



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

CINETICA DE LA CORROSION DE UNA ALEACION
77%Zn, 22%Al Y 1%Cu EN AGUA DE MAR.

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P r e s e n t a :

JOSE LARA RUIZ



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

NOMENCLATURA

- A área
- a actividad; el subíndice indica la especie, y los superíndices E y S indican junto al electrodo y seno de la disolución, respectivamente;
- a constante de la ecuación de Tafel;
- B parámetro de la isoterma de adsorción;
- b constante de la ecuación de Tafel;
- C concentración; el subíndice indica la especie, y los superíndices E y S indican junto al electrodo y seno de la disolución, respectivamente;
- D coeficiente de difusión;
- E potencial de electrodo;
- E_e potencial de equilibrio;
- E^0 potencial estándar;
- E_{corr} potencial de corrosión;
- F constante de Faraday;
- G Entalpía libre;
- g parámetro de interacción de la isoterma;
- H Entalpía;
- I corriente eléctrica;
- I_a corriente parcial anódica de una reacción;
- I_c corriente parcial catódica de una reacción;
- I_0 corriente de canje;
- I_l corriente límite;
- I_{corr} corriente de corrosión;
- I fuerza iónica;

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

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

INDICE

INTRODUCCION	3
<u>CAPITULO I. GENERALIDADES DEL TEMA</u>	
I. Transferencia de Carga en el Electrodo	8
1) Energía Potencial de los Sistemas Electrónicos	8
2) Factor de Simetría	9
3) Velocidad de Transferencia de Carga	14
4) Ecuación Cinética	17
5) Parámetros Cinéticos	24
II. Procesos con Varias Etapas	28
1) Reacciones de Electrodo	28
2) Reacción Química Lenta	37
III. Procesos de Adsorción	39
1) Isotermas Electroquímicas	39
2) Adsorción de Intermedios en Condiciones Langmuir ..	43
<u>CAPITULO II. TRABAJO EXPERIMENTAL</u>	
1) Introducción	50
2) Equipo Necesario	50
3) Material y Reactivos	50
4) Electrodos	50
5) Preparación de las Soluciones	51
6) Obtención de Datos Experimentales	55
<u>CAPITULO III. RESULTADOS EXPERIMENTALES</u>	58
<u>CAPITULO IV. DISCUSION DE RESULTADOS</u>	68
<u>CAPITULO V. CONCLUSIONES</u>	76
BIBLIOGRAFIA	78

APENDICE A

Cálculo de los parámetros cinéticos de corrosión a partir de una secuencia de puntos de polarización 79

APENDICE B

Nuevo procedimiento para determinar los parámetros de corrosión 83

APENDICE C

Listado del Programa VICOR 89

APENDICE D

Resultados Experimentales en Ausencia de Oxígeno 90

INTRODUCCION

Este estudio pretende contribuir a un mejor conocimiento del Zinalco (aleación Zn-21.5Al-2%Cu), desarrollada en la U.N.A.M., en cuanto a su comportamiento frente a la corrosión en diferentes medios agresivos. De una manera más general, forma parte de los esfuerzos realizados por la Universidad Nacional Autónoma de México para aminorar la dependencia del país en lo que al aluminio se refiere, sustituyéndolo por aleaciones base Zn con contenidos entre 60 y 78 por ciento, ya que México es uno de los primeros productores mundiales de este metal.

México no cuenta con minerales bauxíticos; por tanto, la alúmina, como parte del aluminio metálico, es de importación. El país consume alrededor de 100 mil toneladas de aluminio anuales en construcción y ornamentos, de los cuales 50% aproximadamente, es obtenido por reducción de la alúmina. Tiene entonces un interés primordial, el producir alúmina a partir de minerales no bauxíticos ó por lo pronto, disminuir el consumo de aluminio metálico, sustituyéndolo por aleaciones con propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión, similares a las del aluminio.

Se había pensado, originalmente, sustituir al aluminio por aleaciones base cinc, ya que México es el quinto país productor en el mundo de este metal. Además, por falta de capacidad de reducción del mineral, se recurre aún a la exportación del mismo, afectando así nuestra economía.

Esta nueva aleación contribuirá a sustituir importaciones en nuestro país, tales, como 40 mil toneladas de productos de aluminio, con un valor aproximado de 70 mil millones de pesos, cuando se produzca a escala la nueva aleación llamada Zinalco (que fue ideada por investigadores del Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos del Instituto de Investigaciones en Materiales).

El Doctor Gabriel Torres, Jefe del mencionado Departamento, informó que el Zinalco es una aleación que pesa el doble que el aluminio, pero que tiene el doble de resistencia: "con él pueden elaborarse piezas de un espesor menor al que requieren las de aluminio". Esta nueva aleación que es producto de 4 años de investigaciones, permitirá disminuir la dependencia del país hablando tecnológicamente e incrementará el consumo interno de cinc, que se exporta a precios muy bajos a Estados Unidos. Para tal caso y efecto la U.N.A.M. firmó un contrato con la Empresa FALMEX SA, que se encargará de introducirlo al mercado.

Hasta la fecha la producción nacional de cinc se ha frenado por el abaratamiento del metal en el mercado internacional. "Estamos exportando el cinc en bruto, revuelto con otros metales caros como el oro, plata, plomo, bismuto, cadmio, titanio y otros". Sin embargo, con el descubrimiento del Zinalco se logrará alentar la producción de cinc metálico, se consumirán en el país por lo menos 35 mil toneladas extras, con lo que se cubre el total de la producción nacional, que alcanza 153 mil toneladas. Uno de los aspectos más positivos de la investigación es que ya se tiene tecnología propia para aplicar industrialmente esta aleación a la producción de artículos extruidos, que serán introducidos al mercado en el campo del aluminio 6063, que es el de mayor consumo en nuestro país.

Se sabe que en 1982, México consumió 200 mil toneladas de aluminio; sin embargo los problemas económicos provocan que el precio del kilogramo del aluminio transformado se disparará a casi mil cien pesos. En el caso del aluminio transformado en piezas para la industria de la construcción, la eléctrica y otras, el consumo interno fue de 40 mil toneladas en 1982, con un costo aproximado de 70 millones de dólares. Durante el año pasado y el actual la importación de este producto disminuyó en poco más de la mitad.

Hasta Octubre de 1983 se consumieron 16 mil toneladas y en Enero de 1984 el total de consumo disminuyó a más de la mitad respecto al mismo período de 1982, señaló el Doctor Gabriel Torres.

Sobre la nueva aleación, el especialista explica: "Logramos una mutación del cinc que permitirá usarlo en los campos en que el aluminio era el único metal que existía". Por ejemplo, en la producción de artículos de ventanería, línea eléctrica y otros. Nuestro país añadió, no tiene suficiente materia prima; ésta se adquiere en el mercado internacional; si pretende transformarla tiene que pagar tecnología y, además, gastar, una gran cantidad de energía eléctrica. Explicó por ejemplo, la planta transformadora de aluminio que hay en el Estado de Veracruz (Aluminio SA), para producir 40 mil toneladas del producto utiliza más energía que una ciudad de dos millones de habitantes. Por otra parte, dijo, la devaluación del peso en 1982 ocasionó que la industria del aluminio en México se desplomará por los problemas de liquidez que tuvo el país para continuar importando el metal. Finalmente, anunció que el Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos del I.I.M. de la U.N.A.M. estudia otro proyecto para perfeccionar el Zinalco laminado que por su alta resistencia a la corrosión podría sustituir al acero inoxidable.

En esta tesis se estudia el comportamiento del Zinalco frente a la corrosión en agua de mar artificial, en cuanto a la determinación del mecanismo y cinética de la corrosión. Este estudio está basado en parámetros cinéticos como: Pendiente de Tafel y Orden de Reacción (fundamentalmente). Se hace el análisis de los productos de la disolución anódica por Absorción Atómica y Espectroscopía Ultra-Violeta.

La justificación y utilidad de este estudio es en base a una posible aplicación de la aleación en medios marinos, básicamente, en los campos en los que el aluminio es el único metal que se usa, por ejemplo: artículos de ventanería y línea eléctrica entre otros como ya se había mencionado anteriormente.

El presente trabajo se engloba en la misma línea de los que se están realizando con el Grupo de Corrosión del Departamento de Metalurgia de la Facultad de Química de la U.N.A.M., para caracterizar el comportamiento de esta aleación frente a diferentes medios agresivos.

CAPITULO I. GENERALIDADES DEL TEMA

I. TRANSFERENCIA DE CARGA EN EL ELECTRODO

Un proceso de electrodo representa el conjunto de cambios que tienen lugar junto al electrodo durante el paso de corriente. A un potencial determinado, el proceso se desarrolla a una velocidad controlada por una serie de etapas, entre las que está comprendida la propia reacción interfacial, conocida como reacción de electrodo. Esta reacción debe incluir por lo menos una etapa en la que la carga pasa a través de la interfase, llamada etapa de transferencia de carga. La cinética de la transferencia de carga en el electrodo se puede estudiar por los métodos generales de la cinética química, a partir de las superficies de energía potencial. Mediante el tratamiento adecuado de las distintas variables que caracterizan los sistemas electródicos, se llega a conclusiones que permiten explicar las leyes empíricas de los procesos de electrodo y determinar el intervalo de su aplicabilidad. Las relaciones obtenidas facilitan la dilucidación de los factores que controlan la velocidad y conducen a procedimientos de cálculo de los parámetros cinéticos de las reacciones electroquímicas.

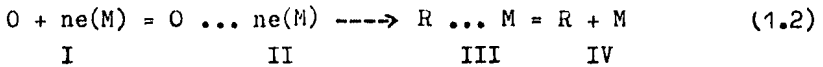
1) Energía Potencial de los Sistemas Electródicos

La energía potencial de un sistema sujeto a una reacción de transferencia de carga es función de una serie de coordenadas, correspondientes a todos los componentes del mismo, esto es, del soluto, del disolvente, la doble capa electroquímica y el electrodo. La representación de la energía potencial del sistema en función de estas coordenadas, en un espacio polidimensional del sistema, constituye una superficie de energía, con "valles" para las configuraciones estables de las superficies reaccionantes y de los productos de reacción, separados por zonas de alta energía. La superficie de energía potencial cambia su forma cuando varía la diferencia de potencial entre el electrodo y la disolución.

Este efecto depende, naturalmente, de las características del punto considerado. La reacción de transferencia de carga tiene lugar cuando el sistema se traslada de un valle a otro, a través de los "pasos" que los separan. Suponer un proceso de reducción:



en el que la forma oxidada O y n electrones, situados en el metal, originan la forma reducida R. Esta reacción se puede escribir en la forma:



en el que la forma de los estados intermedios II y III indican las configuraciones inmediatamente antes y después de la transferencia electrónica, respectivamente, y los pasos I a II, de III a IV corresponden a las diferentes energías originadas por los efectos de la doble capa electroquímica y del disolvente. Si no decimos que se consideran estos efectos la reacción queda limitada a la transferencia electrónica, consistente en el traslado del sistema desde el punto de coordenadas del estado II hasta el punto de coordenadas del estado III, a través de la superficie de energía.

Mientras que en el estado II los electrones están en el metal y en el estado III han pasado a la especie, en el momento de la transferencia correspondiente al punto de la cumbre del paso, se origina una configuración particular que constituye el complejo activado ó estado de transferencia (transición). Alcanzado este estado, los electrones pueden quedarse en el metal para dar el estado II ó pasar a la especie electroactiva para dar el estado III, formándose el producto de reacción. La reacción de transferencia de carga consiste, pues, en el tránsito del estado II al estado III a lo largo de la línea de mínima energía, que representa el camino de reacción, es decir, el recorrido de la

reacción desde el estado II al estado III, con el concurso de la menor cantidad posible de energía, a través de la cumbre del paso de la superficie de energía.

En la figura 1.1 se representa la variación de energía potencial en el curso del camino de reacción, que corresponde a la barrera de energía potencial del complejo activado en función de la coordenada de reacción. La altura de la barrera de energía con referencia al estado inicial está relacionado con la energía de activación de la reacción.

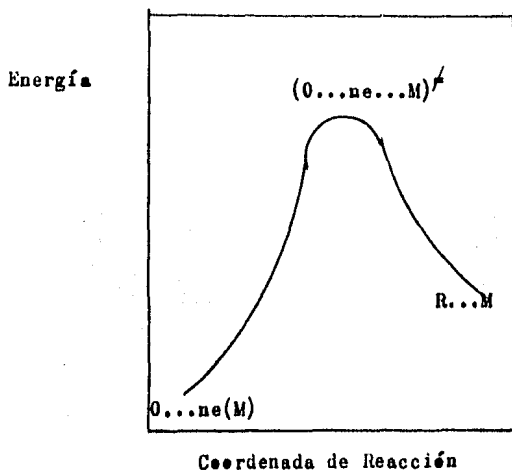


FIGURA 1.1. Variación de la energía potencial en una reacción de transferencia de carga.

2) Factor de Simetría

El potencial del electrodo influye lógicamente sobre la reacción de transferencia de carga. Las curvas de energía potencial en función de la coordenada de reacción, correspondientes a distintos valores del potencial, están indicadas en la figura 2.1. Donde la curva AB representa la variación de energía con la coordenada de reacción cuando la diferencia de potencial entre el electrodo y la disolución es cero. El cambio de esto enseguida se ve.

El cambio de esta diferencia de potencial altera la superficie de energía potencial del sistema y en consecuencia, se obtienen curvas distintas. Estas curvas son como las CD y EF de la figura, para cada valor del potencial del electrodo. La línea AE muestra el efecto de la variación del potencial del electrodo sobre la energía del estado final. El cambio de la energía del estado de transición viene dado por la línea MN. Estas variaciones de energía dependen de la carga de la especie correspondiente, sobre la que actúa rápidamente el potencial.

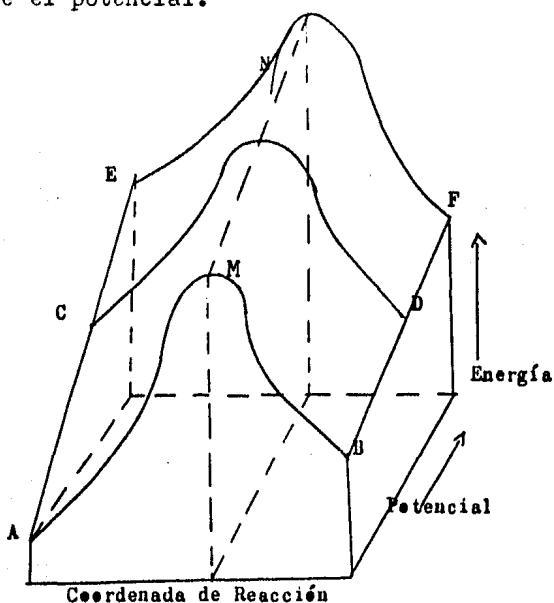


FIGURA 2.1. Variación de la energía potencial con la coordenada de reacción, a distintos potenciales.

Las curvas de la figura 2.1, se pueden desplazar a lo largo del eje de energía, de modo que coincidan en la parte de la derecha, que representa el estado final. Este ajuste para la curva a un potencial determinado, se representa en la figura 2.2, donde la energía viene expresada como entalpía libre.

