los cálculos se procede de la siguiente manera: primero que nada, en el voltamperograma se debe observar donde se comienza a desprender hidrógeno en la reacción,

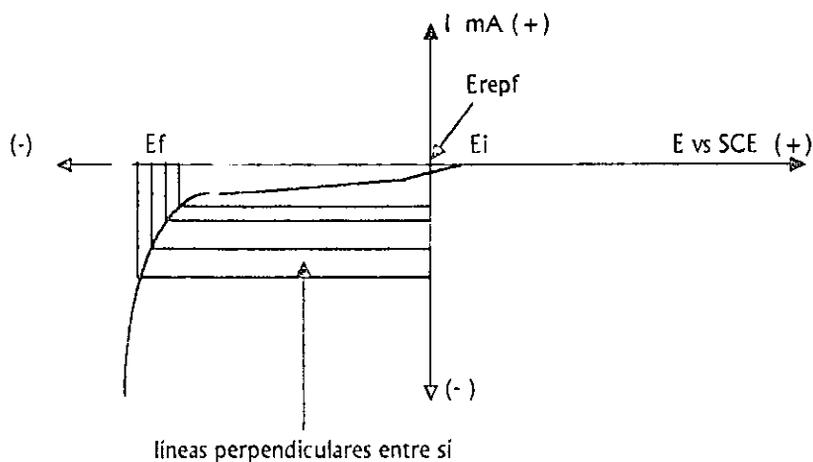
* Dado que el potencióstato traduce la respuesta de corriente a potencial para poder así mandarla a un registrador, el cual solo puede interpretar esta respuesta cuando se manda como una señal de potencial.

debido a que este punto nos indica donde comienza a comportarse el sistema como lo predice Tafel con su ecuación, es decir, un comportamiento de acuerdo a:

$$\eta = a - b \log j$$

análogamente: $Y = A \cdot B x$

Una vez que se tiene definido esto, se deben trazar líneas perpendiculares entre sí, que partan del eje de las abscisas y ordenadas del voltamperograma y que se intercepten mutuamente en la línea marcada por el registrador y que indica el proceso de reducción de nuestro sistema.



Esquema 1

Estos distintos pares de coordenada se deben tratar en una tabla como la siguiente para facilitar el cálculo:

1	2	3	4	5	6	7
I (A)	E vs SCE (V)	I (mA)	j (A/cm ²)	E vs NHE (V)	η (V)	$\log j$ (A/cm ²)

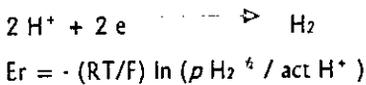
Para ésto, es conveniente saber que la lectura obtenida es vs SCE (electrodo de calomel saturado) y debemos corregir para NHE (electrodo normal de hidrógeno) con la siguiente ecuación:

$$E \text{ vs NHE} = E \text{ vs SCE} + 0.24$$

para obtener los datos de la cuarta columna, debe sustituirse en la siguiente ecuación el área del electrodo de trabajo que fue sumergida:

$$j = I/\text{área de electrodo}$$

el sobrepotencial se calcula de la siguiente manera, tomando en cuenta la reacción:



que es el potencial de acuerdo a la ecuación de Nernst para la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Combinando con la ecuación que relaciona al sobrepotencial $\eta = E - E_r$ y sacando logaritmos de base 10

$$\eta = E + (2.3RT/2F)\log p \text{ H}_2 + (2.3RT/F) \text{ pH}$$

pero el potencial E al cual el desprendimiento de hidrógeno tiene lugar, es independiente de la presión del H_2 , entonces:

$$\eta = \eta_0 + (2.3RT/2F) \log p \text{ H}_2$$

donde: $\eta_0 = E + (2.3RT/F) \text{ pH}$

y el sobrepotencial a 1 atm de presión.

Por lo tanto: $E_r = - (2.3RT/F) \text{ pH}$

y: $\eta = E + (2.3 RT/F)\text{pH}$

$$\eta^* = E + (2.3 \cdot 8.314 \cdot 298.15 / 96500) \text{pH}$$

donde E es el potencial registrado en el voltamperograma para cada paso de corriente.

Ya que fue realizado lo anterior, se procede a construir el plano de Tafel que consiste en trazar los puntos de las columnas 6 y 7 de la tabla anterior en los ejes de las abscisas y las ordenadas respectivamente y que deben marcar una tendencia lineal ratificada con una regresión lineal donde B es la ordenada al origen y que representa el valor de $\log j_0$. Para obtener j_0 , se le saca antilogaritmo al valor obtenido como B .

Cuando se cuenta con una computadora con el respectivo programa para enlistar los datos que recibe del potencióstato, la situación se hace mas fácil. Solamente hay que encontrar la manera de pasar nuestro archivo de texto a uno de Excel o cualquier otra hoja de cálculo y comenzar a tabular de manera sencilla la tabla anterior para cada pH y cada electrodo de trabajo y condición especial de experimentación.

De esta manera es muy fácil realizar un gráfico parecido al que se obtiene en el registrador x-y con solo sombrear las columnas 2 y 3 y así obtener el plano de Tafel con las columnas 6 y 7 de manera sistemática.

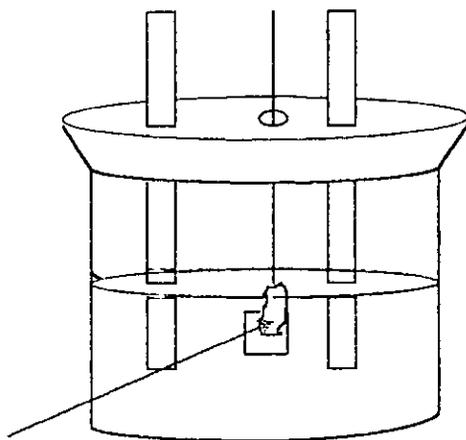
* Ver bibliografía número 1 pag. A 278

RECOMENDACIONES GENERALES

DISOLUCIONES.- agitar la disolución electrolítica antes de cada corrida o mejor aún, realizar la siguiente corrida con un pH diferente de la disolución para dejar reposar la anterior, pues se observó en el transcurso de la experimentación que las corridas para los dos primeros electrodos de cualquier material que éstos fuesen y para un determinado pH por ejemplo 1.6 , transcurrían normalmente, observándose claramente la curva de desprendimiento de hidrógeno y una pendiente muy fácil de ver, no así para los últimos electrodos trabajando con el mismo pH, en los que los voltamperogramas no mostraban un paso de corriente adecuado tal como en experimentos pasados ocurrió, pero al tomar estos electrodos que dieron mala lectura para iniciar una nueva con la disolución ya reposada y agitada y siendo además éstos dos electrodos los dos primeros para iniciar el experimento al pH de 1.6 , los resultados fueron aceptables.

ELECTRODOS.- es recomendable utilizar electrodos de trabajo con una dimensión semejante entre sí para los distintos materiales y que no sobrepase los 0.4 cm^2 para facilitar el experimento, ya que aunque el parámetro j tendrá aproximadamente el mismo valor para cualquier área del mismo material de electrodo, necesitará para compensar una área grande, una intensidad de corriente alta, lo que implicaría tal vez, sobrecargar el potencióstato y no poder llevar a cabo el experimento. Además debe cuidarse de no sumergir más de lo indicado el electrodo de trabajo, pues esto implica una mayor área expuesta a la disolución, la cual no será tomada en cuenta para el cálculo de j debido a que se desconoce la fracción de dicha área expuesta. Además, en caso de sumergir demasiado el electrodo se corre el riesgo de introducir el caimán que funciona como portaelectrodo en la disolución electrolítica y existirán dos superficies metálicas de diferente material, lo cual repercutirá seriamente en los resultados. Como complemento a lo anterior, debe medirse el área que será sumergida en la disolución electrolítica para cada material de electrodo y marcarse perfectamente el límite de dicha área con un objeto punzocortante, evitando marcar con lápiz o color, debido a que esto podría originar alteraciones en los resultados por trazas o contaminación del electrodo y de nuestra disolución.

CELDA ELECTROLÍTICA.- debe tenerse extremo cuidado en evitar que los electrodos que conforman nuestra celda electrolítica se colapsen y produzcan un error en nuestra lectura. Para este fin, debe seleccionarse un vaso de precipitados de dimensiones adecuadas al tamaño del electrodo de trabajo y escogerse un tapón trihoradado, cuyas horadaciones deben ser aproximadamente del mismo diámetro que los electrodos o portaelectodos.



Caimán portaelectrodo sumergido incorrectamente en la disolución

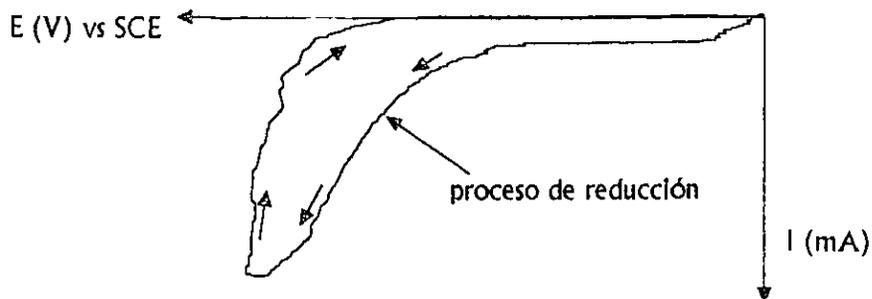
BURBUJEO DE NITRÓGENO.- debido a que una disolución cualquiera que se encuentra expuesta al ambiente inevitablemente tendrá un contacto con el aire, es muy seguro que se combine con éste. Por esta razón, en nuestro experimento tendremos que considerar la participación del oxígeno como posible competidor del hidrógeno para reaccionar. Para esto, se sugiere que previamente a cada corrida experimental, se burbujee gas nitrógeno a la celda electrolítica para que desplace al oxígeno existente en la disolución, suspendiendo el burbujeo al comenzar nuestro experimento. De esta manera se evita que se forme una capa de óxido en nuestros electrodos de trabajo que posiblemente no permita una libre adsorción de los átomos de hidrógeno.

REACCIÓN.- no es necesario evitar las fugas de gas que se desprende de la reacción porque no es el propósito de nuestro experimento el calcular la cantidad de producto formado. También se debe evitar mover o golpear la mesa en donde esta colocada la celda electrolítica, debido a que un ligero

movimiento puede hacer que los electrodos de la celda lleguen a juntarse si no están bien fijos, o bien, dicho movimiento brusco origina que las burbujas de gas que se encuentran adsorbidas en la superficie del electrodo se desprendan y esto concluya en lecturas que no representan lo que verdaderamente es el comportamiento de la reacción.

DISCO.- se recomienda que antes de iniciar una corrida del experimento, se revise la capacidad disponible del disco en que se pretenda capturar los datos, puesto que si no se hace, puede ocurrir que ya estando el experimento a la mitad o en pleno desarrollo, la capacidad del disco se termine y no nos demos cuenta sino hasta el final de la sesión experimental al querer revisar los datos. Por lo anterior, solo se logrará una pérdida de tiempo y de recursos, así como un trabajo inconcluso.

TÉCNICA .- se recomienda hacer un barrido lento entre 5 y 10 mV/seg debido a que esto permite tener una mayor cantidad de datos de E y de I, aprovechando al máximo el acoplamiento del potencióstato a la computadora, los cuales pueden proporcionarnos hasta tres parejas de datos en un segundo, y nos evita el tener que llevar a cabo manualmente cada lectura para cada potencial aplicado y haciéndose necesaria la disponibilidad de más tiempo, además de que estas lecturas serían pocas. Por si fuera poco, al seleccionar un barrido lento, estamos dando oportunidad a que nuestro voltamperograma se acerque más a la realidad porque se observó que a un barrido de 100 mV/seg, la curva que representa el comienzo del desprendimiento de hidrógeno se hacía mas alargada y no daba oportunidad de ver el final de ella porque abarcaba gran parte del papel que se utiliza en registrador x - y . Es importante indicar también que en el voltamperograma obtenido, solo debe prestarse atención al primer trazo marcado por el lápiz del registrador x - y , que es el que nos representa un proceso de reducción.



Voltamperograma cíclico a una velocidad de barrido de 5 a 10 mV/seg

Por esta razón, es suficiente esperar a que se complete dicho trazo y detener después el curso del programa que nos está enlistando nuestros datos experimentales y el barrido mismo, para no tener datos inservibles del proceso de oxidación que nos resten capacidad en nuestro disco.

Por último, se recomienda tener mucha paciencia al realizar este experimento, debido a que son muchas las variables técnicas que hay que cuidar y al principio no tenemos la suficiente experiencia para cuidar de todas al mismo tiempo. Además debe tenerse en cuenta que, si bien, se cuenta en los laboratorios de electroquímica con equipo moderno que nos evitará mucho trabajo extra, también es muy cierto que es un equipo muy costoso y delicado, y que por lo tanto, en caso de no tener en estas recomendaciones una respuesta a un problema que llegase a surgir, debe consultarse al profesor encargado del experimento.

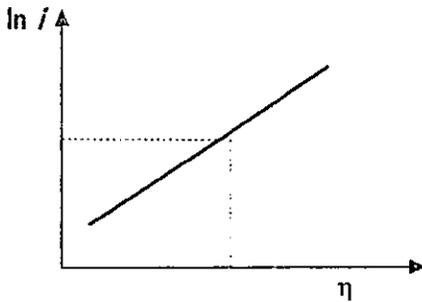
CAPITULO 4

RESULTADOS, TABLAS Y GRAFICAS

RESULTADOS

En esta sección se presentan sólo los resultados obtenidos en el desarrollo de la experimentación; su discusión y análisis se encuentran después de las tablas y gráficos. En la tabla 1 se muestran los resultados del cálculo de la densidad de corriente de intercambio j_0 para diferente concentración de la disolución de ácido sulfúrico y para cada material de electrodo de trabajo utilizado. En el extremo izquierdo de la tabla se encuentran los valores experimentales que se obtuvieron sin previo burbujeo de nitrógeno, y a la derecha los resultados con un previo burbujeo de nitrógeno a nuestra celda electrolítica, para que así sea posible una rápida comparación de ambas series de resultados al cambiar esta variable del experimento. También se muestran los valores experimentales obtenidos por diferentes autores cuya referencia aparece al pie de la tabla, así como las condiciones en que se logró obtenerlos. La finalidad de esta división es que el estudiante compare inmediatamente sus resultados con los reportados por distintos investigadores de dicha reacción y en caso de que estos no se asemejen, poner atención en algún factor que pueda estar afectando el proceso, antes de seguir adelante en la reproducción del experimento.