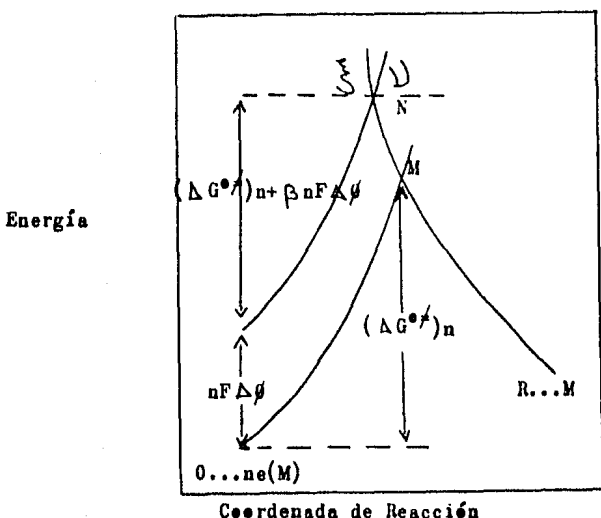


FIGURA 2.2. Efecto del potencial aplicado en la energía de activación de una reacción de transferencia de carga.

El punto M corresponde al estado activado, cuando la diferencia de potencial entre el electrodo y la disolución es cero. Si la carga de la forma oxidada O es Z_O y la carga de la forma reducida R es Z_R , la diferencia $Z_O - Z_R = n$ corresponde al número de electrones transferidos por el metal. Al aplicar un potencial $\Delta\phi$ entre el electrodo y la disolución, la curva de la izquierda sufre un desplazamiento $nF\Delta\phi$. El perfil resultante, tal como viene representado en el dibujo de la figura 2.2, corta a la curva de producto de reacción en el punto N, que representa el estado activado. En el gráfico se ve fácilmente que la entalpía libre de activación es menos sensible al cambio de potencial aplicado que la especie reaccionante, es decir, la variación de la entalpía libre del complejo activado con el potencial es una fracción de la variación de entalpía libre de la especie reaccionante.

La entalpía libre de activación se puede descomponer en una contribución química y una contribución eléctrica; para la reacción de reducción descrita, se tiene:

$$(\Delta G^{0\neq})_{\Delta\phi} = (\Delta G^{0\neq})_n + \beta nF\Delta\phi \quad (2.1)$$

y para una reacción de oxidación, evidentemente, se escribe

$$(\Delta G^{0\neq})_{\Delta\phi} = (\Delta G^{0\neq})_n - (1-\beta)nF\Delta\phi \quad (2.2)$$

donde $(\Delta G^{0\neq})_n$ es la entalpía libre estándar de activación cuando el potencial vale cero, $(\Delta G^{0\neq})_{\Delta\phi}$, la entalpía libre estándar de activación cuando existe una diferencia de potencial $\Delta\phi$ y β da la fracción de la contribución del potencial a la entalpía libre de activación. La contribución eléctrica a la entalpía libre de activación acelerará ó retardará el proceso de transferencia de carga. Así, cuanto más positiva es la diferencia de potencial, más rápida es la transferencia de carga de electrones desde el metal y más lenta la transferencia desde el metal a la especie. En cambio, cuanto más negativa es la diferencia de potencial más lenta es la reacción de oxidación y más rápida la reacción de reducción.

Tal como se puede observar en la figura, β representa la relación entre las pendientes de la curva de los reaccionantes y la suma de los valores absolutos de las pendientes de las curvas de los reaccionantes y de los productos de reacción, esto es:

$$\beta = \frac{\tan \gamma}{\tan \gamma + |\tan \xi|} \quad (2.3)$$

El parámetro β , pues, da cuenta de la simetría de la barra de potencial y en consecuencia, se denomina factor de simetría de la reacción de transferencia de carga. Si las curvas son simétricas, $\tan \gamma = \tan \xi$, y el factor de simetría toma 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, según se observa experimentalmente.

3) Velocidad de Transferencia de Carga

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

Al aplicar a la reacción (1.1) la expresión:

Velocidad = $\frac{I}{nF}$, referida a la unidad de superficie, queda:

$$v_{\text{red}} = \frac{j_c}{nF} \dots (3.1)$$

$$v_{\text{ox}} = \frac{j_a}{nF} \dots (3.2)$$

donde v_{red} y j_c son la velocidad y la densidad de corriente, respectivamente, de la reacción directa, de reducción ó catódica, y v_{ox} y j_a son la velocidad y la densidad de corriente, respectivamente, de la reacción inversa, de oxidación ó anódica. A partir de la teoría del estado de transición, estas velocidades de reacción se pueden escribir

$$v_{\text{red}} = \frac{kT}{h} a_{O,2} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{\text{red}}}{RT}\right) \quad (3.3)$$

$$v_{\text{ox}} = \frac{kT}{h} a_{R,2} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}_{\text{ox}}}{RT}\right) \quad (3.4)$$

Suponiendo que el coeficiente de transmisión es igual a la unidad, $a_{O,2}$ y $a_{R,2}$ son las actividades de las especies oxidada y reducida, respectivamente, en el plano Helmholtz externo, y $\Delta G^{\ddagger}_{\text{red}}$ y $\Delta G^{\ddagger}_{\text{ox}}$ son las entalpías libres estándar de activación de la reacción de reducción y la reacción de oxidación, respectivamente.

Combinando las ecuaciones 3.1 u 3.4 se obtiene:

$$j_c = nF \frac{kT}{h} a_{O,2} \exp\left(-\frac{\Delta G_{red}^{o\prime}}{RT}\right) \quad (3.5)$$

$$j_a = nF \frac{kT}{h} a_{R,2} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ox}^{o\prime}}{RT}\right) \quad (3.6)$$

para la reacción catódica y la reacción anódica, respectivamente; por sustitución de la entalpía libre de activación expresada por las relaciones 2.1 y 2.2, en estas ecuaciones

$$j_c = nF \frac{kT}{h} a_{O,2} \exp\left[-\frac{(\Delta G_{red}^{o\prime})n}{RT}\right] \exp\left[-\frac{\beta nF \Delta \phi}{RT}\right] \quad (3.7)$$

$$j_a = nF \frac{kT}{h} a_{R,2} \exp\left[-\frac{(\Delta G_{ox}^{o\prime})n}{RT}\right] \exp\left[-\frac{(1-\beta)nF \Delta \phi}{RT}\right] \quad (3.8)$$

donde $\Delta \phi$ representa la diferencia de potencial.

Las actividades de las ecuaciones 3.7 y 3.8 corresponden al Plano de Helmholtz externo, donde el potencial es ϕ_2 . Si se considera que las especies en este plano están en equilibrio con las correspondientes especies en las proximidades del electrodo, donde sus actividades respectivas son iguales a las del seno de la disolución, pues se ha supuesto inicialmente que el transporte desde el electrodo es rápido, resulta que los potenciales electroquímicos de los respectivos especies en el plano de Helmholtz externo y en el seno de la disolución son iguales. A partir de esta igualdad y teniendo en cuenta que el potencial en el seno de la disolución se toma igual a cero, se puede escribir:

$$a_{O,2} = a_O \exp\left(-\frac{zF\phi_2}{RT}\right) \quad (3.9)$$

$$a_{R,2} = a_R \exp\left(-\frac{(F\phi_2)(z-n)}{RT}\right) \quad (3.10)$$

donde z es la valencia iónica de la forma oxidada y, por tanto $(z-n)$ la de la forma reducida. Sustituyendo estas expresiones en ecuaciones 3.7 y 3.8, queda:

$$j_c = nF \frac{kT}{h} a_O \exp\left(-\frac{zF\phi_2}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(\Delta G^{o'}_{red})n}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta nF \Delta\phi}{RT}\right) \quad (3.11)$$

$$j_a = nF \frac{kT}{h} a_R \exp\left(-\frac{(z-n)F\phi_2}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(\Delta G^{o'}_{ox})n}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\beta)nF \Delta\phi}{RT}\right) \quad (3.12)$$

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

$$j_c = nF \frac{kT}{h} a_O \exp\left[-\frac{(\Delta G^{o'}_{red})n}{RT}\right] \exp\left[\frac{(\beta n-z)F\phi_2}{RT}\right] \exp\left[-\frac{\beta nF\phi^M}{RT}\right] \quad (3.13)$$

$$j_a = nF \frac{kT}{h} a_R \exp\left[-\frac{(\Delta G^{o'}_{ox})n}{RT}\right] \exp\left[\frac{(\beta n-z)F\phi_2}{RT}\right] \exp\left[\frac{(1-\beta)nF\phi^M}{RT}\right] \quad (3.14)$$

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

El potencial absoluto del electrodo es una magnitud no medible, pero $\phi^M = E + \text{constante}$, donde E representa el potencial del electrodo medido frente a un electrodo de referencia. El potencial del plano de Helmholtz externo es función de E, pero esta dependencia es poco significativa en disoluciones de concentración no muy baja y para valores de E suficientemente alejados del potencial de carga cero.

Las reacciones de electrodo se estudian generalmente en presencia de un exceso de electrolito indiferente y, por tanto los coeficientes de actividad de las especies electroactivas se pueden considerar prácticamente constantes, en consecuencia, todos estos términos se agrupan en una constante y quedan las siguientes ecuaciones:

$$j_c = nFk'_{red} C_O \exp\left[-\frac{\beta nFE}{RT}\right] \quad (3.15)$$

$$j_a = nFk'_{ox} C_R \exp\left[\frac{(1-\beta)nFE}{RT}\right] \quad (3.16)$$

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

4) Ecuación Cinética

La reacción directa y la reacción inversa de la ecuación $O + ne = R$, se producen simultáneamente, de modo que la densidad de corriente total es igual a la diferencia de las densidades de corriente de las dos reacciones

$$j = j_c - j_a \quad (4.1)$$

donde, por convenio, la densidad de corriente de reducción ó densidad de corriente catódica, se toma como negativa y la densidad de corriente de oxidación ó densidad de corriente anódica, se toma como positiva,

$$j = nF \frac{kT}{h} a_O \exp \left[- \frac{(\Delta G^{O'}_{red})n}{RT} \right] \exp \left[\frac{(\beta n - z)F\phi_2}{RT} \right] \exp \left[- \frac{\beta nF\phi^M}{RT} \right] - nF \frac{kT}{h} a_R \exp \left[- \frac{(\Delta G^{O'}_{ox})n}{RT} \right] \exp \left[\frac{(\beta n - z)F\phi_2}{RT} \right] \exp \left[\frac{(1 - \beta)nF\phi^M}{RT} \right] \quad (4.2)$$

La densidad de corriente total será catódica ó anódica según las magnitudes de las contribuciones de corriente de las respectivas reacciones. En condiciones de equilibrio, las densidades de corriente catódica y anódica son iguales y la densidad de corriente total es cero, es decir,

$$j_c = j_a = j_0 \quad (4.3)$$

donde j_0 es la densidad de corriente de intercambio que representa el valor común de las densidades de corriente parciales catódica y anódica cuando la reacción está en equilibrio. Al imponer esta condición en la ecuación 4.1, reemplazando el potencial por su valor de equilibrio, resulta:

$$\begin{aligned}
 j_0 &= nF \frac{kT}{h} a_O \exp \left[-\frac{(\Delta G^{\circ\#}_{red})n}{RT} \right] \exp \left[\frac{(\beta n - z)F\phi_2}{RT} \right] \exp \left[-\frac{\beta nF\phi_e^M}{RT} \right] \\
 &= nF \frac{kT}{h} a_R \exp \left[-\frac{(\Delta G^{\circ\#}_{ox})n}{RT} \right] \exp \left[\frac{(\beta n - z)F\phi_2}{RT} \right] \exp \left[\frac{(1 - \beta)nF\phi_e^M}{RT} \right]
 \end{aligned}
 \tag{4.4}$$

La corriente de intercambio describe la cinética del sistema en equilibrio, en cuanto mide la velocidad de transferencia de carga de la forma oxidada y de la forma reducida cuando no hay paso de corriente neta en la interfase. En la tabla 4.1, donde se indican las corrientes de intercambio de algunos procesos, se observa que los valores dependen considerablemente del sistema.

De acuerdo con la ecuación 4.4, la corriente de intercambio es función del potencial del plano de Helmholtz externo y por tanto, depende del potencial del electrodo. Si se elimina el término en ϕ_e , se puede escribir:

$$nF \frac{kT}{h} a_O \exp \left[-\frac{(\Delta G^{\circ\#}_{red})n}{RT} \right] \exp \left[-\frac{\beta nF\phi_e^M}{RT} \right]
 \tag{4.5}$$

que sólo es función de la contribución no eléctrica de la energía de activación y del potencial del metal, y corresponde a la corriente de intercambio cuando ϕ_2 es cero, esto es, excluido el efecto de la doble capa electroquímica.

El sobrepotencial definido como la diferencia entre el potencial del electrodo y el potencial de equilibrio, toma la forma:

$$\eta = E - E_e = \phi^M - \phi_e^M
 \tag{4.6}$$

y como corresponde a la reacción de transferencia de carga se denomina sobrepotencial de transferencia de carga. Al introducir el sobrepotencial en la ecuación 4.2, teniendo en cuenta la definición de la densidad de corriente de cambio (4.4), resulta que la densidad de corriente total viene expresada por:

$$j = j_0 \left[\exp \left(- \frac{\beta n F \eta}{RT} \right) - \exp \left(\frac{(1 - \beta) n F \eta}{RT} \right) \right] \quad (4.7)$$

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

TABLA 4.1

Densidades de corriente de canje de varios sistemas a temperatura ambiente.

Sistema	Electrodo	Medio	j_0/Am^{-2}
Cu^{2+}/Cu	Cu	CuSO_4 10^3 mM	$2 \cdot 10^{-1}$
Fe^{2+}/Fe	Fe	FeSO_4 10^3 mM	$1 \cdot 10^{-4}$
H^+/H_2	Hg	H_2SO_4 $5 \cdot 10^2$ mM	$5 \cdot 10^{-9}$
	Pt	H_2SO_4 10^2 mM	10
Hg^{2+}/Hg	Hg	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 1 mM + HClO_4 $2 \cdot 10^3$ mM	$5 \cdot 10^3$
Na^+/Na	Hg	NaOH 10 mM + $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ 1 mM	$4 \cdot 10^2$
Ni^{2+}/Ni	Ni	NiSO_4 10^3 mM	$2 \cdot 10^{-5}$
Pb^{2+}/Pb	Hg	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1 mM + KNO_3 10^3 mM	$1 \cdot 10^3$
		$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 1 mM + KNO_3 10^3 mM	7

De acuerdo con la ecuación 4.7, resulta que la velocidad de la transferencia de carga, esto es, el paso de corriente a través de la interfase, está gobernada por el sobrepotencial.

La figura 4.1 representa gráficamente la variación de las densidades de corriente catódica, anódica y total en función de el sobrepotencial.

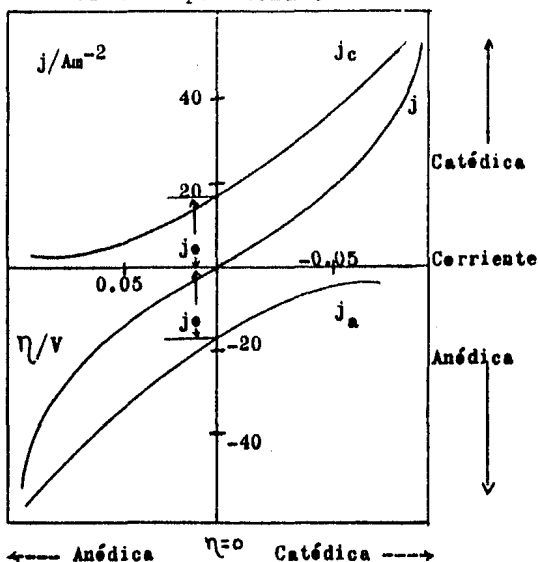


FIGURA 4.1. Relación de las densidades de corriente catódica, anódica y total con el sobrepotencial.

Quando el sobrepotencial de una reacción electroquímica es pequeño, inferior a unos 10 mV, $|\eta| \ll RT/\beta nF$ ó así $|\eta| \ll RT/(1-\beta)nF$, y al desarrollar en serie la ecuación 4.7, se pueden despreciar los términos a partir del segundo con lo que se obtiene la ecuación linealizada

$$j = j_0 \left[\left(1 - \frac{\beta nF \eta}{RT} \right) - \left(1 + \frac{(1-\beta)nF \eta}{RT} \right) \right] = -j_0 \frac{nF \eta}{RT} \quad (4.8)$$

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

Como la densidad de corriente de canje tiene un valor determinado, esta expresión tiene la forma de la Ley de Ohm y permite definir la llamada resistencia de transferencia de carga mediante la relación

$$\left(\frac{\delta \eta}{\delta j}\right)_{j \rightarrow 0} = -\frac{RT}{nFj_0} \quad (4.9)$$

La resistencia de transferencia de carga es independiente del factor de simetría y está relacionado con la corriente de canje. La tabla 4.2, indica el error cometido con la aproximación lineal, donde se observa la influencia del factor de simetría sobre dicho error.

TABLA 4.2

Error relativo en la corriente resultante de aplicar la aproximación lineal para $n = 1$, a 25°C.

η/V	Error relativo, por ciento	
	$\beta = 0.5$	$\beta = 0.2$
-0.020	-2.5	+23
-0.010	-0.76	+11.6
-0.005	-0.26	+ 6.0
-0.002	-0.13	+ 2.4
+0.002	-0.13	- 2.4
+0.005	-0.26	- 6.0
+0.010	-0.76	-11.6
+0.020	-2.5	-23

Para sobrepotenciales muy grandes, superiores a 100 mV $|\eta| \gg RT/\beta nF \delta$ $|\eta| \gg RT/(1-\beta)nF$, es posible despreciar una de las corrientes parciales frente a la otra, y la ecuación 4.7, toma la forma

$$j = j_c = j_0 \exp\left[-\frac{\beta nF\eta}{RT}\right] \quad (4.10)$$

$$y \quad j = j_a = j_o \exp \left[\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT} \right] \quad (4.11)$$

para las reacciones catódica y anódica, respectivamente. Esto equivale a suponer que a sobrepotenciales catódicos altos, muy negativos, la reacción anódica afecta poco la corriente, mientras que a sobrepotenciales anódicos altos, muy positivos, es la reacción catódica la que tiene poco efecto. Tomando logaritmos y operando, estas dos ecuaciones se transforman en

$$\eta = \frac{2.303 RT}{\beta nF} \log j_o - \frac{2.303 RT}{\beta nF} \log j \quad (4.12)$$

$$y \quad \eta = \frac{2.303 RT}{(1-\beta)nF} \log j_o + \frac{2.303 RT}{(1-\beta)nF} \log j \quad (4.13)$$

respectivamente. En general, se puede escribir

$$\eta = a \pm b \log |j| \quad (4.14)$$

cuya expresión constituye la Ecuación de Tafel, originalmente establecida de forma empírica, donde el signo más corresponde a la reacción anódica y el signo menos a la reacción catódica. Las constantes a y b de la ecuación 4.14 se dan

$$a = \frac{2.303 RT}{\beta nF} \log j_o \quad b = \frac{2.303 RT}{\beta nF} \quad (4.15)$$

y

$$a = \frac{2.303 RT}{(1-\beta)nF} \log j_o \quad b = \frac{2.303 RT}{(1-\beta)nF} \quad (4.16)$$

para las reacciones catódica y anódica, respectivamente. La ecuación de Tafel pone de manifiesto que a sobrepotenciales altos existe una relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo de la densidad de corriente, tal como se indica en la figura 4.2. El error relativo cometido al emplear la ecuación de Tafel viene indicado en la tabla 4.3, donde se ve que dicho error es independiente del factor de simetría a sobrepotenciales altos.

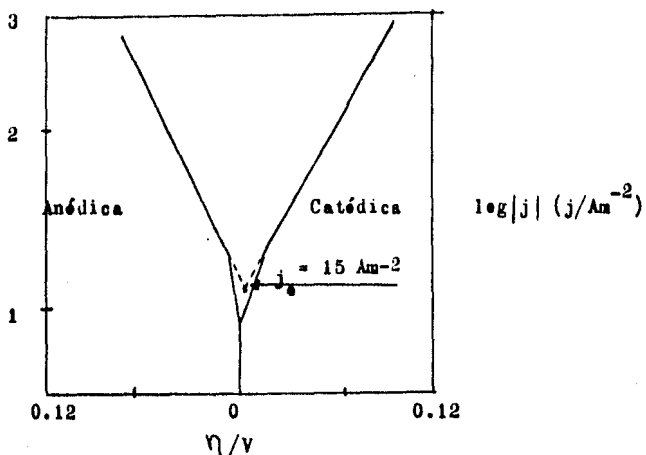


FIGURA 4.2. Representación de la Ecuación de Tafel para la descarga de Cd^{2+} en disolución 5 mM, conteniendo K_2SO_4 $4 \cdot 10^2$ mM a 20°C .

TABLA 4.3

Error relativo en la corriente resultante de aplicar la ecuación de Tafel para $n=1$, a 25°C .

η/v	Error relativo, por ciento	
	$\beta = 0.5$	$\beta = 0.2$
-0.200	0.04	0.04
-0.100	2.1	2.1
-0.050	16.6	16.6
-0.020	84.6	84
+0.020	84.6	84
+0.050	16.6	16.6
+0.100	2.1	2.1
+0.200	0.04	0.04

5) Parámetros Cinéticos

El factor de simetría y la corriente de intercambio constituyen dos parámetros fundamentales que caracterizan la cinética de una reacción de transferencia de carga. Sus valores numéricos correspondientes representan una significativa información que permite interpretar el desarrollo de la reacción. La velocidad de las reacciones de electrodo se expresa también mediante las constantes de velocidad. A partir de la ecuación de la densidad de corriente de intercambio 4.4, se puede obtener la ecuación:

$$\begin{aligned} \phi_e^M &= \frac{RT}{nF} \left[- \left(\Delta G^{o\prime}_{red} n - \Delta G^{o\prime}_{ox} n \right) \right] + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (5.1) \\ &= \phi^{M,o} + \ln \frac{a_O}{a_R} \end{aligned}$$

donde el primer término de la derecha es constante para una reacción dada y corresponde al potencial estándar del sistema. Esta relación constituye la Ecuación de Nernst. En la ecuación 4.3 se cumple evidentemente la igualdad siguiente, que permite definir la constante de velocidad estándar, k^o , de una reacción de electrodo

$$\begin{aligned} k^o &= \frac{kT}{h} \exp \left[- \frac{(\Delta G^{o\prime}_{red} n)}{RT} \right] \exp \left[\frac{(\beta n - z) F \phi_2}{RT} \right] \exp \left[- \frac{\beta n F \phi^{M,o}}{RT} \right] \\ &= \frac{kT}{h} \exp \left[- \frac{(\Delta G^{o\prime}_{ox} n)}{RT} \right] \exp \left[\frac{(\beta n - z) F \phi_2}{RT} \right] \exp \left[\frac{(1 - \beta) n F \phi^{M,o}}{RT} \right] \quad (5.2) \end{aligned}$$

De acuerdo con esta ecuación, la constante de velocidad estándar depende del potencial del plano de Helmholtz externo y por tanto,

$$\frac{kT}{h} \exp \left[- \frac{(\Delta G^{o\prime}_{red} n)}{RT} \right] \exp \left[- \frac{\beta n F \phi^{II,o}}{RT} \right] \quad (5.3)$$

representa la constante de velocidad estándar si se elimina el término en ϕ_2 , de modo que el efecto de la doble capa queda omitido. Mediante la expresión de la constante de velocidad estándar, la ecuación 4.4 toma la forma

$$j_0 = nFk^0 a_O^{(1-\beta)} a_R^{\beta} \quad (5.4)$$

Según esta ecuación resulta evidente que el valor de la constante de velocidad estándar indica directamente la velocidad de corriente de reacción, mientras que el valor de la densidad de corriente de intercambio depende de las concentraciones de las especies que tomen parte en la reacción. La tabla 5.1, indica los valores de la constante de velocidad estándar de varias reacciones de electrodo.

Además de la constante de velocidad estándar, en la práctica se emplean también las constantes de velocidad k_{ox} y k_{red} para la reacción de reducción, catódica, y la reacción de oxidación, anódica. Estas dos constantes vienen de finidas por

$$k_{red} = \frac{j_c}{nFa_0} \quad (5.5a)$$

$$= \frac{kT}{n} \exp\left[-\frac{(\Delta G^{0'}_{red})n}{RT}\right] \exp\left[\frac{(\beta n-z)F\phi_2}{RT}\right] \exp\left[-\frac{\beta nF\phi^M}{RT}\right]$$

$$y \quad k_{ox} = \frac{j_a}{nFa_R} \quad (5.5b)$$

$$= \frac{kT}{n} \exp\left[-\frac{(\Delta G^{0'}_{ox})n}{RT}\right] \exp\left[\frac{(\beta n-z)F\phi_2}{RT}\right] \exp\left[\frac{(1-\beta)nF\phi^M}{RT}\right]$$

Teniendo en cuenta que $\phi^M = \phi^{M,0} = E - E^0$, donde E y E^0 están medidos frente a un electrodo de referencia, dichas constantes se pueden relacionar con la constante de velocidad estándar mediante las expresiones:

$$k_{red} = k^0 \exp \left[- \frac{\beta nF(1 - E^0)}{RT} \right] \quad (5.6a)$$

$$k_{ox} = k^0 \exp \left[\frac{(1 - \beta)nF(E - E^0)}{RT} \right] \quad (5.6b)$$

que además, indican la dependencia de las constantes de velocidad de la reacción de reducción y de la reacción de oxidación, respectivamente, con el potencial de electrodo. También se pueden definir constantes de velocidad similares, utilizando concentraciones en vez de actividades en las ecuaciones correspondientes. De este modo, la constante de velocidad condicional, que representa el valor de la constante de velocidad al potencial condicional, formal, de la reacción de electrodo. La ecuación de la constante de velocidad estándar 5.2 se puede escribir en la forma:

$$k^0 = \frac{kT}{h} \exp \left[- \frac{(\Delta H^{0\neq red})n}{RT} \right] \exp \left[\frac{(\Delta S^{0\neq red})n}{RT} \right] \exp \left[- \frac{\beta nF\phi^{M,0}}{RT} \right] \quad (5.7)$$

donde ha sido excluido el efecto de la doble capa electroquímica. El término $(\Delta H^{0\neq red})n$ es la entalpía de activación, cuyo valor no se puede determinar porque $\phi^{M,0}$ varía con la temperatura. Por esta razón se define el calor de activación como $\partial(\ln k^0)/\partial(1/T)$.

Si se tiene en cuenta que $\phi^{M,0} = -\Delta G^0/nF$, donde ΔG^0 es la entalpía libre estándar de la semireacción implicada en el proceso, al derivar el logaritmo de la ecuación 5.7, suponiendo que el factor de simetría y la entalpía de activación no dependen de la temperatura y despreciando el término kT/h , se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln k^0}{\partial (1/T)} &= - \frac{(\Delta H^{0\neq red})n}{R} - \frac{\beta nF\phi^{M,0}}{R} - \frac{\beta nF}{RT} \frac{\partial \phi^{M,0}}{\partial (1/T)} \\ &= - \frac{(\Delta H^{0\neq red})n}{R} - \beta \frac{\Delta G^0}{R} - \beta \frac{T \Delta S^0}{R} \\ &= - \frac{(\Delta H^{0\neq red})n}{R} - \beta \frac{\Delta H^0}{R} \end{aligned} \quad (5.8)$$

donde ΔH^0 es la entalpía estándar de la semireacción. El primer miembro de la ecuación 5.8 se suele calcular a partir de datos experimentales de corriente de intercambio. Los resultados de la entalpía de activación obtenidos no son muy precisos y su significado es algo confuso. Sin embargo este parámetro cinético es válido para dilucidar cualitativamente los procesos de electrodo.

TABLA 5.1

Constantes de velocidad estándar de varios sistemas a temperatura ambiente.

Sistema	Electrodo	Medio	k^0/ms^{-1}
Bi^{3+}/Bi	Hg	HClO_4 10^3 mM	$3.0 \cdot 10^{-6}$
Cd^{2+}/Cd	Hg	KNO_3 10^3 mM	$1 \cdot 10^{-2}$
$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	Pt	H_2SO_4 10^3 mM	$3.7 \cdot 10^{-6}$
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	Hg	KCl 10^3 mM	$1.0 \cdot 10^{-7}$
$\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Cr}(\text{CN})_6^{4-}$	Hg	NaCN $2 \cdot 10^2$ mM	$3.9 \cdot 10^{-7}$
Cs^+/Cs	Hg	$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ 10^3 mM	$2 \cdot 10^{-3}$
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	Pt	HClO_4 10^3 mM	$2.2 \cdot 10^{-5}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	Pt	KCl 10^3 mM	$9 \cdot 10^{-4}$
$\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$	Hg	HClO_4 $2 \cdot 10^2$ mM	$3.5 \cdot 10^{-3}$
Ni^{2+}/Ni	Hg	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ $2.5 \cdot 10^3$ mM	$1.6 \cdot 10^{-9}$
Pb^{2+}/Pb	Hg	HClO_4 10^3 mM	$2.0 \cdot 10^{-2}$
Tl^+/Tl	Hg	HClO_4 10^3 mM	$1.8 \cdot 10^{-2}$
Zn^{2+}/Zn	Hg	KCl 10^3 mM	$6 \cdot 10^{-5}$

II. PROCESOS CON VARIAS ETAPAS

1) Reacciones de Electrodo

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

a) Reacciones Consecutivas

Supóngase dos reacciones, ambas monoeléctricas, que tiene lugar sucesivamente



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

$$j_1 = Fk'_{red,1} C_O \exp\left[-\beta_1 \frac{FE}{RT}\right] - Fk'_{ox,1} C_X \exp\left[\frac{(1-\beta_1)FE}{RT}\right] \quad (1.2a)$$

$$j_2 = Fk'_{red,2} C_X \exp\left[-\beta_2 \frac{FE}{RT}\right] - Fk'_{ox,2} C_R \exp\left[\frac{(1-\beta_2)FE}{RT}\right] \quad (1.2b)$$

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

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

$$j_1 = j_2 = j/2 \quad (1.3)$$

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

$$j_{o,1} = Fk'_{red,1} C_O \exp\left[-\beta_1 \frac{FE_e}{RT}\right] = Fk'_{ox,1} C_{X,e} \exp\left[\frac{(1-\beta_1)FE_e}{RT}\right] \quad (1.4a)$$

$$j_{o,2} = Fk'_{red,2} C_{X,e} \exp\left[-\beta_2 \frac{FE_e}{RT}\right] = Fk'_{ox,2} C_R \exp\left[\frac{(1-\beta_2)FE_e}{RT}\right] \quad (1.4b)$$