En la tabla 2 y 3 se muestran los ordenes de reacción obtenidos experimentalmente $(\delta \ln j / \delta \ln a^+)_\eta$, para cada material de electrodo de trabajo. Para el cálculo de estos valores se escogió un punto en el voltamperograma correspondiente a cada material, en donde tal punto representara a un comportamiento de estabilidad del proceso, es decir, donde ya no se observaran saltos en la lectura del potencióstato. Se leyó el potencial al cual corresponde dicho punto y es ese el valor de η que se mantiene constante. Para la plata, el sobrepotencial tomado como constante fué -0.6 V, para el cobre -0.50 V, para el aluminio -1.1 V, para el acero 10-18 es -0.35 V y para el grafito -0.65 V. Estos valores se tomaron constantes para la tabla 2 y 3 y son vs NHE.



de los planos de Tafel para cada pH y cada material de electrodo, se buscó el valor de $\ln j$ que correspondiera al sobrepotencial ya mencionado anteriormente. Así también, para cada valor de pH se obtuvo su $\ln H^+$ para obtener así, una serie de parejas de datos $\ln j$ vs $\ln H^+$ a un η constante y obtener por medio de una regresión lineal, la pendiente correspondiente, que es el valor de la relación $(\delta \ln j / \delta \ln H^+)_{\eta}$

La diferencia entre la tabla 2 y 3, radica en que para la tabla 2 se escogió un intervalo en el estado original de la corrida experimental de datos de E y de la j , dentro del cual estuviese el valor de E correspondiente al punto del cual se habló en el párrafo anterior. El intervalo abarcó 15 parejas de datos de E vs j , y después se procedió a hacer un nuevo plano de Tafel con ellos. De esta manera se obtuvo una nueva ecuación lineal que representaba el comportamiento de estos datos de la cual se valió para obtener las parejas de $\ln j$ vs $\ln H^+$, y llegar a los resultados que se muestran.

La tabla 4 representa los coeficientes de transferencia α que se obtienen experimentalmente de la ecuación de Tafel por medio de la relación $\alpha = 2.303 RT/nFb$. En esta tabla se muestra además el intervalo de sobrepotencial en el cual se trabajó y que es donde se observó el comportamiento lineal tal y como lo predijo Tafel, (consultar planos de Tafel respectivos).

ESTE TRABAJO NO DEBE SER REPRODUCIDO SIN EL CONSENTIMIENTO DEL AUTOR

En la tabla 5 se presentan las ecuaciones de Tafel experimentales para cada valor de pH y cada material de electrodo de trabajo. Con ésto se pretende facilitar la comprensión de la importancia que tiene contar con una ecuación así, debido a que basta recordar la relación $\log j_0 = a/b$ para determinar j_0 y comparar con tablas que puedan existir en la bibliografía reportada con base en las constantes de Tafel.

La tabla 6, muestra las velocidades de reducción respectivas para cada material de electrodo y también para cada pH de la solución electrolítica, para comparar de manera cuantitativa, cuál electrodo responde más para la reacción y cuál pH es el que auxiliaría para un mejor desempeño de la reducción del ión hidrógeno. Como ya se sabe, la velocidad de una reacción de electrodo se puede definir en términos del número de moles de especie electroactiva transformados por unidad de tiempo. como la cantidad de sustancia transformada en el electrodo es proporcional a la carga transferida, resulta que la velocidad de la reacción es proporcional a la corriente. Así se puede escribir:

$$\text{velocidad} = I/nF$$

de acuerdo a las leyes de Faraday. Pero como las reacciones de electrodo tienen lugar en la interfase metal - disolución, su velocidad depende del área de dicha interfase y, en consecuencia, se refiere a la unidad de superficie y se expresa en función de la densidad de corriente j . Si ahora se supone un proceso de reducción:



$$\text{entonces: } V_{red} = j_{ed}/nF = (A/cm^2) / (\text{mol } (A \text{ s/mol})) = l/cm^2 \text{ s}$$

Todas las tablas aquí presentadas muestran una división que corresponde a los experimentos realizados con un previo burbujeo de nitrógeno y sin él, de manera que pueda verse a simple vista, si es necesario introducirlo como variable indispensable o no, para los fines que se persiguen, pues podría ser que al no contar con nitrógeno en el laboratorio, se piense que llevarse a cabo este experimento es imposible.

TABLA I

VALORES EXPERIMENTALES DE j_0 Y SU COMPARACIÓN
CON LOS REPORTADOS EN LA BIBLIOGRAFÍA

MATERIAL DE ELECTRODO DE TRABAJO	j_0 EXPERIMENTAL A DIFERENTE CONCENTRACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO (A/cm ²)								j_0 REPORTADOS EN LA BIBLIOGRAFÍA					
	SIN PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO				CON PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO				REF A	REF B	REF C	REF D	REF E	
	pH 1.6	pH 1.8	pH 2.0	pH 2.2	pH 1.6	pH 1.8	pH 2.0	pH 2.2	A/CM2	A/CM2	A/CM2	A/CM2	A/CM2	
PLATA	2.65 E-7	4.37 E-7	1.80 E-7	1.78 E-7	2.44 E-7	8.85 E-8	7.52 E-8	1.40 E-7	1 E-6	4.64 E-6	3.98 E-7	2.51 E-6	1 E-8	
COBRE	1.50 E-6	8.75 E-7	7.38 E-7	1.21 E-6	1.32 E-6	4.04 E-7	3.26 E-7	5.08 E-7	3.16 E-7	1 E-6	3.98 E-8	5.01 E-7	5.01 E-8	1 E-7
ALUMINIO	7.35 E-8	8.31 E-7	8.17 E-7	2.81 E-7	1.08 E-9	8.6 E-8	6.52 E-8	3.41 E-8	1 E-8	3.16 E-7		6.3 E-9	6.3 E-11	
ACERO	1.20 E-5	3.42 E-4	5.27 E-6	1.31 E-5	7.8 E-6	1.03 E-5	7.91 E-6	9.60 E-6						
GRAFITO	5.49 E-5	1.21 E-4	1.06 E-4	1.31 E-4	4.22 E-5	2.07 E-5	2.51 E-5	2.54 E-5		1.38 E-6				

*Se desconoce a que concentración de ácido sulfúrico está reportada la información

** Se desconoce si los datos reportados son para solución ácida o alcalina

REF A: Bockris (2) pag. 1219 (en función del enlace M-H de adsorción de energía)

REF B: Jose M Costa (3) pag. 221 (con base a la relación de constantes de Tafel a 20 ° C)

REF C: Pletcher D. Walsh F. (6) pag. 44 (en función de la energía de enlace M-H)

REF D: Electrochimica Acta (7) pag. 1743

REF E: J. Chem. Educ. (1) pag. A-278

TABLA 2

ORDENES DE REACCIÓN EXPERIMENTALES $(\delta \ln j \cdot \delta \ln H^+)_\eta$ CON TENDENCIA SUAVIZADA (REGRESIÓN LINEAL)		
MATERIAL DE ELECTRODO	BURBUJEANDO NITRÓGENO $(\delta \ln j / \delta \ln H^+)_\eta$	SIN BURBUJEAR NITRÓGENO $(\delta \ln j \cdot \delta \ln H^+)_\eta$
PLATA	0.55	0.32
COBRE	0.83	0.89
ALUMINIO	0.65	0.7
ACERO 10-18	0.82	0.78
GRAFITO	0.58	0.46

TABLA 3

ORDENES DE REACCIÓN EXPERIMENTALES $(\delta \ln j \cdot \delta \ln H^+)_\eta$ A PARTIR DE PENDIENTE DE TAFEL		
MATERIAL DE ELECTRODO	BURBUJEANDO NITRÓGENO $(\delta \ln j \cdot \delta \ln H^+)_\eta$	SIN BURBUJEAR NITRÓGENO $(\delta \ln j \cdot \delta \ln H^+)_\eta$
PLATA	0.32	0.34
COBRE	0.87	0.9
ALUMINIO	0.6	0.74
ACERO 10-18	0.75	0.73
GRAFITO	0.57	0.45

TABLA 4

		COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA α EXPERIMENTALES MEDIANTE LA PENDIENTE DE TAFEL $\alpha = (2.303 \cdot RT/nFb)$							
MATERIAL DE ELECTRODO	INTERVALO DE SOBREPOTENCIAL vs ENH	BURBUJEANDO NITRÓGENO				SIN BURBUJEAR NITRÓGENO			
		pH SOLUCIÓN				pH SOLUCIÓN			
		1.6	1.8	2	2.2	1.6	1.8	2	2.2
PLATA	(-0.5 A -0.85)	0.36	0.39	0.36	0.39	0.33	0.2	0.32	0.35
COBRE	(-0.4 A -0.55)	0.34	0.35	0.36	0.33	0.31	0.29	0.31	0.25
ALUMINIO	(-0.8 A -1.20)	0.19	0.17	0.18	0.16	0.22	0.17	0.17	0.18
ACERO 10-18	(-0.25 A -0.45)	0.34	0.31	0.25	0.27	0.17	0.2	0.27	0.23
GRAFITO	(-0.45 A -0.80)	0.12	0.12	0.11	0.11	0.16	0.09	0.1	0.11

TABLA 5

ECUACIONES DE TAFEL EXPERIMENTALES ($\eta = a - b \log j_a$) PARA CADA MATERIAL DE ELECTRODO A DIFERENTES pH DE LA DISOLUCIÓN ELECTROLÍTICA									
MATERIAL DE ELECTRODO	SIN PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO pH DE ÁCIDO SULFÚRICO				CON PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO pH DE ÁCIDO SULFÚRICO				
	1.6	1.8	2	2.2	1.6	1.8	2	2.2	2.2
PLATA	$(-1.59+0.28 \log j)$	$(-1.38+0.23 \log j)$	$(-1.45+0.28 \log j)$	$(-1.96+0.32 \log j)$	$(-1.08+0.16 \log j)$	$(-1.06+0.14 \log j)$	$(-1.43+0.21 \log j)$	$(-1.10+0.16 \log j)$	$(-1.10+0.16 \log j)$
COBRE	$(-1.36+0.28 \log j)$	$(-1.45+0.23 \log j)$	$(-1.54+0.30 \log j)$	$(-1.57+0.32 \log j)$	$(-0.99+0.16 \log j)$	$(-1.06+0.16 \log j)$	$(-1.04+0.16 \log j)$	$(-1.08+0.16 \log j)$	$(-1.08+0.16 \log j)$
ALUMINIO	$(-1.89+0.25 \log j)$	$(-2.0+0.30 \log j)$	$(-2.16+0.32 \log j)$	$(-2.32+0.34 \log j)$	$(-1.84+0.32 \log j)$	$(-1.96+0.34 \log j)$	$(-2.12+0.32 \log j)$	$(-2.25+0.37 \log j)$	$(-2.25+0.37 \log j)$
ACERO 10-18	$(-1.15+0.21 \log j)$	$(-1.22+0.25 \log j)$	$(-1.45+0.34 \log j)$	$(-1.31+0.30 \log j)$	$(-0.90+0.18 \log j)$	$(-0.94+0.18 \log j)$	$(-1.17+0.22 \log j)$	$(-1.08+0.21 \log j)$	$(-1.08+0.21 \log j)$
GRAFITO	$(-1.63+0.39 \log j)$	$(-2.0+0.51 \log j)$	$(-2.03+0.51 \log j)$	$(-2.42+0.62 \log j)$	$(-2.14+0.48 \log j)$	$(-2.35+0.51 \log j)$	$(-2.62+0.57 \log j)$	$(-2.53+0.55 \log j)$	$(-2.53+0.55 \log j)$

TABLA 6

VELOCIDADES DE REDUCCIÓN PARA CADA MATERIAL DE ELECTRODO A DIFERENTE pH DE LA DISOLUCIÓN ELECTROLÍTICA								
$V_{red} = j_0 / nF \quad (F = 96500, n = 1) \text{ l/cm}^2 \text{ s}$								
MATERIAL DE ELECTRODO	SIN PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO				CON PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO			
	pH 1 6	pH 1 8	pH 2	pH 2 2	pH 1 6	pH 1 8	pH 2	pH 2 2
PLATA	2.74 E-12	4.52 E-12	1.86 E-12	1.84 E-12	2.52 E-12	9.17 E-13	7.79 E-13	1.45 E-12
COBRE	1.55 E-11	9.08 E-12	7.64 E-12	1.25 E-11	1.36 E-11	4.18 E-12	3.37 E-12	5.26 E-12
ALUMINIO	7.61 E-13	8.61 E-12	8.46 E-12	2.91 E-12	1.11 E-14	8.91 E-13	6.75 E-13	3.53 E-13
ACERO 10 - 18	1.24 E-10	3.54 E-9	5.46 E-11	1.35 E-10	8.08 E-11	1.06 E-10	8.19 E-11	9.94 E-11
GRAFITO	5.68 E-10	1.25 E-9	1.09 E-9	1.35 E-9	4.37 E-10	2.14 E-10	2.60 E-10	2.63 E-10

GRÁFICO 1

VOLTAMPEROGRAMA PARA PLATA A pH 1.6,1.8,2.0 Y 2.2 SIN PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO

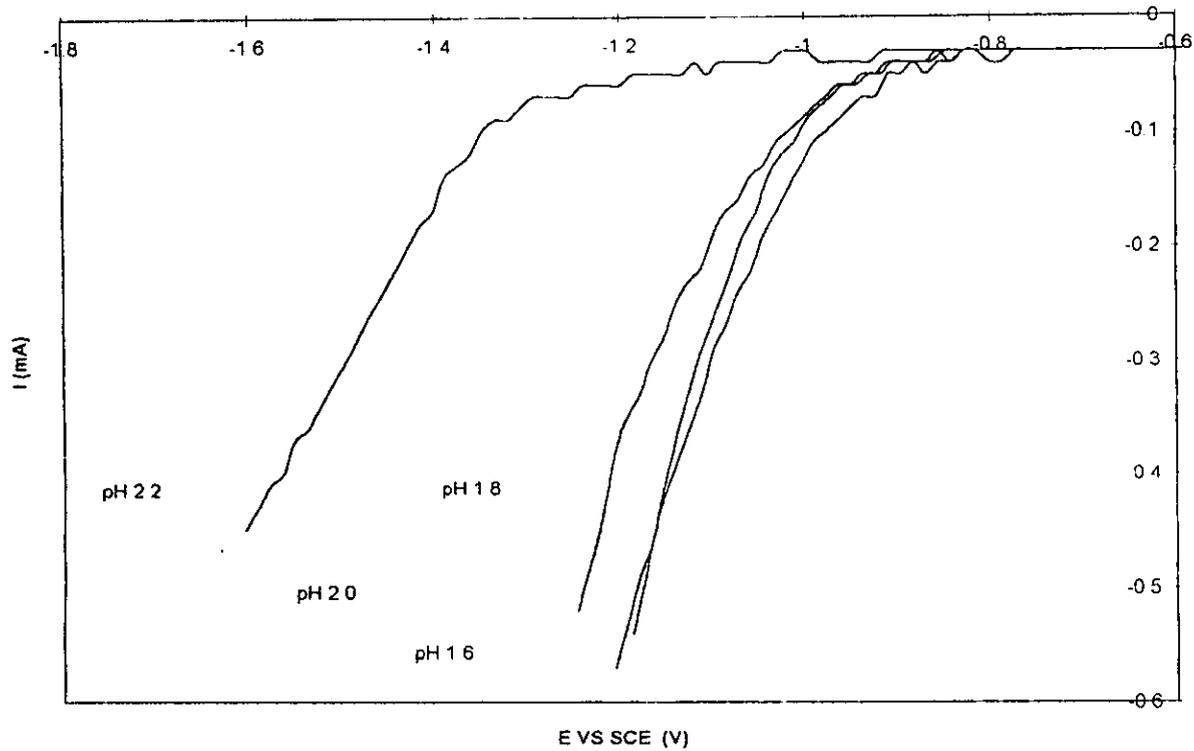


GRÁFICO 2

PLANO DE TAFEL PARA PLATA A pH 1.6, 1.8, 2.0 Y 2.2 SIN PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO

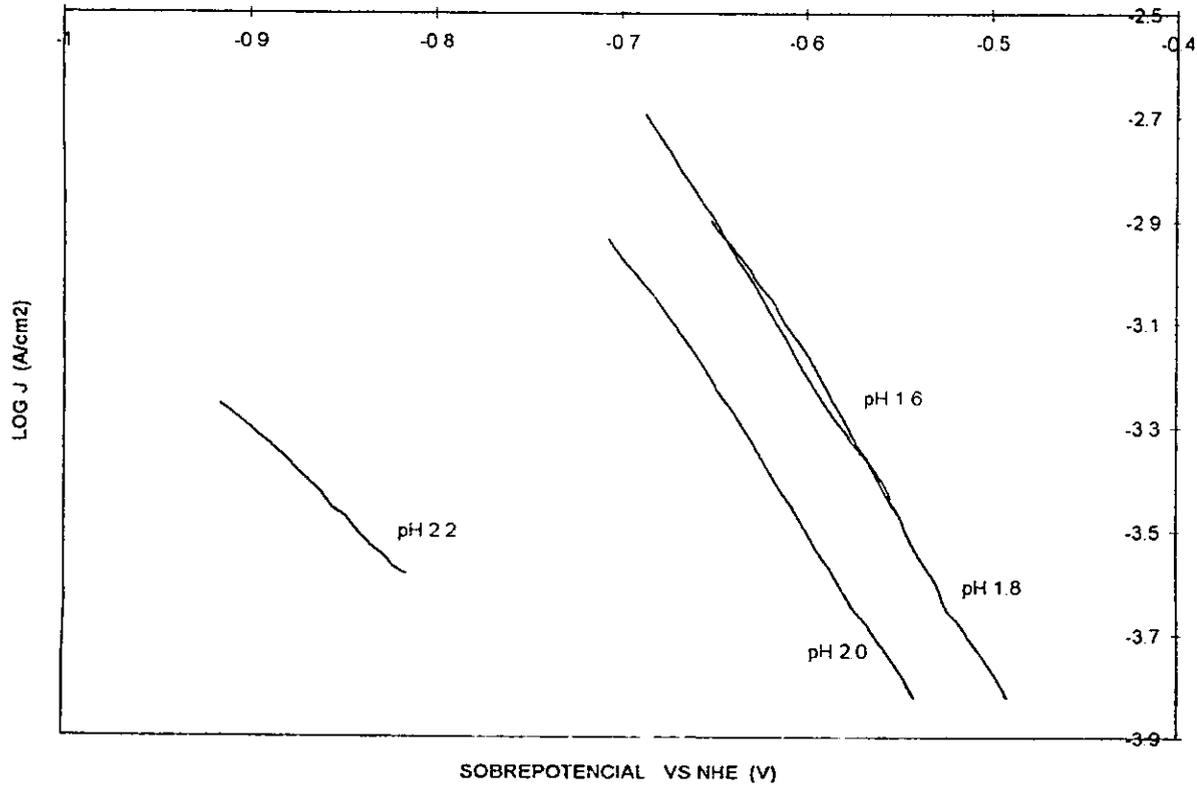


GRÁFICO 3

VOLTAMPEROGRAMA PARA PLATA CON PREVIÓ BURBUJEO DE NITRÓGENO A
pH 1.6, 1.8, 2.0 Y 2.2

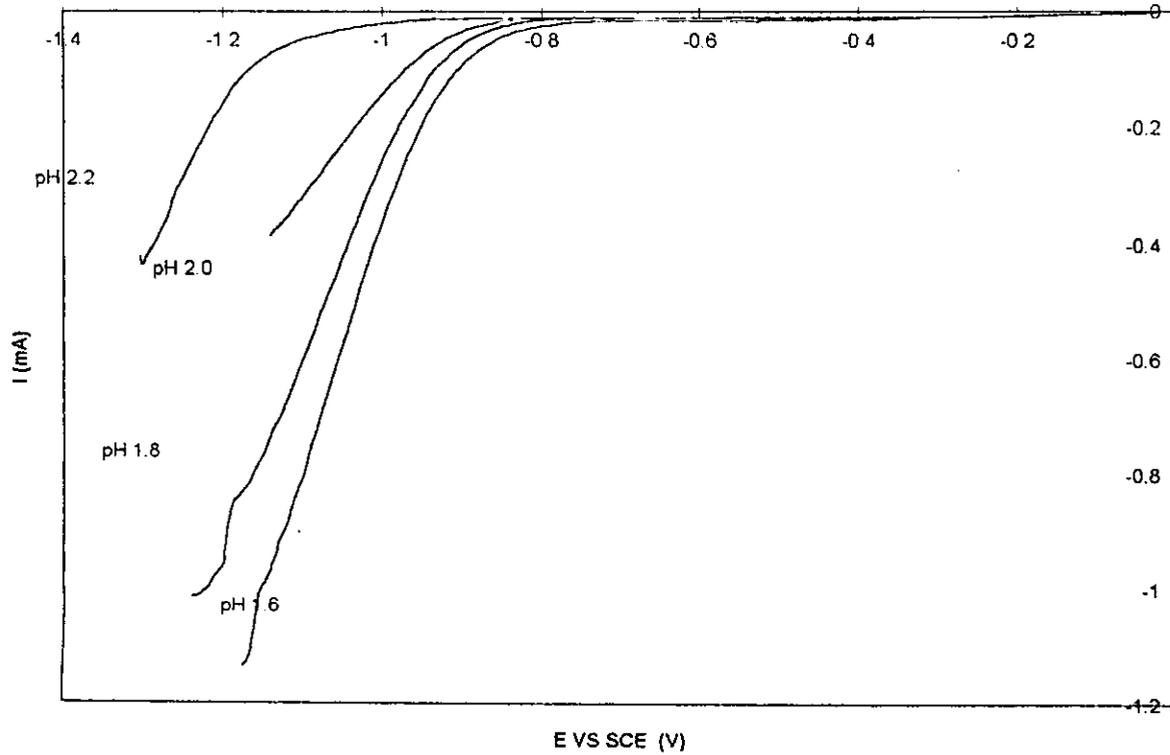


GRÁFICO 4

PLANO DE TAFEL PARA PLATA CON PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO A
pH 1.6, 1.8, 2.0 Y 2.2

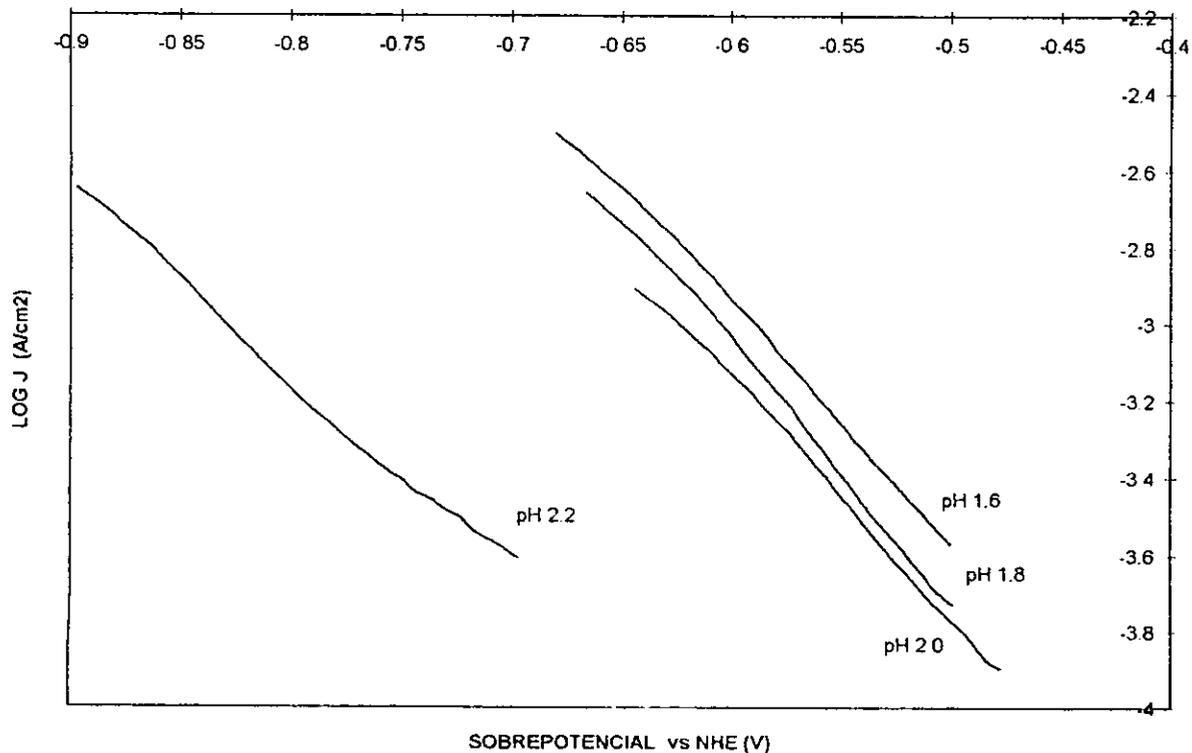


GRÁFICO 5

VOLTAMPEROGRAMA PARA COBRE A pH 1.6, 1.8, 2.0 Y 2.2 SIN PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO

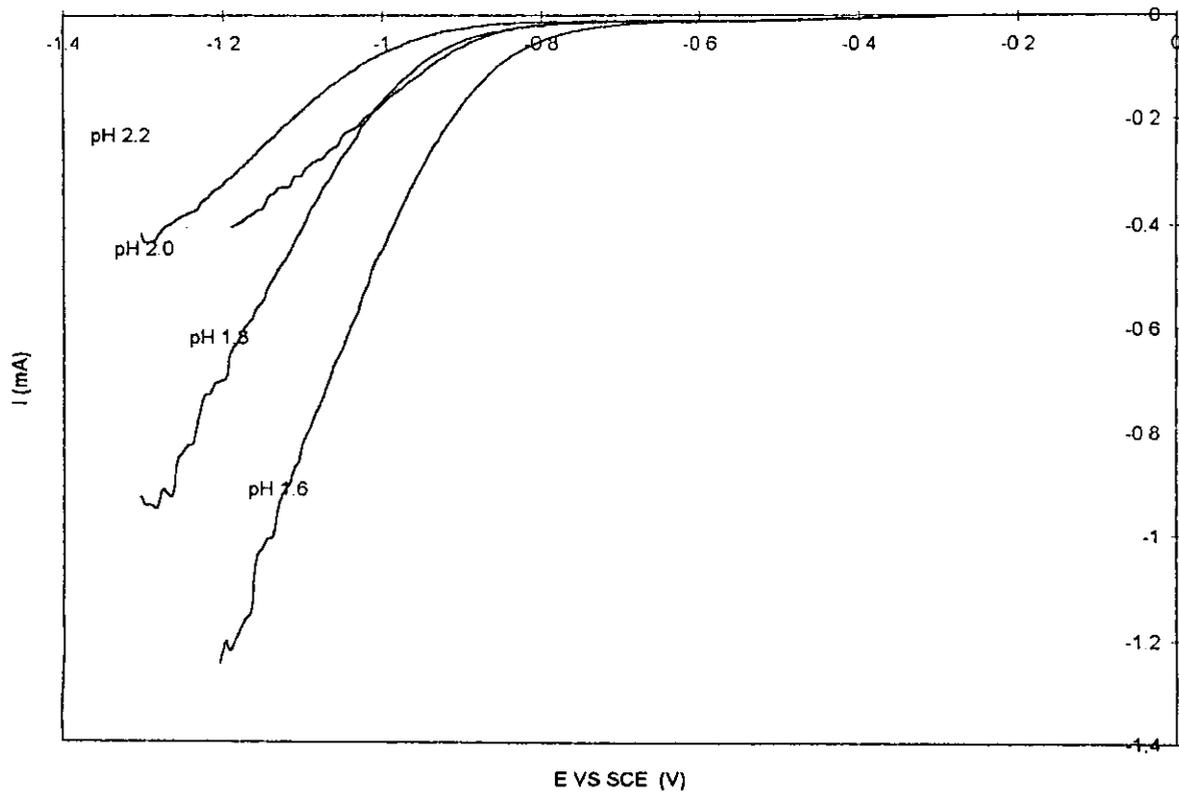


GRÁFICO 6

PLANO DE TAFEL PARA COBRE A pH 1.6, 1.8, 2.0 Y 2.2 SIN PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO

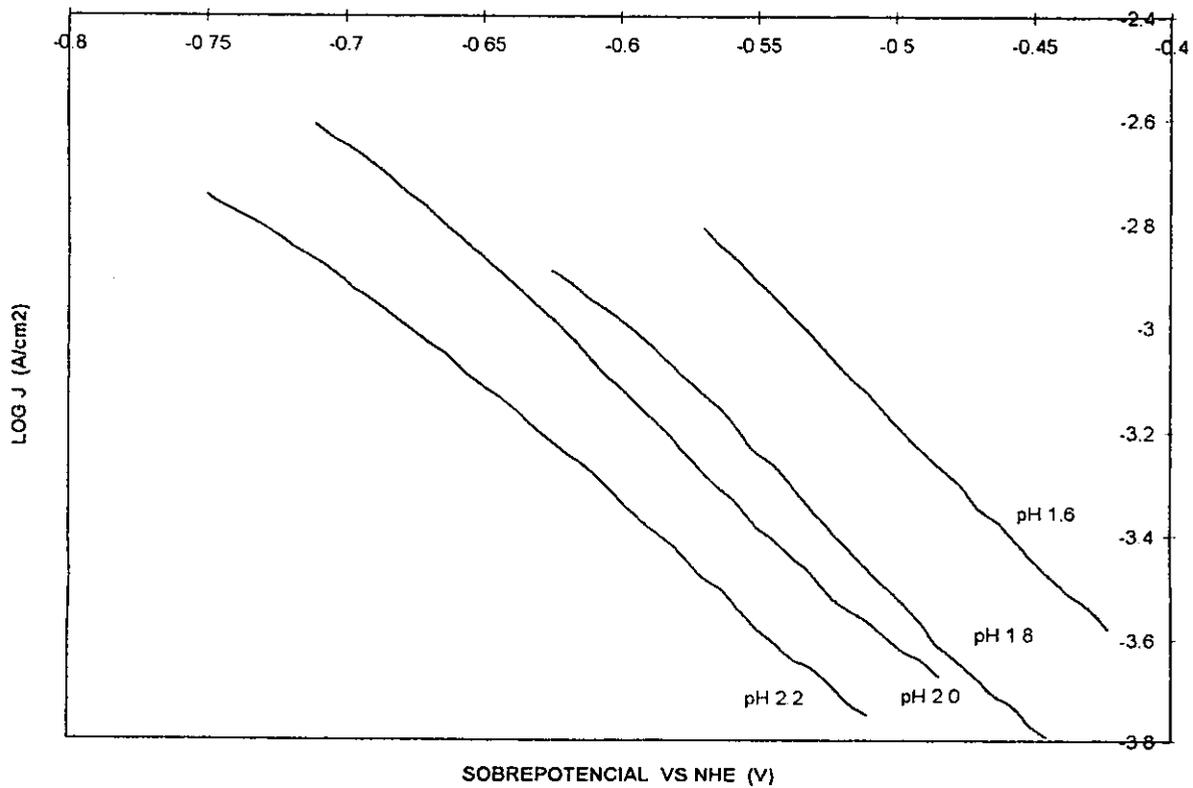


GRÁFICO 7

VOLTAMPEROGRAMA PARA COBRE CON PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO A pH
1.6, 1.8, 2.0 Y 2.2

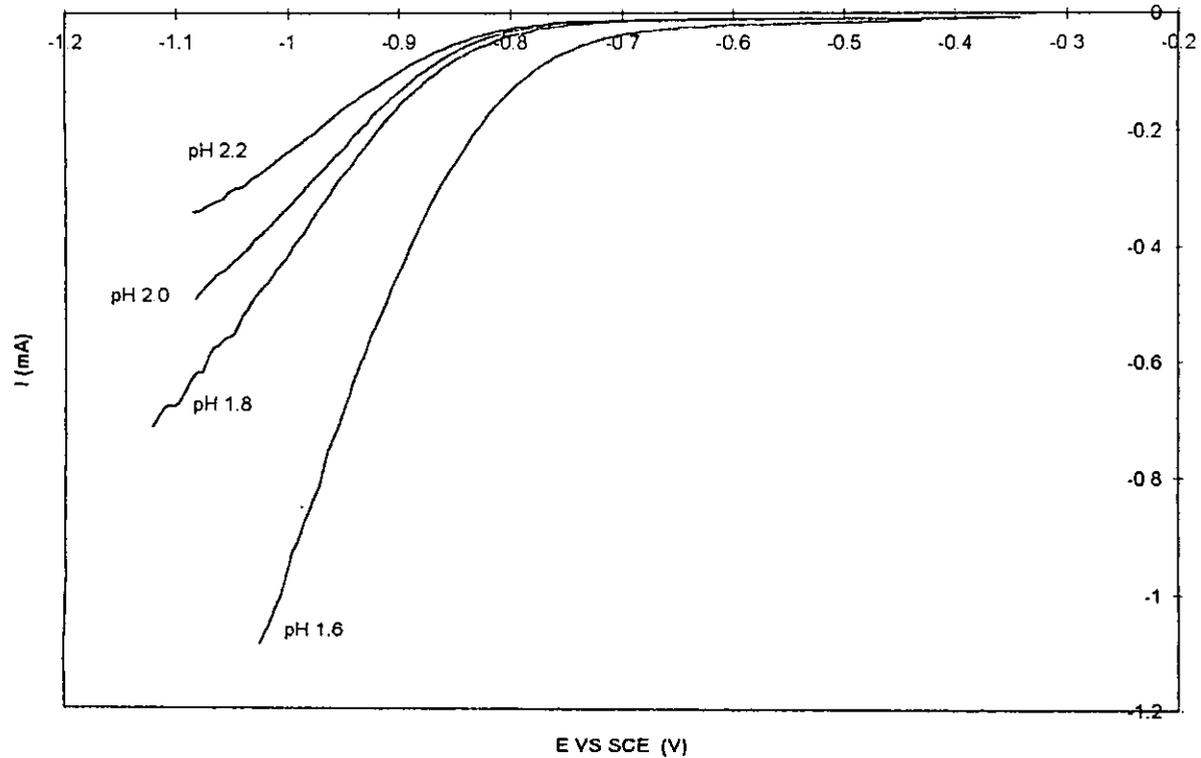


GRÁFICO 8

PLANO DE TAFEL PARA COBRE CON PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO A
pH 1.6, 1.8, 2.0 Y 2.2

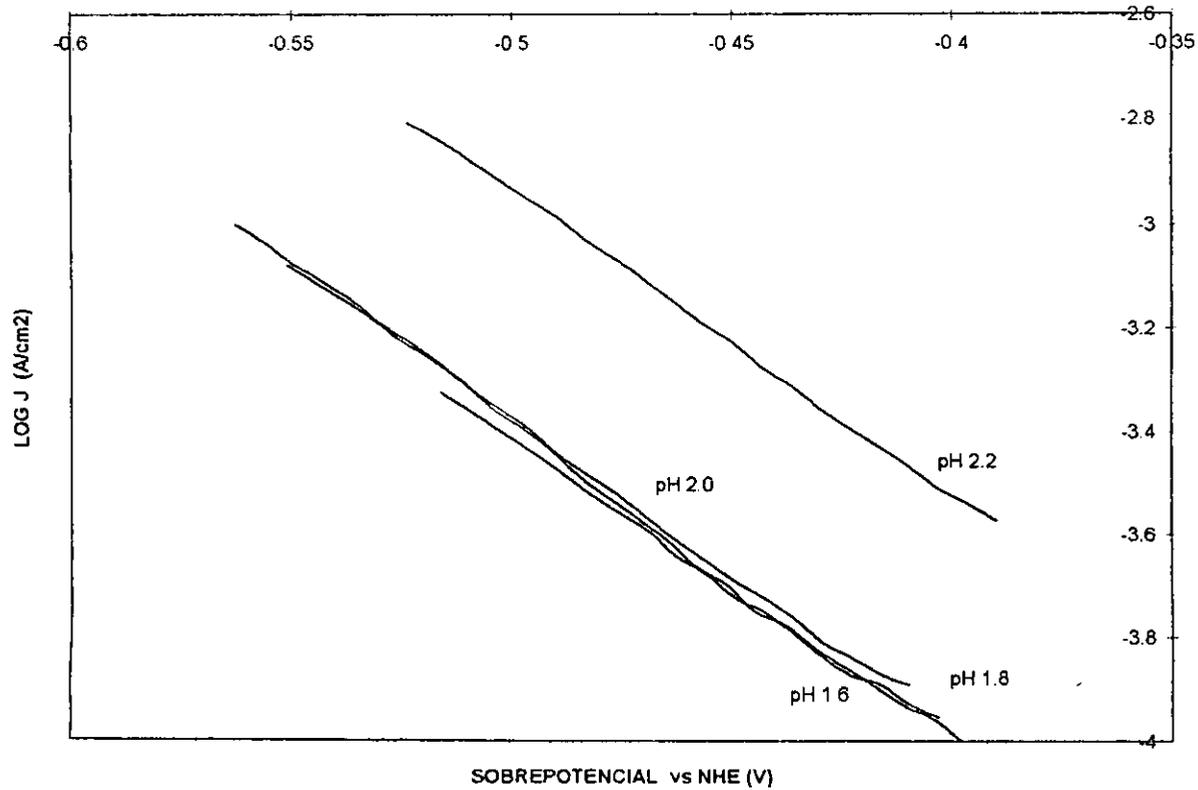


GRÁFICO 9

VOLTAMPEROGRAMA PARA ALUMINIO A pH 1.6, 1.8, 2.0 Y 2.2 SIN PREVIO BURBUJEADO DE NITRÓGENO

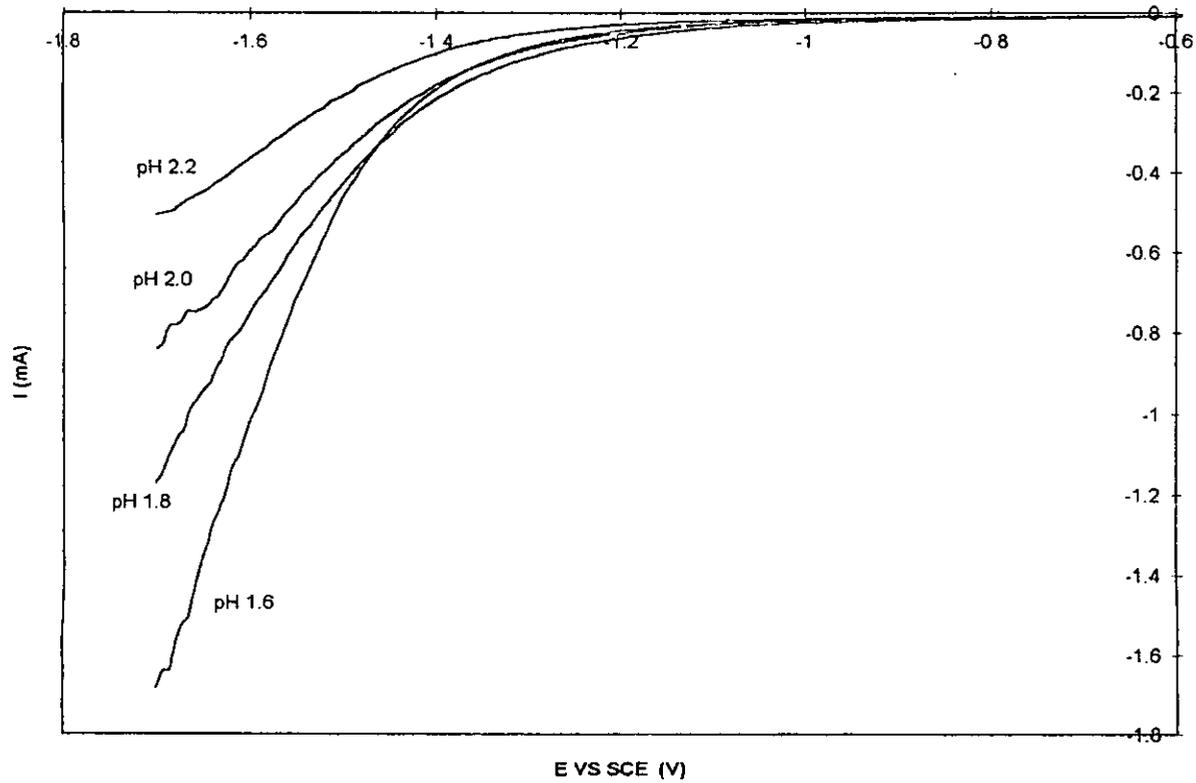


GRÁFICO 10

PLANO DE TAFEL PARA ALUMINIO A pH 1.6, 1.8, 2.0 Y 2.2 SIN PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO

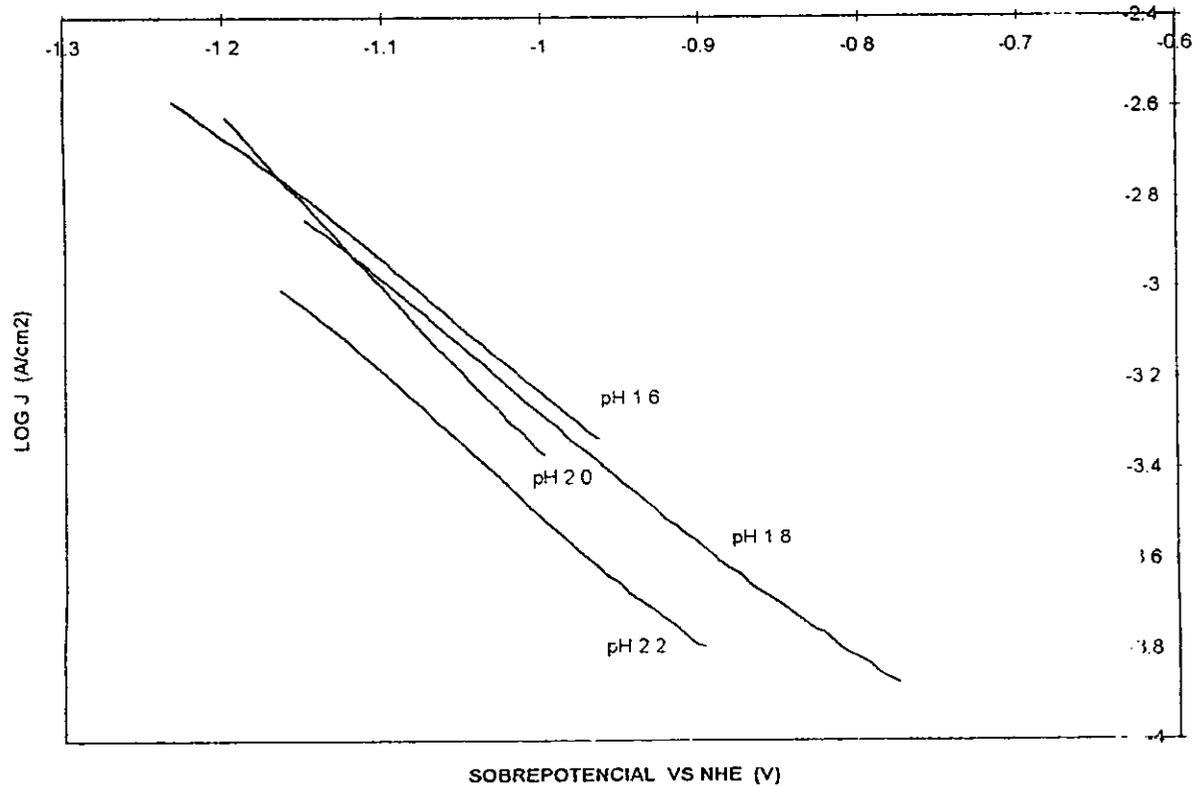


GRÁFICO 11

VOLTAMPEROGRAMA PARA ALUMINIO CON PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO A pH 1.6, 1.8, 2.0 Y 2.2

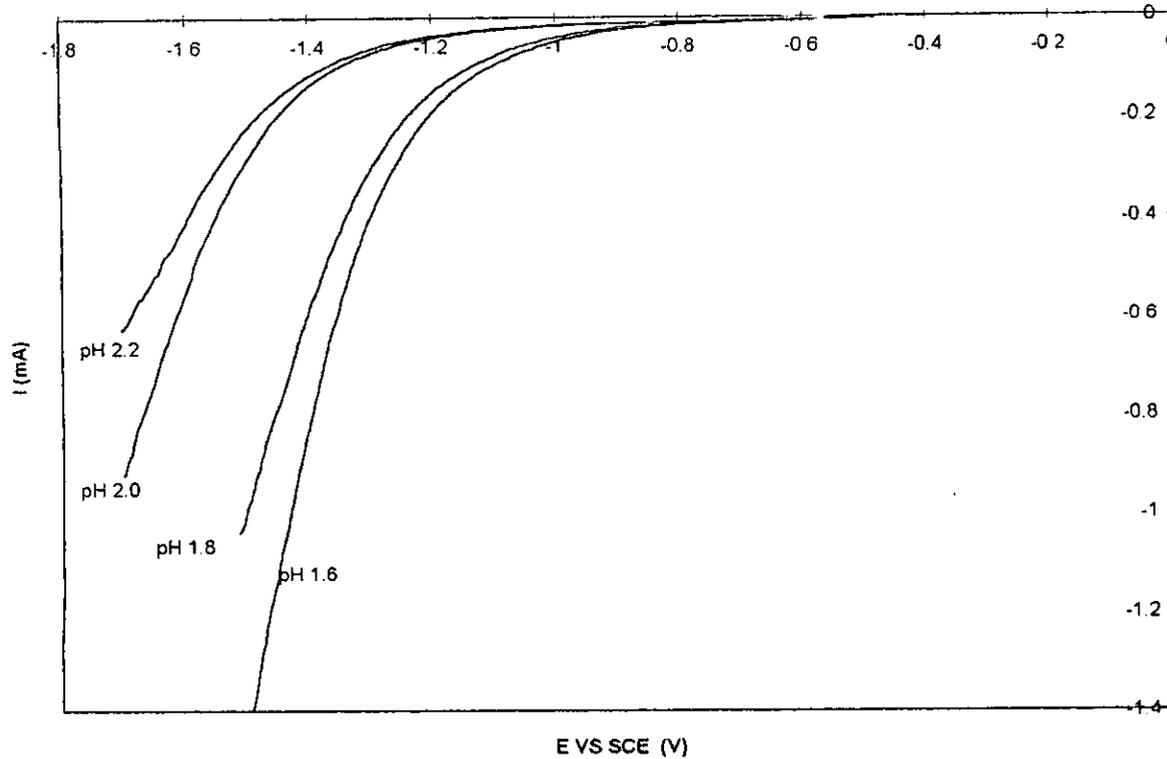


GRÁFICO 12

PLANO DE TAFEL PARA ALUMINIO CON PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO A pH
1.6, 1.8, 2.0 Y 2.2

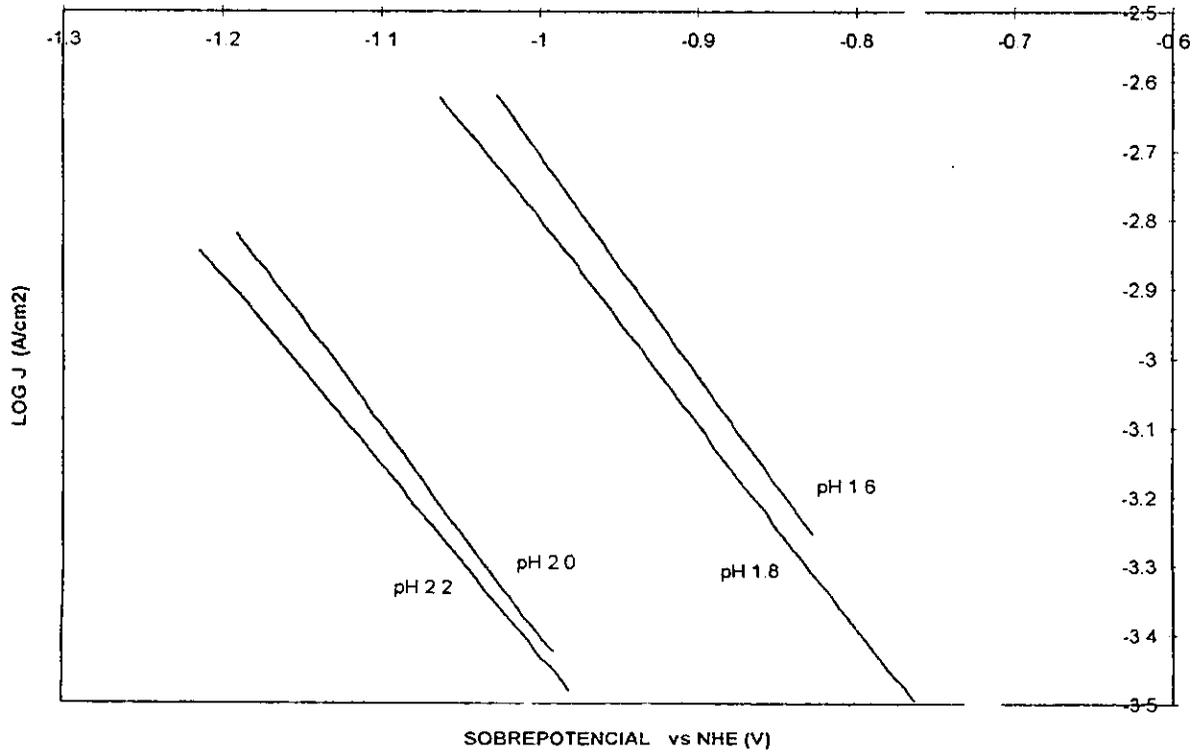


GRÁFICO 13

VOLTAMOGRAMA PARA ACERO A pH 1.6, 1.8, 2.0 Y 2.2 SIN PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO

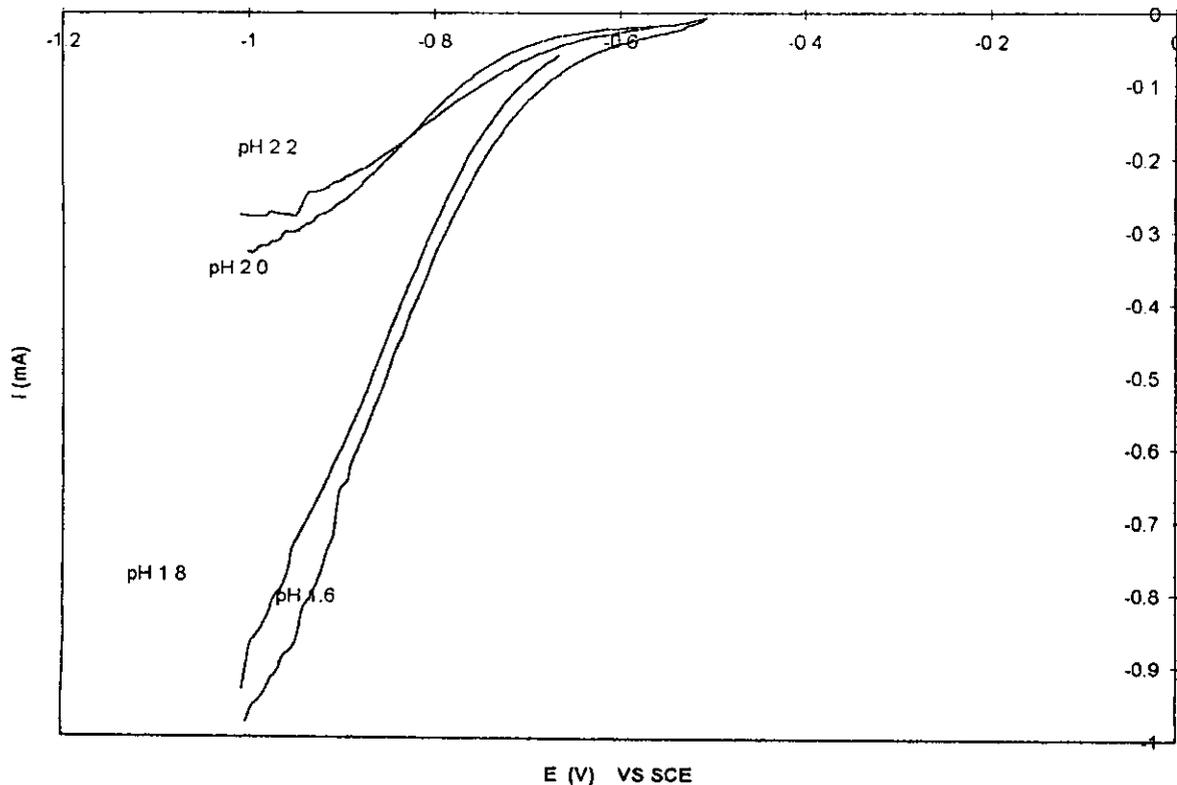


GRÁFICO 14

PLANO DE TAFEL PARA ACERO A pH 1.6, 1.8, 2.0 Y 2.2 SIN PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO

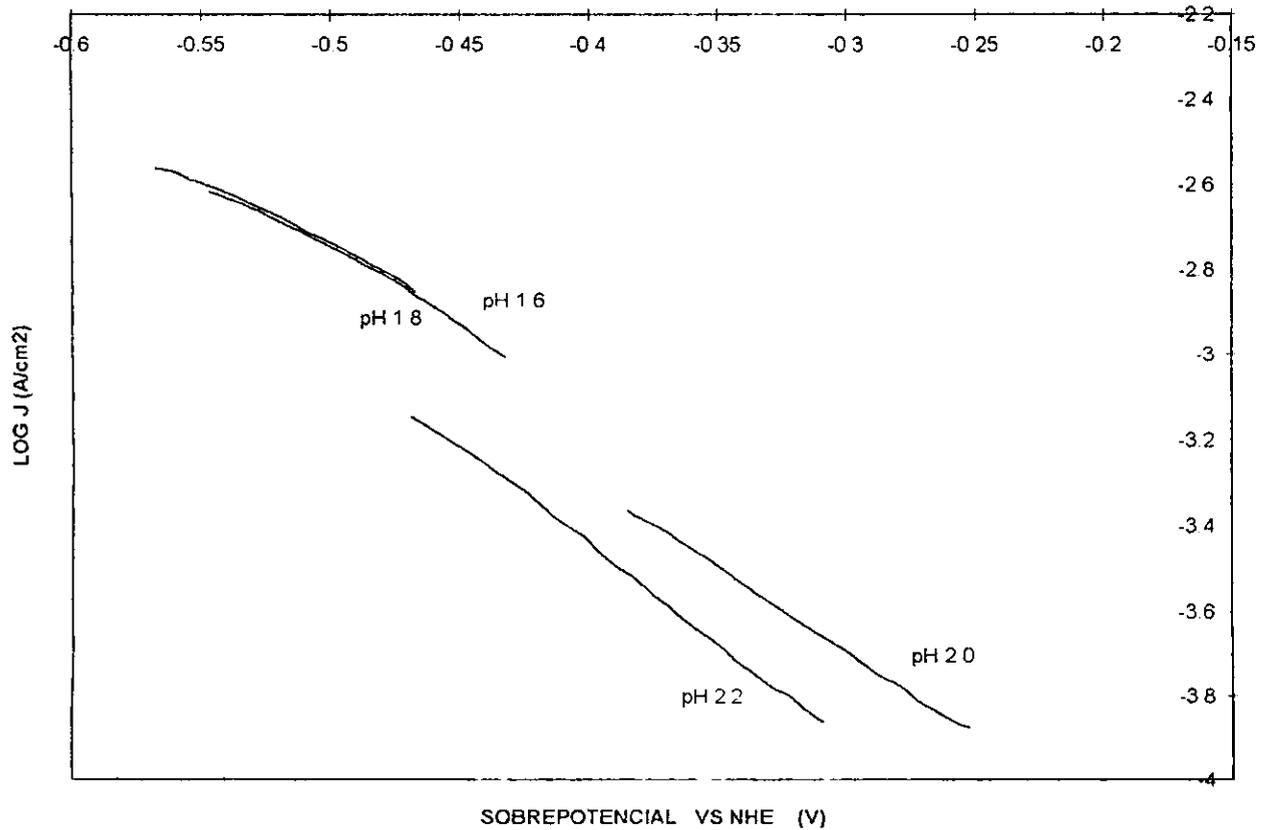


GRÁFICO 15

VOLTAMPEROGRAMA PARA ACERO CON PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO A pH 1.6, 1.8, 2.0 Y 2.2

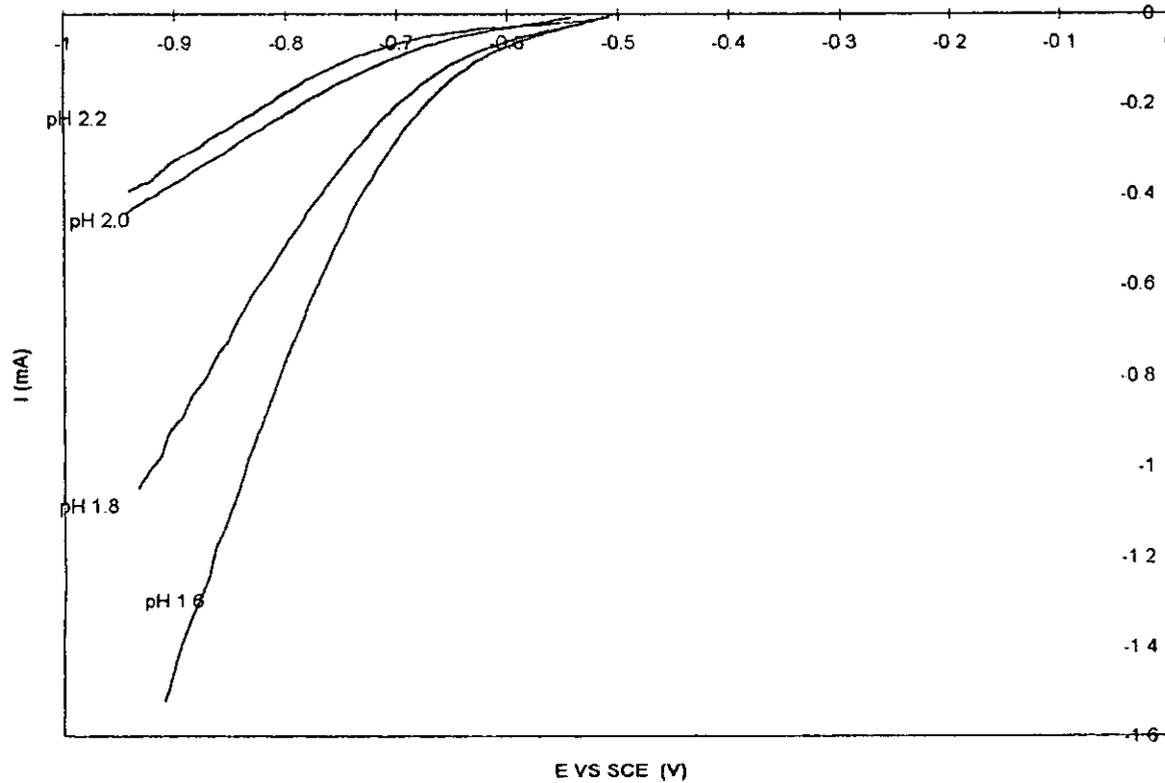


GRÁFICO 16

PLANO DE TAFEL PARA ACERO CON PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO PARA pH
1.6, 1.8, 2.0 Y 2.2

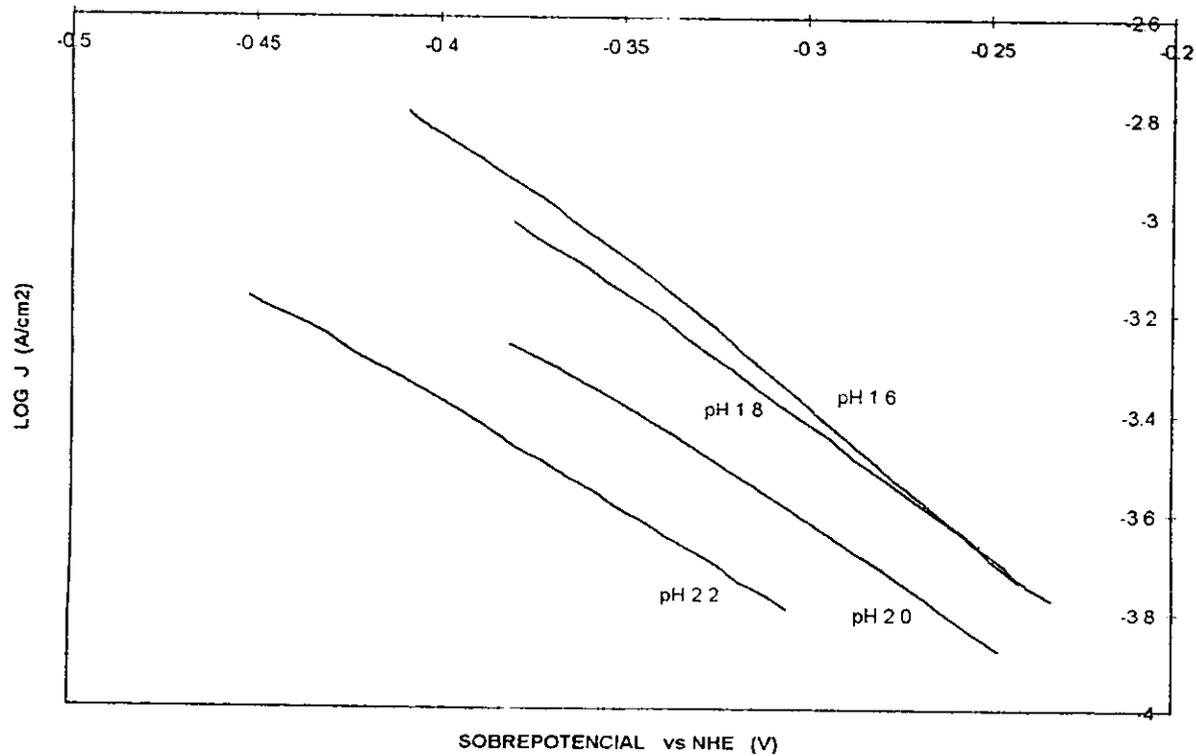


GRÁFICO 17

VOLTAMPEROGRAMA PARA GRAFITO A pH 1.6, 1.8, 2.0 Y 2.2 SIN PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO

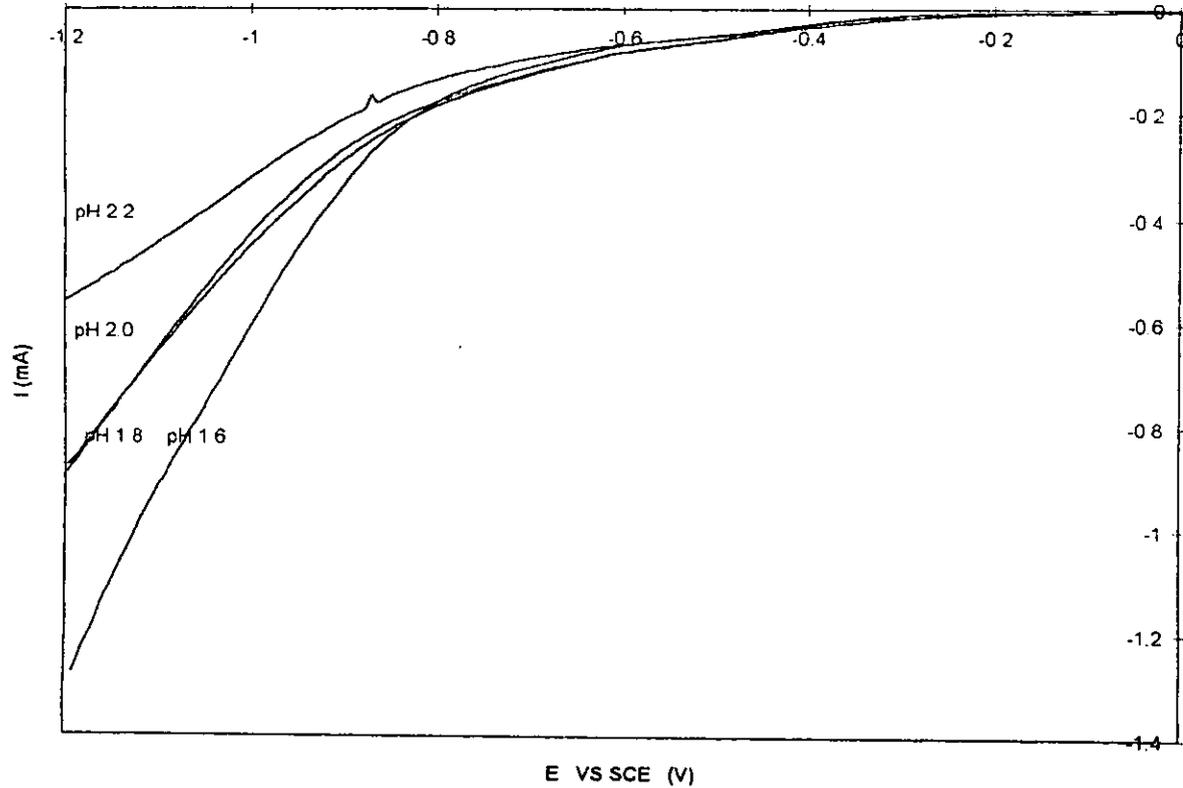


GRÁFICO 18

PLANO DE TAFEL PARA GRAFITO A pH 1.6, 1.8, 2.0 Y 2.2 SIN PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO

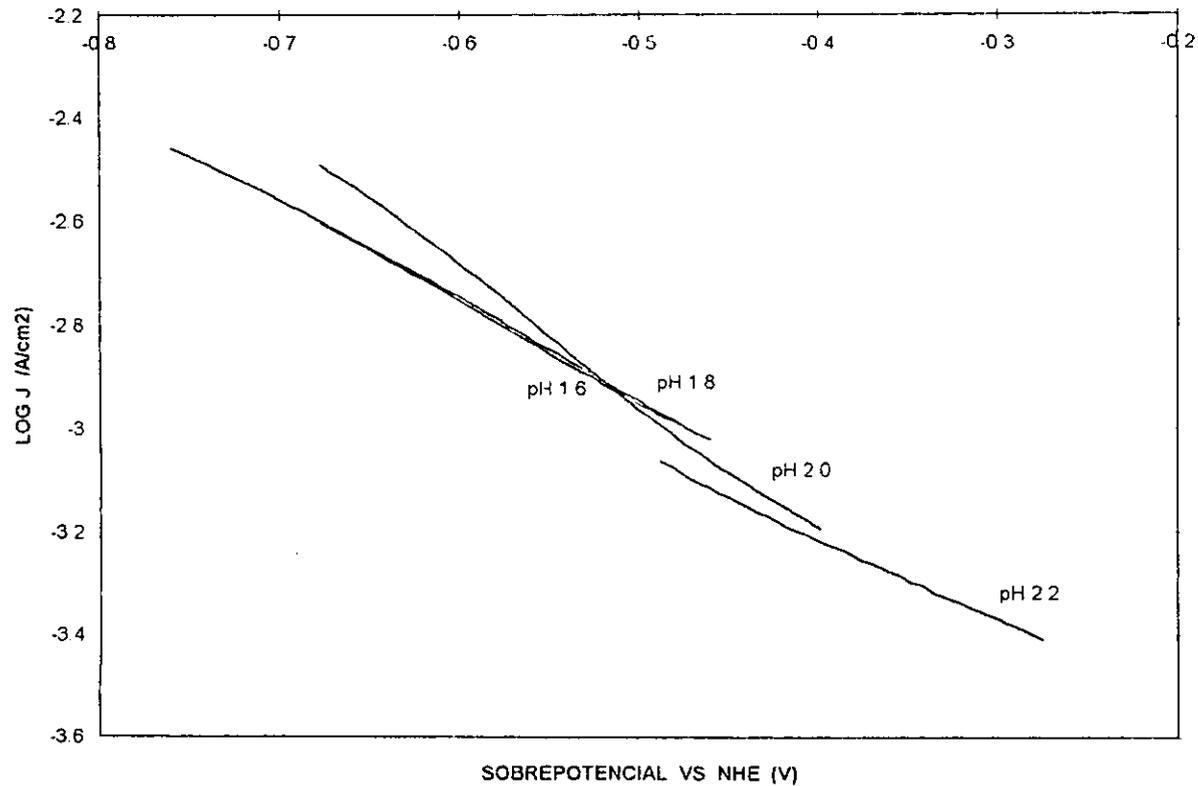


GRÁFICO 19

VOLTAMPEROGRAMA PARA GRAFITO A pH 1.6, 1.8, 2.0 Y 2.2 SIN PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO

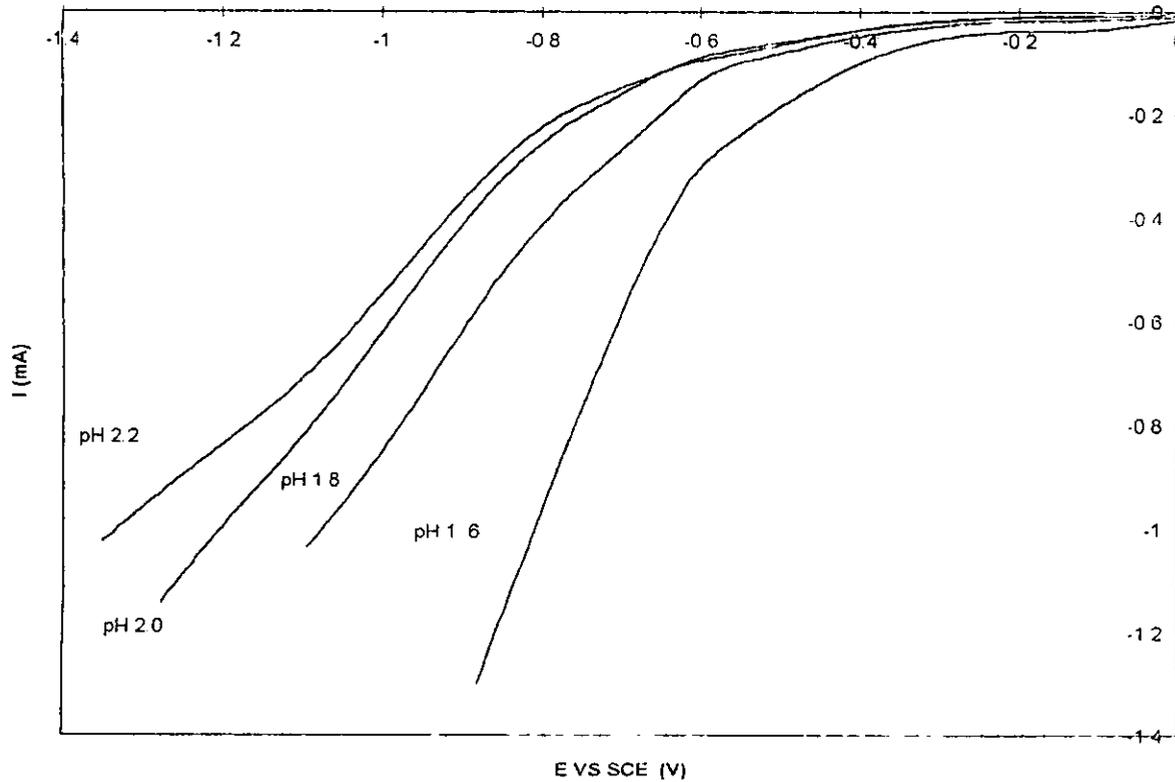


GRÁFICO 20

PLANO DE TAFEL PARA GRAFITO A pH 1.6, 1.8, 2.0 Y 2.2 SIN PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO

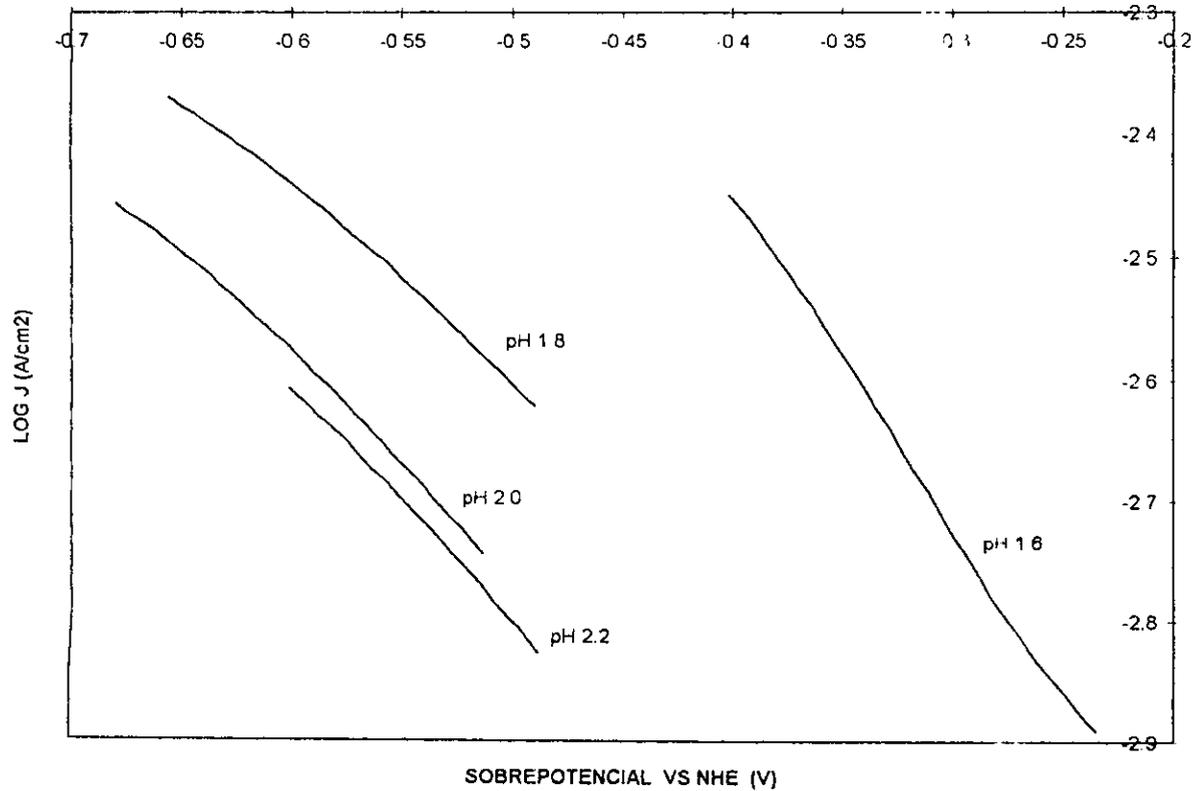


GRÁFICO 21

VOLTAMPEROGRAMA PARA GRAFITO CON PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO A pH
1.6,1.8,2.0 Y 2.2

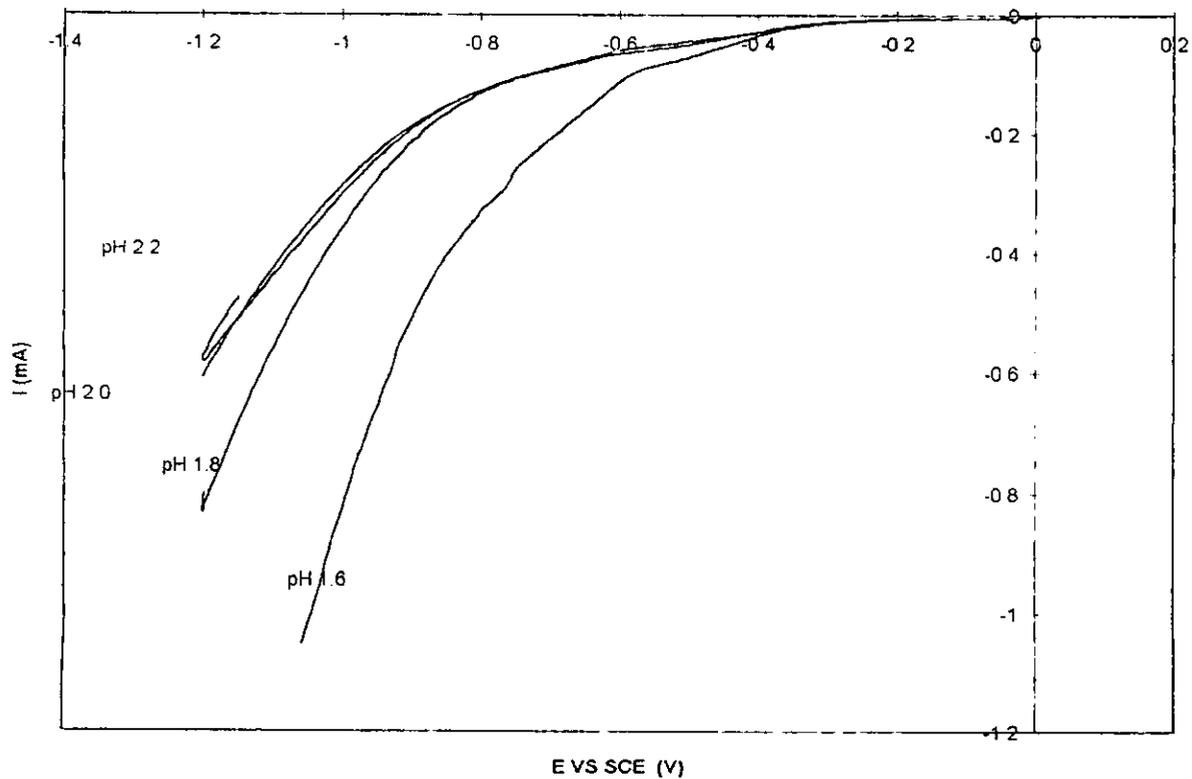
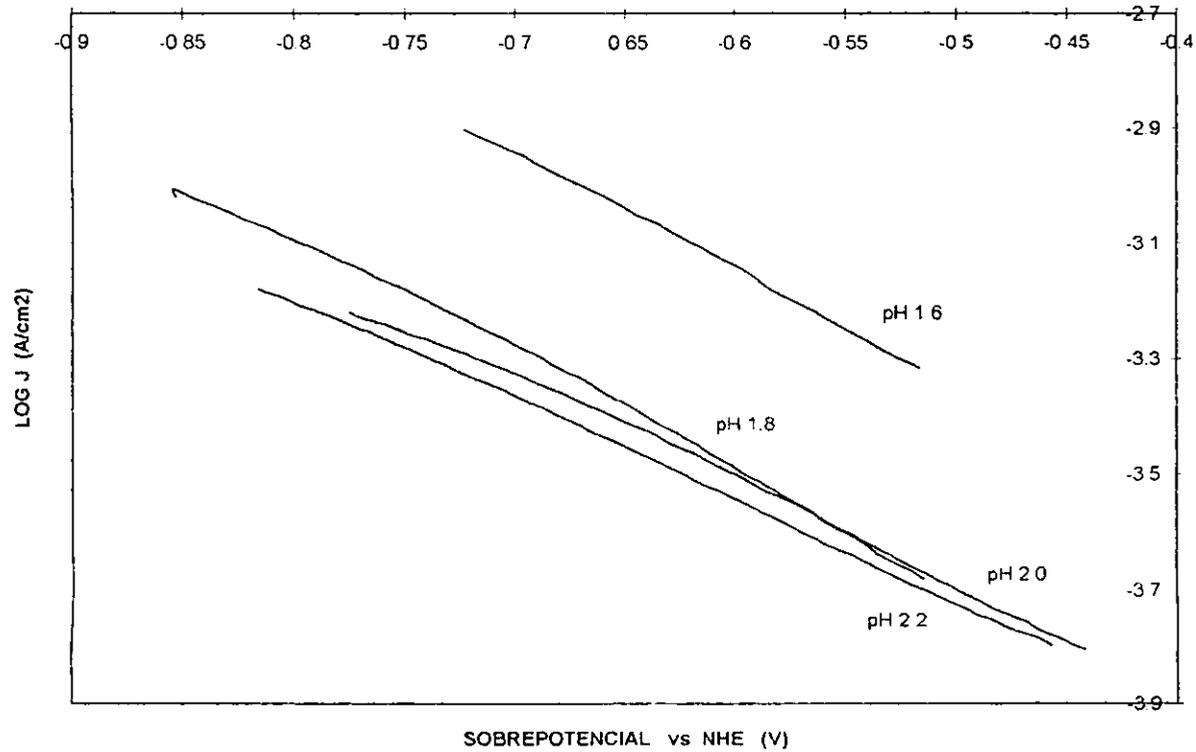