Reemplazando estas expresiones en las ecuaciones 1.2, introduciendo el sobrepotencial y teniendo en cuenta la ecuación 1.3, se deduce que la densidad de corriente estacionaria total viene dada por

$$\frac{j}{2} = j_{o,1} \left[\exp\left(-\beta_1 \frac{F\eta}{RT}\right) - \frac{C_X}{C_{X,e}} \exp\left(\frac{(1-\beta_1)F\eta}{RT}\right) \right] \quad (1.5a)$$

$$\frac{j}{2} = j_{o,2} \left[\frac{C_X}{C_{X,e}} \exp\left(-\beta_2 \frac{F\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\beta_2)F\eta}{RT}\right) \right] \quad (1.5b)$$

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

$$j = 2 \frac{\exp\left[-\frac{(\beta_1 + \beta_2)F\eta}{RT}\right] - \exp\left[\frac{(2 - \beta_1 - \beta_2)F\eta}{RT}\right]}{\frac{1}{j_{0,2}} \exp\left[\frac{(1 - \beta_1)F\eta}{RT}\right] + \frac{1}{j_{0,1}} \exp\left[-\frac{\beta_2 F\eta}{RT}\right]} \quad (1.6)$$

A sobrepotenciales catódicos altos, con tal que las densidades de corriente de intercambio de las dos reacciones no sean muy distintas, la ecuación 1.6 toma la forma

$$j = 2j_{0,1} \exp\left[-\frac{\beta_1 F\eta}{RT}\right] \quad (1.7a)$$

y a sobrepotenciales anódicos altos, se obtiene

$$j = 2j_{0,2} \exp\left[\frac{(1 - \beta_2)F\eta}{RT}\right] \quad (1.7b)$$

Estas dos ecuaciones son del tipo Tafel. Bajo las condiciones indicadas, la densidad de corriente depende de la densidad de corriente de intercambio y el factor de simetría de cada una de las dos reacciones. A partir de las representaciones de $\log j$ en función de η , tal como lo indica la figura 1.1, para sobrepotenciales catódicos grandes se obtiene la pendiente $-\beta_1 F/RT$, y por extrapolación a $\eta = 0$, el valor $\log 2j_{0,1}$, mientras que para sobrepotenciales anódicos grandes resulta $(1 - \beta_2)F/RT$ y $\log 2j_{0,2}$, respectivamente.

Las dos extrapolaciones no conducen al mismo punto excepto si las dos corrientes de intercambio son iguales. Este comportamiento se puede emplear como criterio para establecer que la reacción tiene lugar en etapas consecutivas. Cabe también tener en cuenta que la suma de los factores de simetría catódico y anódico no es necesariamente igual a la unidad. A sobrepotenciales pequeños se puede linealizar la ecuación 1.6, y se transforma en la expresión

$$-\left(\frac{\partial \eta}{\partial j}\right)_{j \rightarrow 0} = \frac{RT}{4F} \left[\frac{1}{j_{0,1}} - \frac{1}{j_{0,2}} \right] \quad (1.8)$$

Esta relación permite comprobar los valores de las densidades de corriente de intercambio obtenidas mediante las pendientes de Tafel.

Cuando la reacción global se desarrolla en más de dos etapas consecutivas de transferencia de carga, la representación gráfica del logaritmo de la densidad de corriente en función del sobrepotencial presenta varios tramos lineales, relacionados con las corrientes de canje de las distintas cargas y etapas. Los resultados deben interpretarse con precaución, pues la difusión de las especies puede controlar la corriente, sobre todo a corriente de canjes grandes.

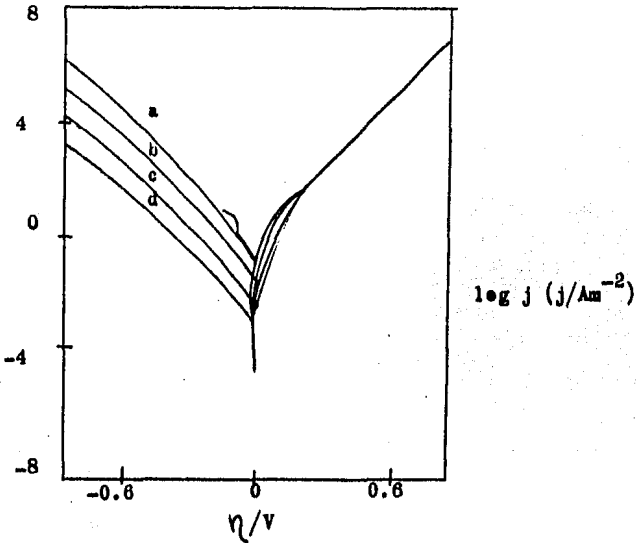


FIGURA 1.1. Curvas de Tafel según la ecuación 1.6, para $\beta_1 = \beta_2 = 0.5$, $j_{0,2} = 1.0 \text{ Am}^{-2}$, $j_{0,1} = a), 1.0; b), 10; c), 10^{-2}$ y d), 10^{-3} Am^{-2} .

b) Efecto de la Difusión en las Reacciones Consecutivas

Las reacciones consecutivas 1.1, se han tratado suponiendo que las concentraciones junto al electrodo son las mismas que en el seno de la disolución. En general, esta suposición no se cumple. Al reaccionar la especie O, su concentración junto al electrodo disminuye, originando un gradiente de concentración que da lugar a la difusión de la especie hacia el electrodo. Las especies X y R se forman en el curso de la reacción, e inicialmente no existen en el seno de la disolución, de modo que se produce un gradiente de concentración por cada una que puede originar su difusión hacia el seno de la disolución.

Como en el caso antes considerado, exento del efecto del transporte, las densidades de corriente de la primera y segunda reacciones vienen dadas por las ecuaciones 1.2, respectivamente. Estas ecuaciones se deben expresar en función de las concentraciones en el seno de la disolución.

Una vez alcanzado el estado estacionario, de acuerdo con las ecuaciones

$$\frac{D_0}{\delta} (C_0^S - C_0) = j_1 / F \quad (1.9)$$

y

$$j_{1,1} = \frac{F D_0}{\delta} C_0^S \quad (1.10)$$

de donde

$$C_0 = \frac{j_{1,1} - j_1}{j_{1,1}} C_0^S \quad (1.11)$$

De modo similar, si se considera que la concentración de intermedio X es igual a cero en el seno de la disolución,

$$D \frac{D_X}{\delta} C_X = \frac{j_1}{F} - \frac{j_2}{F} \quad (1.12)$$

y teniendo en cuenta la ecuación 1.10

$$C_X = \frac{D_0}{D_X} \frac{j_1 - j_2}{j_{1,1}} C_0^S \quad (1.13)$$

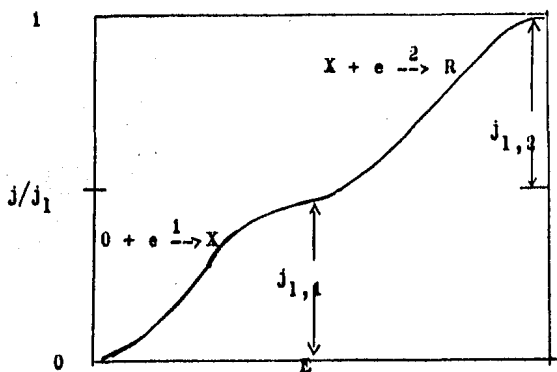


FIGURA 1.2. Efecto de la difusión en dos reacciones consecutivas. Caso de dos ondas monoeléctricas irreversibles.

Finalmente, como la concentración de especie reducida R se supone igual a cero en el seno de la disolución, se tiene

$$\frac{D_R}{\delta} C_R = \frac{j_2}{F} \quad (1.14)$$

$$C_R = \frac{D_0}{D_R} \frac{j_2}{j_{1,1}} C_0^S \quad (1.15)$$

Mediante estas relaciones se puede obtener una expresión general de la densidad de corriente en función del potencial, pero la ecuación es compleja y difícil de interpretar. En consecuencia, se examinan tan sólo algunas formas límites correspondientes a casos especiales.

Caso A. En primer lugar, supóngase que la reacción directa de la etapa segunda se desarrolla a una velocidad mucho menor que la reacción inversa. En estas condiciones, el intermedio X prácticamente no reacciona mediante la segunda etapa de transferencia de carga. Esto puede ser debido a que la etapa es termodinámicamente desfavorable ó que su constante de velocidad corresponde a una reacción lenta y el intermedio se difunde al seno de la disolución antes que pueda reaccionar.

En consecuencia, $j_2 \approx 0$. Al sustituir las concentraciones 1.11 y 1.13 en la ecuación 1.2a, se tiene

$$j_1 = Fk'_{red,1} \left[\frac{j_{1,1} - j_1}{j_{1,1}} \right] C_0^S \exp \left[-\beta_1 \frac{FE}{RT} \right] - Fk'_{ox,1} \frac{D_0}{D_X} \left[\frac{j_1 - j_2}{j_{1,1}} \right] C_0^S \exp \left[\frac{(1-\beta_1)FE}{RT} \right] \quad (1.16)$$

Si se desprecia la relación ó reacción inversa de la etapa primera, al reordenar la ecuación resulta

$$\frac{j_1 j_{1,1}}{j_{1,1} - j_1} = Fk'_{red,1} C_0^S \exp \left[-\beta_1 \frac{FE}{RT} \right] \quad (1.17)$$

Esta relación corresponde a la Ecuación de Tafel corregida para el transporte de materia. La representación gráfica de la corriente en función del potencial de la primera onda monoeléctrica de la figura 1.2.

Cuando la velocidad de la reacción directa de la etapa segunda es comparable a la de la reacción inversa, aparece una segunda onda debido a esta etapa, tal como lo muestra la figura 1.2. Para esta segunda onda se cumple evidentemente que $j_2 = j_{1,1}$. La densidad de corriente j_2 viene dada por la ecuación 1.2b, que después de sustituir las relaciones 1.13 y 1.15 toma la forma

$$j_2 = Fk'_{red,2} \frac{D_0}{D_X} \left[\frac{j_{1,1} - j_2}{j_{1,1}} \right] C_0^S \exp \left[-\beta_2 \frac{FE}{RT} \right] - Fk'_{ox,2} \frac{D_0}{D_R} \frac{j_2}{j_{1,1}} C_0^S \exp \left[\frac{(1-\beta_2)FE}{RT} \right] \quad (1.18)$$

Al despreciar la reacción inversa, como antes, y teniendo en cuenta que cuando $j_2 = j_{1,1}$, la concentración de intermedio es cero, de modo que según la ecuación 1.13, $j_{1,1} = j_{1,2}$, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{j_2 j_{1,2}}{j_{1,2} - j_2} = Fk'_{red,2} \frac{D_0}{D_X} C_0^S \exp\left[-\beta_2 \frac{FE}{RT}\right] \quad (1.19)$$

Luego, alcanzadas estas condiciones, se puede escribir

$$j = j_{1,1} + j_{1,2} = j_1 \quad (1.20)$$

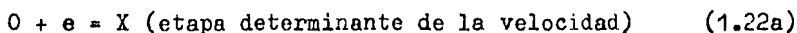
donde j_1 es la densidad de corriente límite de la reacción global $O + 2e = R$ que tiene lugar. Como cada electrón se intercambia por separado, cada onda electrónica (mono) puede analizarse individualmente, según el procedimiento antes expuesto al tratar los procesos de difusión.

Caso B. Supóngase ahora que la reacción directa de la etapa segunda se efectúa a una velocidad mucho mayor que la reacción inversa. Esto significa que la transferencia del segundo electrón es termodinámicamente favorable y la velocidad correspondiente a esta etapa es suficientemente grande para que el intermedio X reaccione a medida que se produce y no se difunde hacia el seno de la disolución. Así, el único producto de la reacción global es la forma reducida R, con lo que el electrodo tiene lugar



De este modo, $j_1 = j_2$ y $j = 2j_1 = 2j_2$. En vez de dos ondas monoeléctricas se obtiene una sola onda de dos electrones tal como viene indicado en la figura 1.3. Bajo estas condiciones, cabe distinguir dos casos, según que la velocidad de la reacción directa de la etapa segunda sea mayor ó menor que la velocidad de la reacción inversa de la etapa primera.

Caso B.1. En el primer caso, la etapa segunda es rápida, de modo que el intermedio X formado por la etapa primera reacciona inmediatamente con un segundo electrón, y el proceso global tiene lugar según el esquema



En consecuencia, mediante la ecuación 1.2a y procediendo como antes, bajo las condiciones indicadas, se deduce

$$\frac{j j_1}{j_1 - j} = 2Fk'_{red,1} C_O^S \exp\left[-\beta_1 \frac{FE}{RT}\right] \quad (1.23)$$

La onda obtenida, como se muestra en la figura 1.3, a, es similar a la onda irreversible analizada al estudiar los procesos de difusión. A partir de esta onda se pueden determinar las características cinéticas de la primera etapa de transferencia de carga.

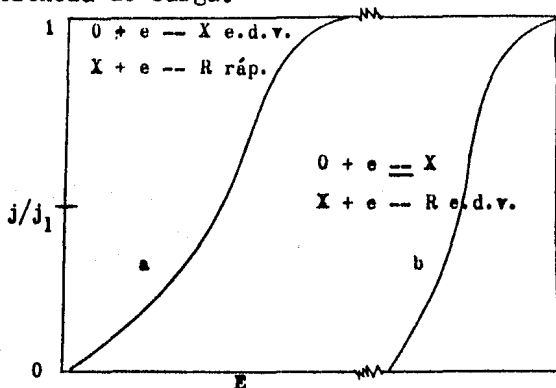


FIGURA 1.3. Efecto de la difusión en dos reacciones consecutivas: a), primera reacción es la etapa determinante de la velocidad, y b), segunda reacción es la etapa determinante.

Caso B.2. En el segundo caso, cuando la velocidad de la reacción directa de la etapa segunda es menor que la velocidad de la reacción inversa de la etapa primera, el intermedio X reacciona lentamente con un segundo electrón mientras que se transforma rápidamente de nuevo en la especie O. Así, la primera etapa es una reacción de equilibrio y la segunda es la etapa lenta, lo cual conduce al esquema de reacción siguiente:

$$O + e = X \text{ (equilibrio)} \quad (1.24a)$$

$$X + e = R \text{ (etapa determinante de la velocidad)} \quad (1.24b)$$

A partir de la ecuación 1.2, si se ignora la reacción inversa de la etapa segunda, se puede escribir

$$k'_{red,1} C_0 \exp\left[-\beta_1 \frac{FE}{RT}\right] = k'_{ox,1} C_X \exp\left[\frac{(1-\beta_1)FE}{RT}\right] \quad (1.25)$$

$$j = 2j_2 = 2Fk'_{red,2} C_X \exp\left[-\beta_2 \frac{FE}{RT}\right] \quad (1.26)$$

Después de sustituir las concentraciones 1.11 y 1.13 y operar, resulta la expresión

$$\frac{j_1 j}{j_1 - j} = \frac{2Fk'_{red,2} k'_{red,1}}{k'_{ox,1}} C_0^B \exp\left[-\frac{(1+\beta_2)FE}{RT}\right] \quad (1.27)$$

En este caso se obtiene también una onda de dos electrones representada en la figura 1.3, b. Puede observarse que aquí la onda crece más rápidamente que en el caso anterior. Pues, la exponencial tiene el término $(1+\beta_2)$ en vez de β_1 , es decir, prácticamente 1.5 frente a 0.5 en el primer caso.