GRÁFICO 22

PLANO DE TAFEL PARA GRAFITO CON PREVIO BURBUJEÓ DE NITRÓGENO A pH 1.6,1.8,2.0
Y 2.2



DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Al observar la tabla I de resultados, salta a la vista que el grafito y el acero 10-18 destacan como los mejores materiales para catalizar el desprendimiento de hidrógeno con base en su respectivo valor de j_0 que es más grande que el del aluminio, cobre y plata. Es importante destacar que aunque en esta tabla no hay referencia para el acero 10-18 y el grafito que se utilizaron como materiales de electrodo, puede resultar suficiente observar lo siguiente: Los valores de j_0 para el grafito para cada pH son aproximadamente del mismo orden, aunque no muestran un incremento o decremento ordenado, lo mismo sucede para el acero 10-18. No obstante pueden tomarse como válidos debido a que los demás materiales con los que se experimentó muestran esto último, excepto el aluminio y porque para estos materiales si hay datos experimentales de la bibliografía como los que se presentan en la tabla, que muestran un valor muy cercano en orden respectivamente y que nos indican por esto, que la técnica experimental es bastante aceptable, por lo tanto, cualquier material de electrodo con que se experimente y que tenga las mismas características físicas, dará resultados aceptables. La anomalía que se observa en el decremento o incremento desordenado de los valores de j_0 conforme aumenta el pH de la disolución electrolítica puede atribuirse a errores técnicos como puede ser, nuestra limitación para impedir que nuestro electrodo de trabajo vibre al momento que se alcanza el máximo sobrepotencial aplicado, debido tal vez a la gran cantidad de iones H^+ que llegan a adherirse a la superficie del electrodo y se aglomeran y golpean con fuerza a las moléculas de hidrógeno ya formadas y que aún están ligadas de alguna forma al electrodo haciendo que se desprendan bruscamente y provocando que el electrodo se mueva. Al suceder esto, la señal que se recibe en el voltamperograma corresponde a un salto similar a los que se ven en los electrocardiogramas, y repercute inevitablemente en el tratamiento de los datos experimentales al hacer nuestro análisis lineal, además de que a un pH menor, existe mas cantidad de iones H^+ en solución y que motivará una mayor vibración del electrodo de trabajo. En cuanto al previo burbujeo de nitrógeno se refiere, se muestra claramente que el grafito se comporta como el mejor electrocatalizador para la reacción y el aluminio como uno de los peores con base a su j_0 .

La tabla 2 y 3 como son muy similares en su procedimiento de elaboración, muestran cierta similitud en sus valores de orden de reacción para cada material. Con ésto nos auxiliamos para saber que mecanismo rige nuestra reacción para cada material como catalizador, por ejemplo: el cobre presentó un orden de reacción aproximadamente de 1.0 lo cual significa que sigue un mecanismo de DE o 1-3, donde la adsorción de protones es la etapa determinante. El acero 10 - 18 de igual forma presentó el mecanismo DE o 1-3 con adsorción determinante. Un comportamiento semejante se observa sin el previo burbujeo de nitrógeno. Para los demás materiales no es posible determinar un mecanismo debido a que su valor de orden de reacción está más cerca de 0.5 que de 1.0

La tabla 4 muestra los coeficientes de transferencia α experimentales obtenidos con la ecuación lineal de regresión de donde se despejó α para obtener $\alpha = 2.303 RT/nFb$ y los valores obtenidos burbujeando nitrógeno y sin él. Se observa que todos caen dentro del intervalo 0.3 - 0.7. En esta tabla se muestra también el intervalo de sobrepotencial en que se llevó a cabo el experimento para cada material y a partir de éste, puede determinarse que el acero, cobre y grafito muestran un potencial negativo menor, que significa que la reacción de desprendimiento de hidrógeno se inicia más rápidamente en ellos, por lo que son menos polarizables. Ésto último puede corroborarse al observar los voltamperogramas correspondientes. Además, α nos indica que para materiales como la plata, cobre, y acero 10 - 18, el mecanismo que gobierna en gran parte nuestra reacción es la que lleva implícita una adsorción del ión en la superficie del electrodo a baja velocidad así como una desorción electródica 1 - 3. La tabla 5 de las ecuaciones de Tafel experimentales y la 6 de las velocidades de reducción para cada material utilizado, es solo una forma mas de ratificar que nuestro experimento fue llevado a cabo de manera exitosa y apegada a la teoría y a otros trabajos experimentales, ya que las ecuaciones de Tafel nos sirven para obtener los valores de las constantes de Tafel a y b , y de esta manera compararlas con las reportadas en la bibliografía.

En tanto, la tabla 6 muestra las velocidades de reducción de todos los materiales y lógicamente se observa que los mejores materiales para catalizar la reacción que nos ocupa son el grafito y el acero 10-18, lo cual coincide con lo tratado anteriormente a lo largo de todo este trabajo. Ahora bien, al observar los voltamperogramas correspondientes a la plata con previo

burbujeo de nitrógeno y sin él, nos damos cuenta de que el desprendimiento de hidrógeno ocurre en un potencial aproximadamente de -0.9 V vs SCE para los pH de 1.6, 1.8, 2.0; para el pH 2.2 se observa un comportamiento diferente debido tal vez a que es ya una concentración menor de iones H^+ y necesita una mayor cantidad de potencial para que ocurra la reacción. Este comportamiento se ve claramente en los planos de Tafel respectivos.

Para el cobre puede notarse que sus voltamperogramas no difieren al involucrar la variable del burbujeo de nitrógeno, y el desprendimiento de hidrógeno ocurre aproximadamente a los $0.85\text{ V (catódicos) vs SCE}$. En los voltamperogramas del aluminio es más claro el comportamiento creciente de potencial necesario para que ocurra la reacción, esto puede atribuirse a que el aluminio es un material que es más fácil de limpiar que el cobre y la plata. El potencial al que ocurre el desprendimiento de hidrógeno es aproximadamente de -1.4 V sin previo burbujeo de nitrógeno y -1.1 a -1.4 V vs SCE con previo burbujeo de nitrógeno. El comportamiento del acero 10-18 como catalizador de la reacción burbujeando nitrógeno y sin burbujear, es muy parecido al aluminio, como puede observarse en sus voltamperogramas, ya que a un pH de 1.6 y 1.8 se comportan idénticamente y a un pH de 2.0 y 2.2 muestran una pendiente menos pronunciada, indicando con esto, que necesita más potencial para producirse la reacción. Finalmente el grafito demuestra ser uno de nuestros mejores catalizadores para la reacción, ya que el desprendimiento de hidrógeno ocurre aproximadamente a los -0.8 V vs SCE y además se comporta al igual que el aluminio, como un excelente material para observar como aumenta gradualmente la demanda de potencial a aplicar a medida que el pH de nuestra disolución también aumenta, para llevar a cabo la reacción.

Una manera fácil de observar el comportamiento del material de electrodo para catalizar la reacción al aumentar el pH, es analizando sus respectivos planos de Tafel y la tabla de velocidades de reducción, en donde la mayoría de las veces se ve que a mayor pH, la capacidad del material para catalizar la reacción, disminuye.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

En la tabla A se muestran los resultados experimentales de todos los parámetros que se explicaron en el texto, como son: j_0 , α , $(\delta \ln j / \delta \ln H^+)_n$, y que nos ayudarán a proponer el mecanismo más probable que rige la reacción de desprendimiento de hidrógeno para cada material de electrodo que utilizamos.

La tabla B muestra los mecanismos que sugiere la bibliografía con base a los parámetros mencionados en los capítulos anteriores. La segunda columna que se refiere a j_0 , indica que el mecanismo para todos nuestros materiales de electrodo es el de adsorción seguida de una desorción química (1-2), donde la etapa determinante es la adsorción. Este mecanismo es sugerido porque el valor de j_0 no es tan bajo como el que se reporta en la bibliografía para el mercurio (10^{-14}) o para el plomo, sino que su valor de j_0 es intermedio, por lo que tenderá a recubrimientos bajos con posibilidad de que dos átomos adsorbidos sobre la superficie reaccionen entre sí, puesto que para lograrse una desorción electródica debe haber un alto recubrimiento para que la posibilidad de que choque un ión proveniente del exterior del electrodo con un átomo adsorbido sea grande.

La tercera columna indica que los mecanismos probables con base a α pueden ser el 1-2 ó el 1-3, donde ambos tienen como etapa determinante la adsorción, debido a que estos dos mecanismos presentan un valor de $\alpha = 0.5$, valor al que se aproximan varios de nuestros resultados experimentales.

La cuarta columna referente a los ordenes de reacción, indica un mecanismo 1-3 para el cobre, acero 10-18 y el aluminio, puesto que su valor experimental de orden de reacción se aproxima a 1.0; a los demás materiales no es posible determinar un mecanismo mediante este parámetro.

Tabla A.- valores experimentales de los parámetros trabajados

CON PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO			
ELECTRODO	j_0 A/cm ²	α	$(\delta \ln j / \delta \ln \eta^+)_\eta$
Plata	1.36 E-7	0.39	0.55
Cobre	6.39E-7	0.36	0.83
Aluminio	4.65E-8	0.19	0.65
Acero 10-18	8.9E-6	0.34	0.82
Grafito	2.83E-5	0.12	0.58
SIN PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO			
ELECTRODO	j_0 A/cm ²	α	$(\delta \ln j / \delta \ln \eta^+)_\eta$
Plata	2.65 E-7	0.35	0.32
Cobre	1.08E-6	0.31	0.89
Aluminio	5.0E-7	0.22	0.70
Acero 10-18	9.3E-5	0.23	0.78
Grafito	1.03E-4	0.16	0.46

Tabla B.- mecanismos sugeridos por algunos investigadores

CON PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO			
ELECTRODO	MECANISMO SUGERIDO CON BASE A:		
	$j_0^{2,6} \text{ A/cm}^2$	$\frac{-\beta}{\alpha}^2$	$(\delta \ln j / \delta \ln H^+)_\eta^{5,6}$
Plata	1*-2	1*-2 ó 1*-3	-----
Cobre	1*-2	1*-2 ó 1*-3	1*-3
Aluminio	1*-2	-----	-----
Acero 10-18	1*-2	1*-2 ó 1*-3	1*-3
Grafito	1*-2	-----	-----
SIN PREVIO BURBUJEO DE NITRÓGENO			
ELECTRODO	MECANISMO SUGERIDO CON BASE A:		
	$j_0^{2,6} \text{ A/cm}^2$	$\frac{-\beta}{\alpha}^2$	$(\delta \ln j / \delta \ln H^+)_\eta^{5,6}$
Plata	1*-2	1*-2 ó 1*-3	-----
Cobre	1*-2	1*-2 ó 1*-3	1*-3
Aluminio	1*-2	-----	1*-3
Acero 10-18	1*-2	-----	1*-3
Grafito	1*-2	-----	-----

* indica cuál es la etapa o paso determinante

^{2,5,6} indica el lugar que ocupa en la bibliografía la obra del Investigador

Por lo que se observa en estas tablas, se concluye que no es muy necesario el previo burbujeo de nitrógeno para los objetivos que se fijaron, por lo que puede reproducirse el experimento sin tomar en cuenta esta variable.

Tabla C.- mecanismo experimental sugerido en base a los resultados obtenidos

ELECTRODO	MECANISMO EXPERIMENTAL
Plata	1*-2
Cobre	1*-2
Aluminio	1*-3 ó 1*-2
Acero 10-18	1*-2
Grafito	1*-2

* indica cuál es la etapa o paso determinante

Haciendo un leve repaso de lo más sobresaliente de este trabajo se puede decir que cuando θ es pequeña, $V_{DE} \rightarrow 0$, por lo que casi todos nuestros electrodos no presentaron este tipo de desorción. Es importante aclarar que aunque se hable de un paso lento y uno rápido, toda la reacción global ocurre a la misma velocidad neta, una vez que se alcanza el estado estacionario. Lo que ocurre es que el paso lento es el causante del sobrepotencial, como se puede ver en los voltamperogramas cuando una adsorción lenta, origina un sobrepotencial grande.

Debe señalarse que la hipótesis de trabajo se cumplió en su mayor parte, ya que si no fué posible determinar cabalmente con base a todos los parámetros establecidos, un mecanismo de reacción para cada uno de los electrodos de trabajo, por no haber información de resultados en la bibliografía utilizada para los materiales utilizados, los resultados son aceptables para una primera vez que se experimenta con ellos y para los fines didácticos que se señalaron al principio, lográndose también la mayor parte de los objetivos. Por lo tanto se recomienda que se trabaje en el futuro con ellos, para complementar esta tesis y mejorar los resultados obtenidos.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ D. Marín, F. Mendicuti and C. Teijeiro.
An Electrochemistry Experiment: Hydrogen
Evolution Reaction on Different Electrodes.
The Modern Student Laboratory.
Journal of Chemical Education. Vol 71
Number 11. November 1994
- ² Bockris J. O' M / Reddy A. K. N.
Electroquímica Moderna. Vol 2
Tercera Edición. A Plenum Russett Edition. 1973
- ³ Costa José M. Fundamentos de Electróica.
Cinética Química y sus Aplicaciones. Primera Edición.
Alhambra. 1981
- ⁴ E. Gileadi. E. Kirowa - Eisner. Penciner.
Interfacial Electrochemistry an Experimental Approach.
Addison - Wesley . O. E. A. 1975
- ⁵ Posadas Dionisio. Introducción a la Electroquímica.
Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas
y Aplicadas. La Plata Argentina. 1980
- ⁶ Pletcher Derek. Walsh Frank C. Industrial Electrochemistry.
Second Edition. Chapman and Hall.
London New York. 1990
- ⁷ Oleg A. Petrii and Galina A. Tsirlina
Electrocatalytic Activity Prediction for Hydrogen
Electrode Reaction: Intuition, Art, Science.
Electrochimica Acta Vol 39. pp 1739 - 1747
Noviembre 1993
- ⁸ Metals Handbook. Properties and Selection of Metal.
Vol 1 , 8th Edition.
American Society for Metals. 1982