2) Reacción Química Lenta

Quando un proceso de electrodo comprende una variación ó reacción química lenta, el potencial se desplaza de su valor de equilibrio y la diferencia correspondiente se conoce como sobrepotencial de reacción. En estas condiciones las otras etapas, como la transferencia de carga ó de difusión no son determinantes de la velocidad y la reacción química controla la cinética del proceso global. La especie que interviene en la reacción de transferencia de carga es producida ó consumida a través de la reacción química y su concentración que depende de la velocidad de esta etapa química, origina el sobrepotencial de reacción. Considérese un proceso global integrado por diversas etapas químicas y de transferencia de carga. La secuencia de etapas se puede dividir en la reacción química lenta, que controla el proceso global, y el resto de etapas, que están en equilibrio, entre las que se hallan la reacción de transferencia de carga.

Supóngase que esta reacción de transferencia consiste en que una especie O se transforma en una especie R, con el concurso de n electrones. A una densidad de corriente dada el potencial del electrodo viene pues, determinado por el conjunto de etapas en equilibrio, que incluye la etapa de transferencia de carga, luego se puede escribir

$$E = E' + \frac{RT}{nF} \ln C_O \quad (2.1)$$

donde E' no es el potencial estándar, pues depende de las otras especies implicadas en el equilibrio. La concentración que aparece en la ecuación es distinta de la concentración de equilibrio, debido a que la especie correspondiente es producida ó consumida por la reacción química lenta. Para la concentración de equilibrio se tiene

$$E_e = E' + \frac{RT}{nF} \ln C_{O,e} \quad (2.2)$$

A partir de la definición de sobrepotencial se obtiene la relación $\eta_r = E - E_e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_{O,e}}$ (2.3)

que corresponde al sobrepotencial de reacción.

Las concentraciones de esta ecuación pueden ser afectadas por fenómenos de transporte de las especies antes ó después de reducción de transferencia de carga. En el proceso de transporte de difusión debe existir un gradiente de concentración en la zona del electrodo. Sin embargo, en los procesos controlados por el sobrepotencial de reacción, las diferencias de concentración suelen ser muy pequeñas, es decir, la reacción química es más lenta que el transporte por difusión y en consecuencia, el sobrepotencial de difusión resulta prácticamente despreciable.

La presencia de una reacción química en un proceso de electrodo da lugar a un sobrepotencial de reacción sólo si la reacción química es la etapa determinante de la velocidad; en caso contrario, el proceso se desarrolla según se explicó en reacciones de electrodo.

III. PROCESOS DE ADSORCIÓN

La adsorción de sustancias en el electrodo presenta importantes efectos sobre la cinética de las reacciones electroquímicas. Es frecuente, especialmente en el caso de electrodos sólidos, que una especie adsorbida participe en la reacción electródica, ó que esta reacción tenga lugar en sitios no ocupados por especies adsorbidas ajenas a la reacción. Al estudiar reacciones electródicas acopladas a procesos de adsorción hay que tener presente el proceso de adsorción propiamente dicho y el recubrimiento del electrodo por las especies adsorbidas. En estas reacciones, la concentración efectiva de reaccionante puede no ser directamente proporcional a su concentración en el seno de la disolución, debido a las características de la propia adsorción y al número de sitios donde puede realizarse la transferencia de carga.

1) Isotermas Electroquímicas

La relación entre la cantidad de especie adsorbida por unidad de superficie y la concentración de dicha especie en el seno de la disolución viene descrita por la isoterma de adsorción. Mientras la adsorción no electroquímica depende de la concentración, en los sistemas electroquímicos la adsorción es también función de la variable eléctrica que caracteriza el estado del sistema.

Cuando una sustancia adsorbida en el electrodo está en equilibrio con la misma sustancia en el seno de la disolución, los potenciales electroquímicos de la sustancia en ambos estados deben ser iguales. A partir de esta igualdad se obtiene la expresión general de la isoterma de adsorción. De esta expresión se puede pasar a distintas relaciones explícitas que dan cuenta de las varias interacciones que intervienen en los fenómenos de adsorción. Una de las más utilizadas es la Isoterma de Langmuir que durante mucho tiempo ha resuelto problemas cinéticos de reacciones electroquímicas.

Desde hace algunos años también se emplea frecuentemente la Isoterma de Temkin. La aplicación de la Isoterma de Langmuir supone que la especie adsorbida está situada en posiciones fijas y determinadas, formando una monocapa y no tiene en cuenta las distintas interacciones laterales de las especies ó la heterogeneidad de la superficie donde están adsorbidas. Así pues, se supone que la energía de adsorción es independiente de la superficie recubierta por la sustancia adsorbida. En estas condiciones, el equilibrio de adsorción entre las especies en la superficie del metal y en el seno de la disolución conduce a la relación

$$\theta = \frac{B_C}{1 + B_C} \quad (1.1)$$

donde θ es el recubrimiento, C es la concentración y B está relacionada con la entalpía libre de adsorción por

$$B = \exp\left[-\frac{\Delta G^{\circ}_{ad}}{RT}\right] \quad (1.2)$$

La isoterma de adsorción de Langmuir constituye una aproximación para el tratamiento de determinados sistemas, en especial cuando el recubrimiento presenta valores próximos a la unidad, es decir, para recubrimientos muy bajos ó muy altos. Sin embargo, en muchos casos, el suponer que la entalpía libre de adsorción es independiente del recubrimiento, implica importantes limitaciones, sobre todo en los casos de recubrimiento medio.

A menudo la superficie del metal no es perfectamente homogénea y, además, se presentan interacciones laterales entre las especies adsorbidas. Estas interacciones significan que la entalpía libre de adsorción depende del recubrimiento, pues las interacciones entre las especies varían con este factor. Por otra parte, si la superficie no es uniforme las especies tienden a situarse en determinadas posiciones, en función de la energía de adsorción, y ello afecta a la interacción de las especies adsorbidas.

Los sistemas sujetos a estas condiciones se desvían, pues, del comportamiento sencillo de Langmuir. El tratamiento cuantitativo de estos sistemas fue desarrollado por Temkin, sobre la base de suponer que la adsorción en cada elemento de superficie homogéneo sigue la isoterma de Langmuir, y que la entalpía libre de adsorción disminuye con el recubrimiento, de modo prácticamente lineal para recubrimientos medios, esto es, para $0.2 < \theta < 0.8$. Así, se puede escribir

$$\Delta G_{\theta}^{\circ} = \Delta G_0^{\circ} - gRT\theta \quad (1.3)$$

donde $\Delta G_{\theta}^{\circ}$ y ΔG_0° son las entalpías libres estándar de adsorción a recubrimiento θ y a recubrimiento 0, respectivamente. Sustituyendo esta expresión en la ecuación 1.2 y aplicando a cada elemento de superficie homogéneo la ecuación 1.1, por integración se calcula el recubrimiento relativo total que resulta ser

$$\theta = \frac{1}{g} \ln \frac{1 + \frac{B_0 C}{1 + B_0 C \exp(-g)}}{1 + B_0 C \exp(-g)} \quad (1.4)$$

donde B_0 es el valor de la constante de la Isoterma de Langmuir para recubrimiento cero. El parámetro g viene definido por

$$g = \frac{1}{RT} \frac{d(\Delta G^{\circ}\theta)}{d\theta} \quad (1.5)$$

y da cuenta de la variación de la entalpía estándar de adsorción en el recubrimiento. La ecuación 1.4 representa la Isoterma de Temkin.

Si el parámetro g es suficientemente grande, en la región central de la isoterma donde $B_0 C \gg 1 \gg \exp(-g)$, la ecuación 1.4 toma la forma simplificada

$$\theta = \frac{1}{g} \ln(B_0 C) \quad (1.6)$$

Esta relación se conoce como Isoterma de Temkin Logarítmica y es válida para recubrimientos intermedios. La Isoterma de Temkin Logarítmica (1.6), se puede comparar con la Isoterma de Langmuir (1.1) escrita en la forma simplificada

$$\ln \theta - \ln(1 - \theta) = \ln(B_0 C) \quad (1.7)$$

La comparación de ambas ecuaciones indica que el recubrimiento varía con la concentración más rápidamente en el caso de Langmuir que en el caso de Temkin, teniendo en cuenta que g es grande. Ello se debe a que al ir aumentando el recubrimiento, la adsorción de nuevas especies va siendo energéticamente más difícil pues disminuye la variación de entalpía libre, de acuerdo con la ecuación 1.3. La figura 1.1 muestra esquemáticamente las distintas variaciones del recubrimiento con la concentración correspondiente a las dos isoterms.

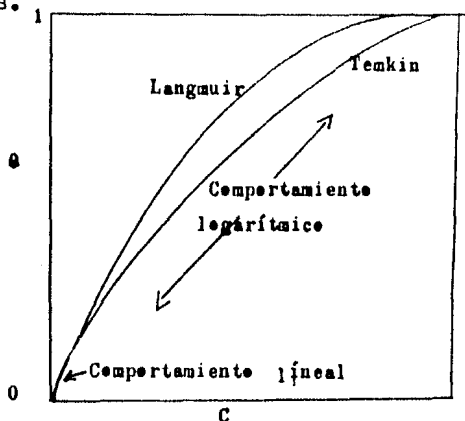


FIGURA 1.1 Comparación de las Isoterms de Langmuir y de Temkin.

Si se tiene en cuenta que la entalpía libre de adsorción es proporcional al recubrimiento, el perfil de la variación de entalpía libre con la coordenada del proceso adsorción-desorción debe cambiar con el recubrimiento. Por analogía con la ecuación 1.5, se puede escribir para la entalpía libre de activación de los procesos de adsorción y desorción:

$$\frac{d(\Delta G_0^\ddagger)}{d\theta} = -gRT \quad (1.8)$$

donde α' es una constante de proporcionalidad que varía entre 0 y 1, según la simetría de las curvas de energía y tiene el significado del factor de simetría. Generalmente α' se puede identificar con $1 - \beta$, donde β es el factor de simetría para el efecto del potencial sobre la transferencia de carga.

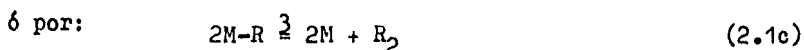
2) Adsorción de Intermedios en Condiciones Langmuir

La cinética de las reacciones electroquímicas de varias etapas, que transcurren a través de intermedios, depende del esquema de la reacción, del comportamiento de los intermedios y de la etapa determinante de la velocidad. Cuando los intermedios de la reacción participan en procesos de adsorción, ocupando posiciones fijas en el electrodo, sin presentar interacciones laterales, se puede aplicar la Isoterma de Langmuir a dichos intermedios..

Considerar una reacción electroquímica en dos etapas, donde la primera etapa



viene seguida por



donde M representa la superficie del electrodo y M-R es el intermedio adsorbido. Como el sistema sigue las condiciones de Langmuir, si se representa por θ la fracción de electrodo recubierto por especie adsorbida, de modo que $(1-\theta)$ es la superficie disponible, para las variaciones de las tres etapas indicadas se puede escribir según sus velocidades

$$j_1 = k'_{red,1} (1-\theta) C_O \exp \left[- \beta_1 \frac{FE}{RT} \right] \quad (2.2a)$$

$$j_{-1} = k'_{ox,1} \theta \exp \left[\frac{(1-\beta_1)FE}{RT} \right] \quad (2.2b)$$

$$j_2 = k'_{red,2} C_0 \theta \exp\left[-\beta_2 \frac{FE}{RT}\right] \quad (2.2c)$$

$$j_{-2} = k'_{ox,2} (1-\theta) C_{R_2} \left[\exp\left(\frac{(1-\beta_2)FE}{RT}\right) \right] \quad (2.2d)$$

$$j_3 = k_3 \theta^2 \quad (2.2e)$$

$$j_{-3} = k_{-3} (1-\theta)^2 C_{R_2} \quad (2.2f)$$

Mediante estas ecuaciones se pueden obtener expresiones generales de la cinética del proceso. Sin embargo, como las ecuaciones resultantes son complicadas y difíciles de interpretar, se tratan tan sólo casos límites.

ESQUEMA A. En primer lugar, considérese el esquema de reacción formado por las ecuaciones 2.1a y 2.1b, es decir, las etapas 1 y 2.

Caso A.1. Suponer que la etapa 1 es una reacción de equilibrio y la etapa 2 es la etapa determinante de la velocidad. Así, $j_1 = j_{-1}$, de modo que

$$k'_{red,1} (1-\theta) C_0 \exp\left[-\beta_1 \frac{FE}{RT}\right] = k'_{ox,1} \theta \exp\left[\frac{(1-\beta_1)FE}{RT}\right] \quad (2.3)$$

de donde

$$\theta = \frac{k'_{red,1} C_0}{k'_{red,1} C_0 + k'_{ox,1} \exp\left[\frac{FE}{RT}\right]} \quad (2.4)$$

A potenciales suficientemente altos negativos, resulta

$$j = j_2 = 2Fk'_{red,2} C_0 \theta \exp\left[-\beta_2 \frac{FE}{RT}\right]$$

$$= 2Fk'_{red,2} C_0 \frac{k'_{red,1} C_0 \exp\left[-\beta_2 \frac{FE}{RT}\right]}{k'_{red,1} C_0 + k'_{ox,1} \exp\left[\frac{FE}{RT}\right]} \quad (2.5)$$

Dentro de este esquema cabe considerar dos casos límites, en función del valor del recubrimiento.

Si θ es muy pequeño, es decir, $k'_{red,1} C_0 \ll k'_{ox,1} \exp(FE/RT)$ la ecuación 2.5 queda

$$j = 2F \frac{k'_{red,2} k'_{red,1} C_0^2}{k'_{ox,1}} \exp\left[-\frac{(1+\beta_2)FE}{RT}\right] \quad (2.6)$$

Cuando $\theta \approx 1$, ó sea, $k'_{red,1} C_0 \gg k'_{ox,1} \exp(FE/RT)$, la ecuación 2.6 queda

$$j = 2Fk'_{red,2} C_0 \exp\left[-\beta_2 \frac{FE}{RT}\right] \quad (2.7)$$

Caso A.2. Suponer ahora que la etapa 1 es la etapa determinante de la velocidad y la etapa 2 es una reacción de equilibrio. Luego, $\nu_2 = \nu_{-2}$ ó sea,

$$k'_{red,1} C_0 \theta \exp\left[-\beta_2 \frac{FE}{RT}\right] = k'_{ox,2} C_{R_2} (1-\theta) \exp\left[\frac{(1-\beta_2)FE}{RT}\right] \quad (2.8)$$

$$y \quad \theta = \frac{k'_{ox,2} C_{R_2}}{k'_{ox,2} C_{R_2} + k'_{red,2} C_0 \exp\left[-\frac{FE}{RT}\right]} \quad (2.9)$$

A potenciales catódicos altos y procediendo como antes, se tiene $j = j_1$

$$\begin{aligned} &= 2Fk'_{red,1} C_0 (1-\theta) \exp\left[-\beta_1 \frac{FE}{RT}\right] \\ &= 2Fk'_{red,1} C_0 \frac{k'_{red,2} C_0 \exp(-FE/RT)}{k'_{ox,2} C_{R_2} + k'_{red,2} C_0 \exp\left[-\frac{FE}{RT}\right]} \exp\left[-\beta_1 \frac{FE}{RT}\right] \end{aligned} \quad (2.10)$$

Si θ es muy pequeño

$$j = 2Fk'_{red,1} C_0 \exp\left[-\beta_1 \frac{FE}{RT}\right] \quad (2.11)$$

y si $\theta \approx 1$

$$j = 2Fk'_{red,1} \frac{k'_{red,2} C_0^2}{k'_{ox,2} C_{R_2}} \exp\left[-\frac{(1+\beta_1)FE}{RT}\right] \quad (2.12)$$

Las ecuaciones 2.6, 2.7, 2.8 y 2.9 permiten deducir las pendientes de Tafel y los ordenes de reacción respecto a la forma oxidada y respecto a la forma reducida para los distintos casos límite estudiados. Los resultados están recogidos en la tabla 2.1.

ESQUEMA B. Considere a continuación el esquema de reacción constituido por las ecuaciones 2.1a y 2.1c, esto es, la etapa 1 y la etapa 3.

Caso B.1. Supóngase primero que la etapa 1 es una reacción de equilibrio y la etapa 3 es la etapa determinante de la velocidad. Como antes, $\nu_1 = \nu_{-1}$ y, en consecuencia el resultado de recubrimiento viene dado por la ecuación 2.4. Cuando el potencial es suficientemente negativo, la densidad de corriente viene siendo

$$\begin{aligned}
 j &= j_3 \\
 &= 2Fk_3\theta^2 \\
 &= 2Fk_3 \left[\frac{k'_{\text{red},1} C_0}{k'_{\text{red},1} C_0 + k'_{\text{ox},1} \exp(FE/RT)} \right]^2 \quad (2.13)
 \end{aligned}$$

y si θ es muy pequeño

$$j = 2F k_3 \frac{k'^2_{\text{red},1}}{k'^2_{\text{ox},1}} C_0^2 \exp\left[-\frac{2FE}{RT}\right] \quad (2.14)$$

mientras que si $\theta \approx 1$, resulta

$$j = 2Fk_3 \quad (2.15)$$

Caso B.2. Si se supone que la etapa 1 es la determinante de velocidad y la etapa 3 es una reacción de equilibrio, se tiene $\nu_3 = \nu_{-3}$, ó sea,

$$k_3\theta^2 = k_{-3}(1-\theta)^2 C_{R_2} \quad (2.16)$$

de donde

$$\theta = \frac{k_{-3}^{1/2} C_{R_2}^{1/2}}{k_3^{1/2} + k_{-3}^{1/2} C_{R_2}^{1/2}} \quad (2.17)$$

A potenciales suficientemente negativos, se puede escribir

$$j = j_1$$

$$= 2Fk'_{red,1} (1-\theta) C_0 \exp\left[-\frac{\beta_1 FE}{RT}\right]$$

$$= 2Fk'_{red,1} \frac{k_3^{1/2}}{k_3^{1/2} + k_{-3}^{1/2} + C_{R_2}^{1/2}} C_0 \exp\left[-\beta_1 \frac{FE}{RT}\right] \quad (2.18)$$

que si θ es muy pequeño, queda

$$j = 2Fk'_{red,1} C_0 \exp\left[-\beta_1 \frac{FE}{RT}\right] \quad (2.19)$$

y si $\theta \approx 1$, toma la forma

$$j = 2Fk'_{red,1} \left[\frac{k_3}{k_{-3}}\right]^{1/2} \frac{C_0}{C_{R_2}^{1/2}} \exp\left[-\beta_1 \frac{FE}{RT}\right] \quad (2.20)$$

En la tabla 2.1 se reúne la información deducida de las ecuaciones 2.14, 2.15, 2.19 y 2.20 para los casos límite correspondientes. Las condiciones de la isoterma de Langmuir aplicada en este tratamiento, son válidas para $\theta \rightarrow 0$ y para $\theta \rightarrow 1$.

Para recubrimientos intermedios, es decir, cuando $0.2 < \theta$ y cuando $\theta < 0.8$, hay que tener presente otros factores, como las interacciones entre las especies adsorbidas y el efecto de la heterogeneidad de la superficie del electrodo.

TABLA 2.1

Características de los mecanismos de la reacción 1.1 con adsorción de intermedios. (1).

Mecanismo	e.d.v.	θ	Orden respecto		$\left[-\frac{\partial E}{\partial \ln j} \right]$
			O	R	
(1) y (2)	(1)	$\rightarrow 0$	1	0	RT/β_1^F
		$\rightarrow 0.5$	$1+\beta_1$	-1	$RT/2\beta_1^F$
		$\rightarrow 1$	2	-1	$RT/(1+\beta_1)^F$
	(2)	$\rightarrow 0$	2	0	$RT/(1+\beta_1)^F$
		$\rightarrow 0.5$	$1+\beta_2$	0	$RT/2\beta_2^F$
		$\rightarrow 1$	1	0	RT/β_2^F
(1) y (3)	(1)	$\rightarrow 0$	1	0	RT/β_1^F
		$\rightarrow 0.5$	1	$-\beta_1/(1+\beta_3)$	RT/β_1^F
		$\rightarrow 1$	1	-1/2	RT/β_1^F
	(3)	$\rightarrow 0$	2	0	$RT/2F$
		$\rightarrow 0.5$	$2\beta_3$	0	$RT/2\beta_3^F$
		$\rightarrow 1$	0	0	∞

CAPITULO II. TRABAJO EXPERIMENTAL

1) INTRODUCCION

El objetivo de este trabajo experimental es caracterizar el comportamiento frente a la corrosión de la aleación Zn-Al-Cu (Zinalco), en agua de mar artificial, en cuanto a la determinación del mecanismo y cinética de la corrosión.

El estudio del mecanismo es en base a parámetros cinéticos como: pendiente de Tafel y orden de reacción fundamentalmente, así como el análisis de productos de la disolución anódica por diferentes técnicas analíticas.

2) EQUIPO NECESARIO

- a. Potenciostato-Galvanostato.
- b. Programador de Voltaje (Chemical Electronics).
- c. Registrador X-Y (YEW Modelo 3036).

3) MATERIAL Y REACTIVOS

- a. Agua Bidestilada.
- b. Cloruro de Sodio y Sulfato de Sodio.
- c. Celda Electroquímica (Tres Electrodo).
- d. Electrodo de Referencia de Calomelanos Saturado.
- e. Dos Contra-electrodos de Grafito.
- f. Electrodo de Trabajo de la Aleación.

4) ELECTRODOS

Se utiliza como electrodo de trabajo una aleación de Zn-21%Al-2%Cu, proporcionada por el Instituto de Investigación en Materiales de la U.N.A.M. (2), de la cual se han cortado trozos en forma rectangular, los cuales, se han recubierto de baquelita, dejando una superficie expuesta de 1 cm^2 . Antes de cada experiencia, los electrodos se pulían con abrasivos de diferente tamaño de grano, se lavaban con agua destilada, se desengrasaban, se lavaban con agua bidestilada y finalmente se secaban.

Como contra-electrodos se han utilizado dos barras de grafito (electrodos auxiliares), de alta pureza, colocados simétricamente respecto al electrodo de trabajo con el fin de mantener simétrico el campo eléctrico y el gradiente de potencial en la solución y como electrodo de referencia se ha utilizado en todos los casos el de calomelanos saturado termostataado a 25°C, al cual se le adapta un capilar de Luggin.

La celda electroquímica empleada es la convencional, ver figura II.1, que consta de un matraz de un litro de capacidad, con cinco bocas, cuatro de las cuales se emplean para introducir los tres electrodos. La quinta boca es para un burbujeador con punta porosa, por medio del cual se introduce nitrógeno a la solución para desplazar el oxígeno existente en ella.

5) PREPARACION DE LAS SOLUCIONES

El diseño de ensayos acelerados en un medio ambiente que simule el comportamiento frente a la corrosión en agua de mar artificial (representada como agua de mar natural), presenta muchos problemas.

El agua de mar es mucho más compleja en su composición que una solución de cloruro de sodio y debe de contemplarse como un medio biológicamente activo. En efecto tiene ó contiene gran cantidad de especies biológicas así como moléculas orgánicas e inorgánicas. Otra propiedad adicional del agua de mar natural, comparada con la sintética, es su gran capacidad como solución reguladora.

Las soluciones más comúnmente utilizadas para simular agua de mar, son las sintéticas y las de cloruro de sodio al 3.5%. El agua de mar sintética (A.S.T.M. D1141. Standard Specification for Substitute Ocean Water, 1963. Annual Book of A.S.T.M. Standards, Volumen II,02). (3)., incluye los constituyentes inorgánicos mayoritarios en el agua de mar natural.

En muchísimos países se han venido usando diferentes formulas de agua de mar. En esencia, dichas aguas son soluciones salinas muy diversas que como común denominador, están compuestas de NaCl (15-50 g/l) y MgCl₂ (2-5 g/l), pudiendo contener otros productos en pequeña concentración, estos pueden ser:

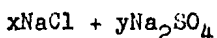
KCl, CaCl₂, SrCl₂, NaBr, NaF, Na₂SO₄, K₂SO₄, MgSO₄, CaCO₃, NaHCO₃, Na₂HPO₄, H₃BO₃, con un pH que está comprendido entre 7.8 y 8.2.

En este trabajo y debido a que el objetivo principal era la determinación del mecanismo de corrosión del Zinalco en el que lo determinante era la posible influencia del ión cloruro, se habla de agua de mar artificial sólo en cuanto a la concentración de cloruro de sodio.

En efecto las concentraciones de cloruro de sodio oscilan en la mayoría de aguas artificiales entre 15 g/l (aproximadamente 0.26 M) y 30 g/l (0.52 M), que constituyen el intervalo de concentración de los iones cloruro estudiados. La presencia de Na₂SO₄ se justifica únicamente a efectos de ajuste de la fuerza iónica al variar la concentración de iones cloruro en el intervalo considerado de una solución a otra.

Se trabajó con disoluciones de fuerza iónica constante e igual a 1, variando la concentración de iones cloruro desde 0.1 M hasta 0.5 M, ajustando fuerza iónica con sulfato de sodio.

Disoluciones Utilizadas:



$$x + y = 1 \text{ M}$$

$$x\text{NaCl} = 0.1 \text{ a } 0.5 \text{ M}$$

$$I = 1$$

Los reactivos utilizados en todos los casos fueron de calidad analítica. Enseguida se dan los reactivos utilizados y los cálculos para preparar las soluciones.

SUSTANCIAS: NaCl y Na₂SO₄

FORMULA:

$$I = 1$$

$$I = 1/2 \left[z_1^2 \cdot C_1 + z_2^2 \cdot C_2 + \dots + z_n^2 \cdot C_n \right]$$

donde:

I = Fuerza Iónica.

Z = Carga ó Valencia.

C = Concentración.

DATOS

$$Cl^- = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$$

$$SO_4^{=} = ?$$

$$I = 1$$

Representando en la ecuación de I la concentración y carga de las sales queda:

$$I = 1/2 \left[\left(z_{Na^+}^2 \cdot C_{Na^+} \right) + \left(z_{Cl^-}^2 \cdot C_{Cl^-} \right) + \left(2z_{Na^+}^2 \cdot C_{Na^+} \right) + \left(z_{SO_4^{=}}^2 \cdot C_{SO_4^{=}} \right) \right]$$

Para NaCl:

$$C_{Na^+} = C_{Cl^-} = C_1$$

Para Na₂SO₄:

$$C_{Na^+} = C_{SO_4^{=}} = C_2$$

Entonces, simplificando queda:

$$I = 1/2 \left[C_1 (z_{Na^+}^2 + z_{Cl^-}^2) + C_2 (2z_{Na^+}^2 + z_{SO_4^{=}}^2) \right]$$

Despejando C_2 que es la concentración del sulfato de sodio nos queda:

$$2I - C_1(z_{Na^+}^2 + z_{Cl^-}^2) = C_2(2z_{Na^+}^2 + z_{SO_4^{2-}}^2)$$

$$C_2 = \frac{2I - C_1(z_{Na^+}^2 + z_{Cl^-}^2)}{(2z_{Na^+}^2 + z_{SO_4^{2-}}^2)}$$

Mediante la fórmula anterior y para las cinco concentraciones de iones cloruro empleadas para fuerza iónica igual a 1 se pueden obtener las concentraciones de los iones sulfato como se muestra a continuación:

<u>NaCl</u>	<u>Na₂SO₄</u>
$C_1 = 0.1M$	$C_2 = \frac{2(1) - 0.1(1^2 + 1^2)}{2(1)^2 + (2)^2} = 0.3M$
$C_1 = 0.2M$	$C_2 = \frac{2 - 0.2(2)}{6} = \frac{1.6}{6} = 0.26M$
$C_1 = 0.3M$	$C_2 = \frac{2 - 0.3(2)}{6} = \frac{1.4}{6} = 0.23M$
$C_1 = 0.4M$	$C_2 = \frac{2 - 0.4(2)}{6} = \frac{1.2}{6} = 0.2M$
$C_1 = 0.5M$	$C_2 = \frac{2 - 0.5(2)}{6} = \frac{1.0}{6} = 0.17M$

Ya teniendo sus concentraciones podemos prepararlas:

<u>NaCl</u>	<u>Na₂SO₄</u>
0.1M ... 5.8 g/l	0.30M ... 42.60 g/l
0.2M ... 11.6 g/l	0.27M ... 37.77 g/l
0.3M ... 17.4 g/l	0.23M ... 33.10 g/l
0.4M ... 23.2 g/l	0.20M ... 28.40 g/l
0.5M ... 29.0 g/l	0.17M ... 23.57 g/l

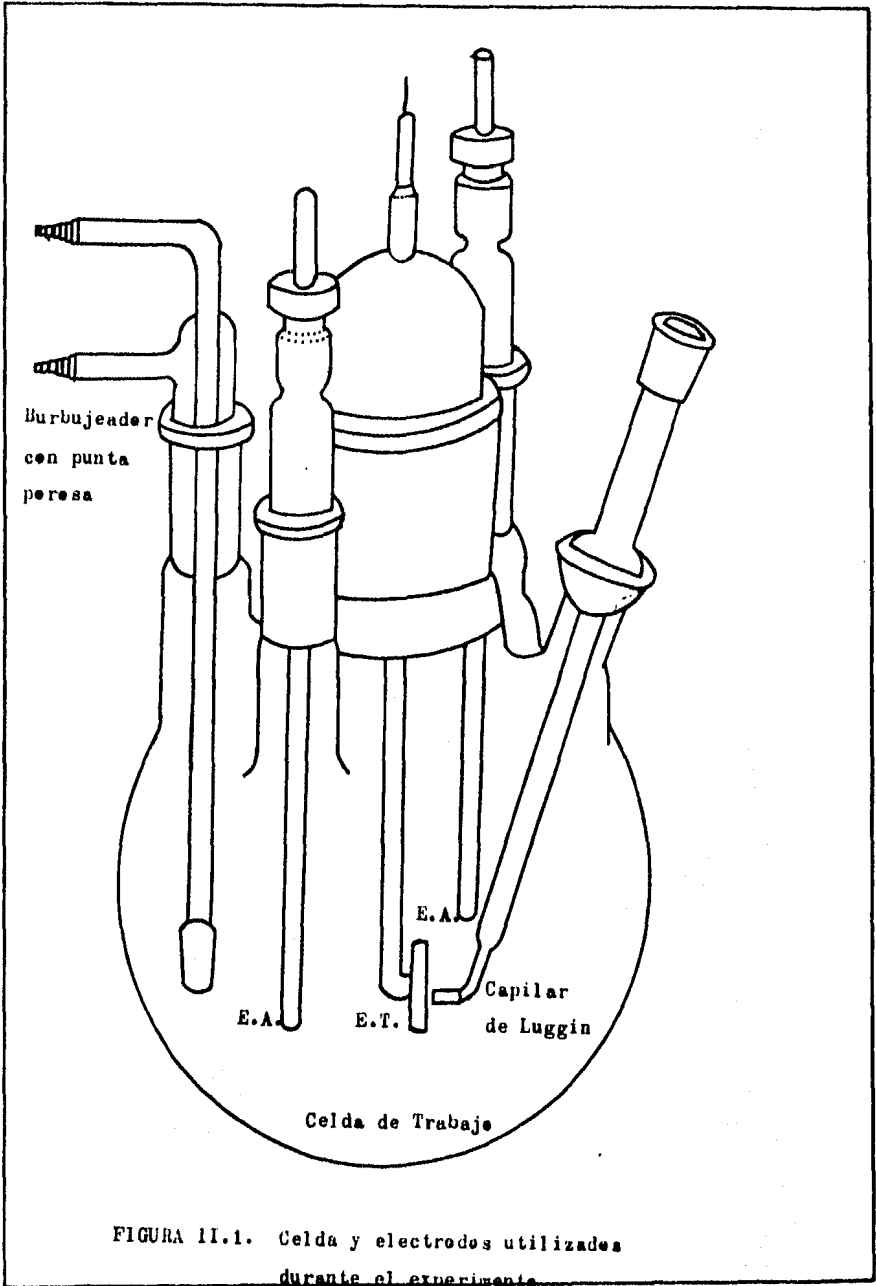
6) OBTENCION DE DATOS EXPERIMENTALES

Para el trazado de las curvas de polarización, se ha empleado un Potenciostato/Salvanostato del tipo VIMAR IG-2EV, 30 V, 1 Amp, tiempo de respuesta de 5 μ segs. y estabilidad de ± 1 mV, ver la figura II.2.

Las curvas de polarización se han obtenido en condiciones estacionarias, a partir del potencial libre de corrosión el cual, se dejaba estabilizar durante un tiempo de 15 minutos. Posteriormente, se procedía a obtener los puntos de la curva de polarización potenciostáticamente, registrándose los valores de la corriente en estado estacionario.

El tiempo necesario para lograr una corriente pseudoeestacionaria fue de tres minutos, imponiéndose intervalos de potencial de 100 mV. Para los datos de polarización a bajo sobrepotencial (< 60 mV), se realizaron incrementos de 10 mV, empezando a potenciales más catódicos que el de corrosión.

Los valores de la corriente estacionaria se obtienen asimismo al cabo de tres minutos. Estos datos de polarización se procesaban con una microcomputadora APPLE II PLUS, mediante la aplicación del Programa VICOR, que resultó ser el que más se ajustaba a los datos experimentales obtenidos en comparación con otros programas reportados en la bibliografía, fundamentalmente los propuestos por Mansfeld y Greene, (5) y (6), respectivamente.



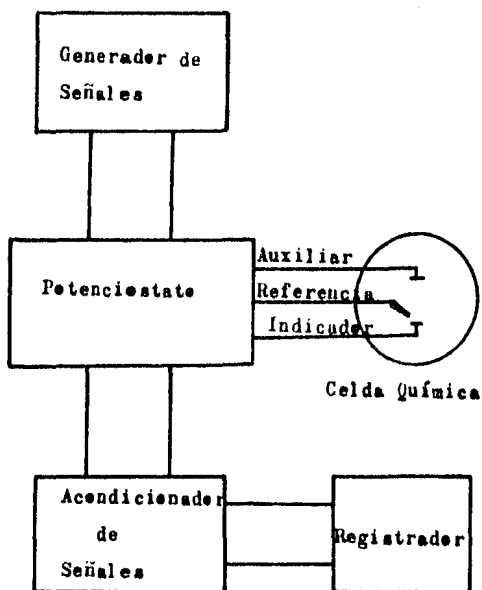


FIGURA II.2. Instrumental Utilizado en Laboratorio.
Instrumental Electroquímico Generalizado.

CAPITULO III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En las figuras III.1, III.2, III.3, III.4, III.5, se presentan las curvas de polarización anódica correspondientes a un electrodo de Zn-21%Al-2%Cu en disoluciones de cloruro de sodio de diferente concentración y fuerza iónica igual a 1, ($x\text{NaCl} + y\text{Na}_2\text{SO}_4 = x + y = 1\text{M}$).

Las curvas de polarización se obtuvieron en condiciones potencioestáticas estacionarias. Los correspondientes valores de la intensidad estacionaria se alcanzaban al cabo de tres minutos, realizando así, incrementos de potencial de 100 mV.

Como se puede observar en la figura III.6, existen dos zonas claramente diferenciadas. La primera zona a bajos sobrepotenciales, correspondiente a la zona de disolución inicial, la cual, presenta, un comportamiento aproximadamente lineal (Tafeliano); la segunda zona, en cambio, se aparta del comportamiento lineal, presentando una gran curvatura.

Por la zona de potenciales a que tiene lugar la desviación del comportamiento lineal puede ser debida principalmente a dos causas:

- a) Influencia de la difusión (polarización de concentración).
- b) Influencia de la caída óhmica (polarización óhmica) por las altas intensidades que se producen en esta zona de la curvatura de polarización.

Dado que se pretendían obtener parámetros cinéticos a partir de la curva de polarización, basados únicamente en un control de la reacción anódica por el proceso de transferencia de carga y con objeto de eliminar la influencia de los otros tipos de polarización, se procedió a obtener solamente la zona de polarización a bajos sobrepotenciales.

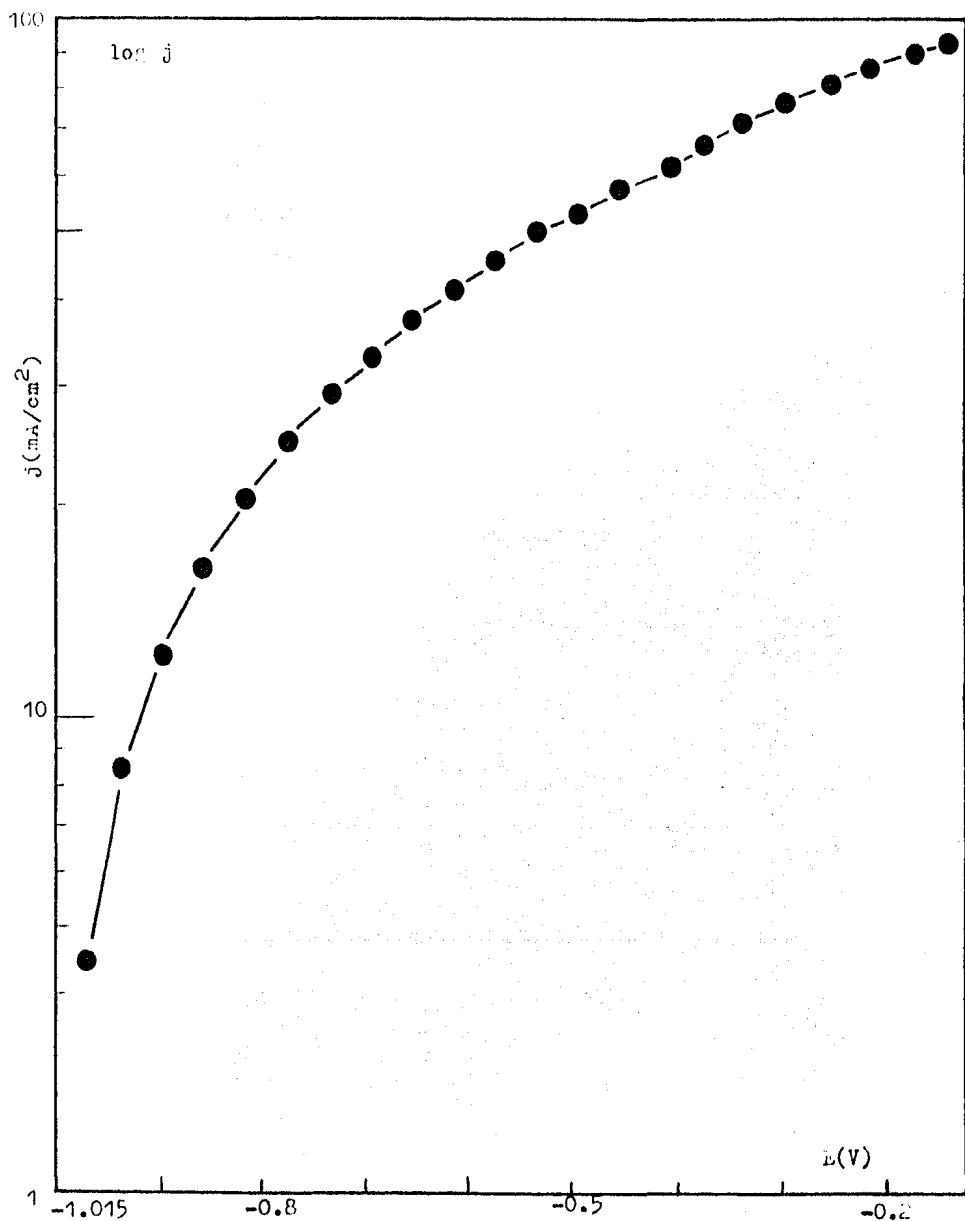


FIGURA III.1. Curva de polarización potencioestática estacionaria del zinc, en solución 0.1M de iones cloruro.

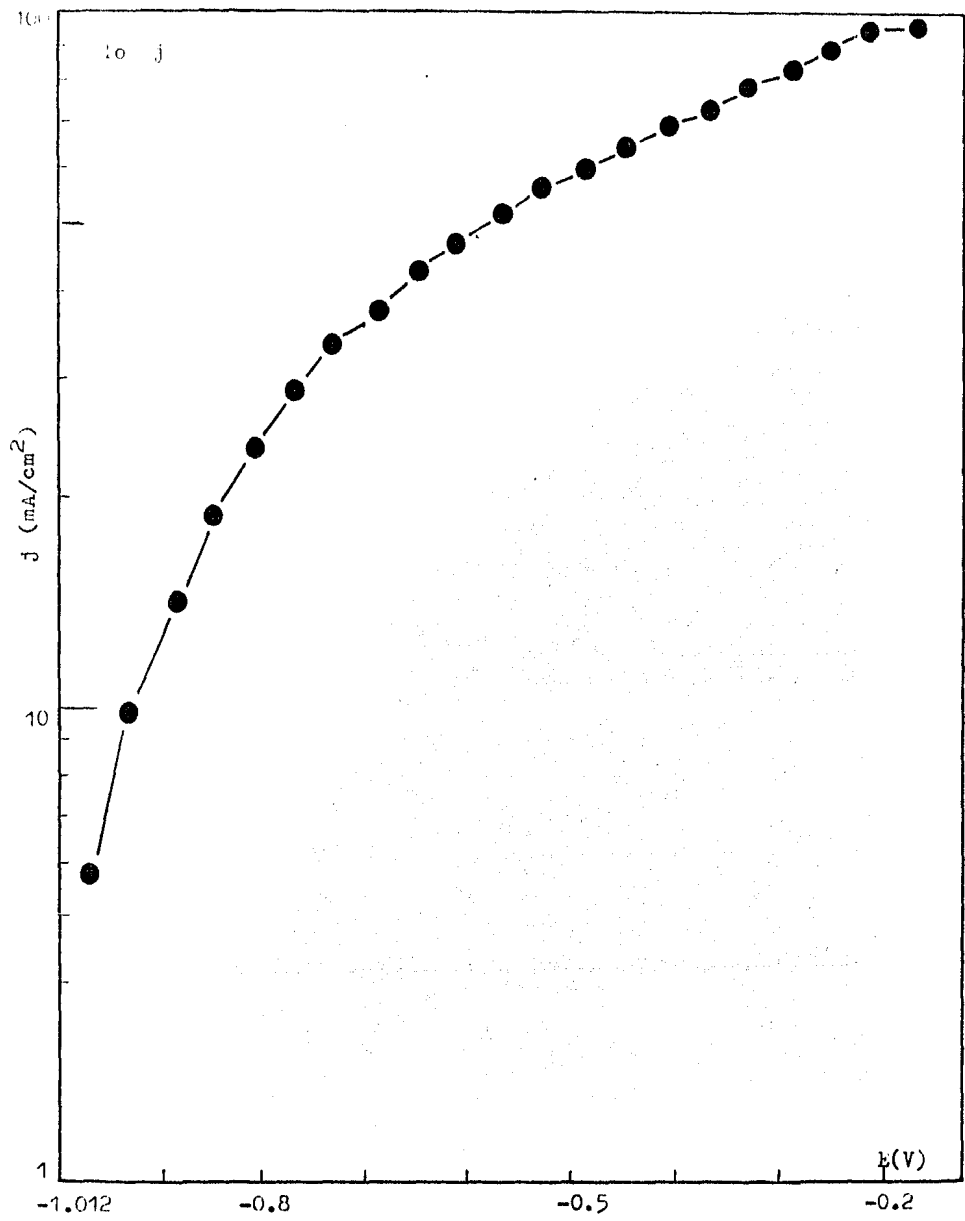


FIGURA III.2. Curva de polarización potencioestática estacionaria del zinc, en solución 0.2M de iones cloruro.

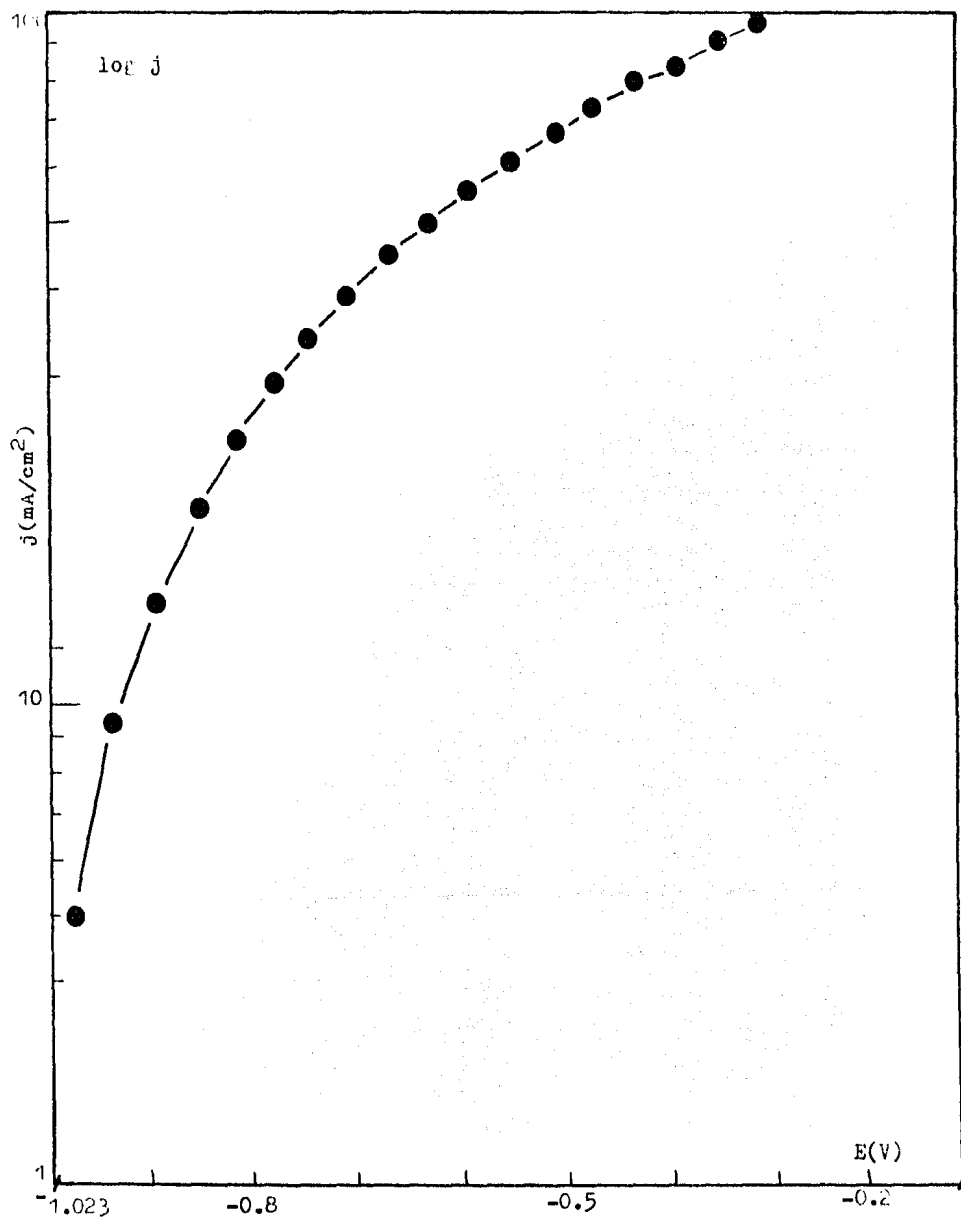


FIGURA III.3. Curva de polarización potencioestática estacionaria de una aleación zincalco en una solución 0.3M de NaCl cloruro.

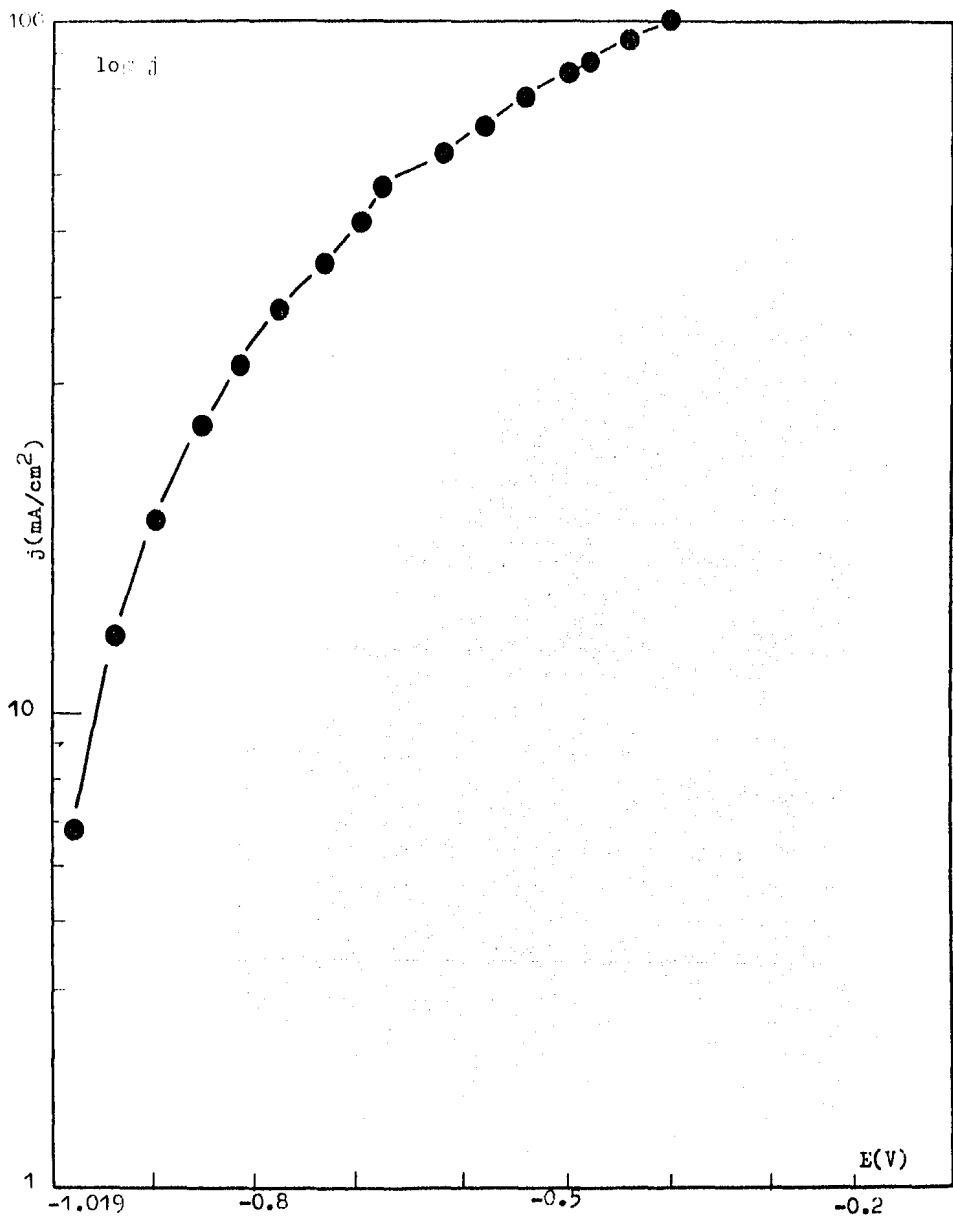


FIGURA III.4. Curva de polarización del zinc a una solución 0.4M.

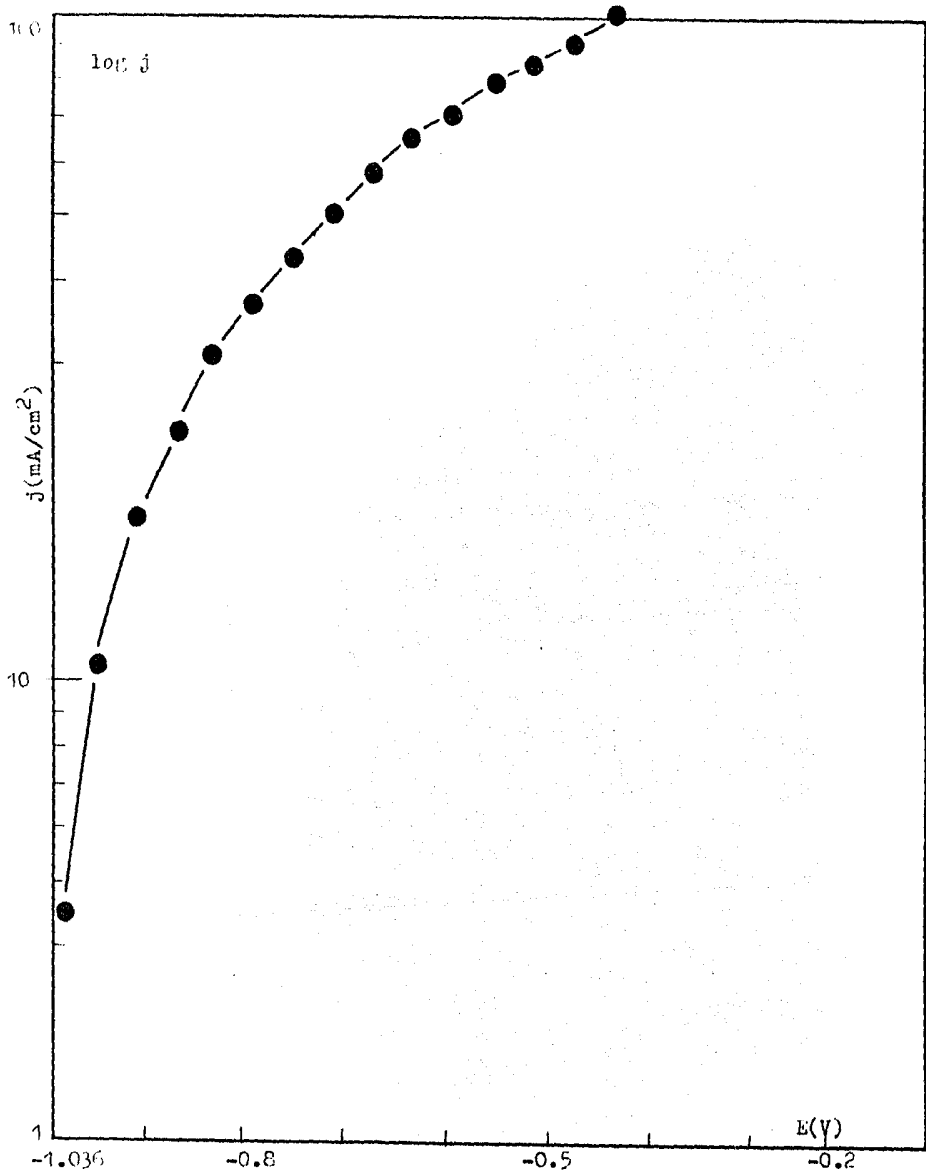


FIGURA III.5. Curva de polarización potenciales estacionaria del zinc, en solución 0.5% de iones cloruro.

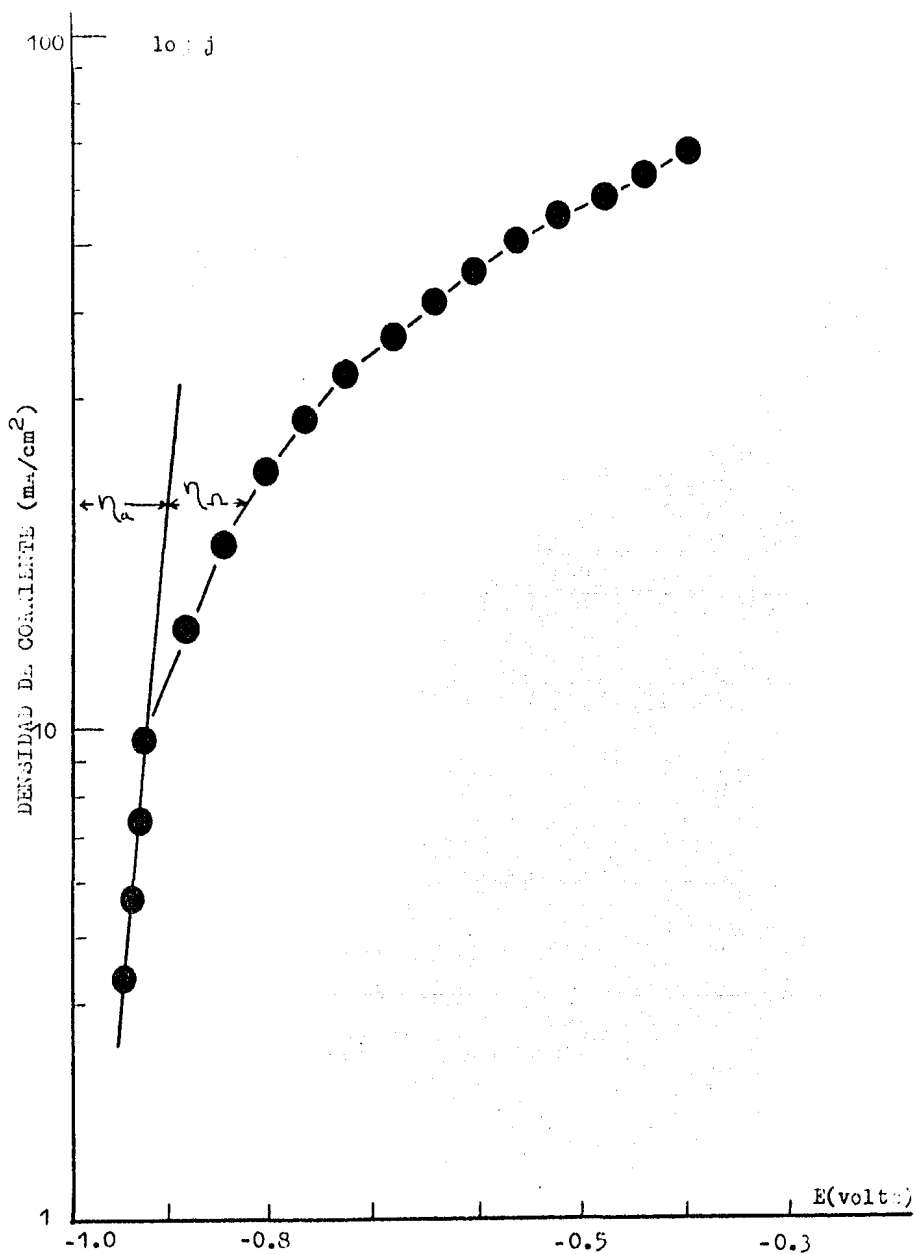


FIGURA III.6. Curva de polarización potencioestática estacionaria de una aleación Zn-22%Al-1%Cu, en una solución 0.1 M de iones cloruro ($x\text{NaCl}-y\text{Na}_2\text{S}_4$, $x + y = 1 \text{ M}$) a 25°C.

Una vez obtenidas las curvas de polarización se ha realizado el análisis químico de los productos formados en el proceso anódico. En primer lugar, una muestra de cada una de las disoluciones empleadas, se ha analizado mediante espectroscopía de Absorción Atómica (equipo Perkin Elmer Modelo 303), para determinar la presencia de Zn, Al, Cu, componentes de la aleación. En todas las disoluciones ensayadas el análisis ha resultado positivo únicamente para el cinc.

Para los datos de polarización a bajo sobrepotencial, menor a los 60 mV, se realizó lo siguiente:

- a) Obtención de un Ecorr Estable.
- b) Polarizar 30 mV más catódico que el Ecorr.
- c) Incrementar 10 mV en dirección anódica cada tres minutos.

Se han obtenido las siguientes secuencia de polarización en estado estacionario, para cada una de las disoluciones estudiadas.

A partir de estas tablas de valores (E,I), se dedujeron los parámetros cinéticos por el método VICOR. Para el Programa VICOR se utilizaron sólo cinco puntos. La superficie del electrodo de trabajo fue de 1 cm^2 .

0.1 M NaCl

Ecorr = -0.956 V

<u>E (volts)</u>	<u>I (mA)</u>	
-0.986	-0.196	
-0.976	0.03	BA = 88.2
-0.966	1.85	BC = 234.5
-0.956	4.02	Icorr = 4.03
-0.946	6.53	Error = 14.9%
-0.936	8.48	
-0.926	9.98	

0.2 M NaCl

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

<u>E (volts)</u>	<u>I(mA)</u>	
-0.970	-2.28	
-0.960	0.08	BA = 87.1
-0.950	3.12	BC = 85.9
-0.940	6.31	$I_{corr} = 5.03$
-0.930	8.95	Error = 11.6%
-0.920	10.99	
-0.910	12.69	

0.3 M NaCl

$E_{corr} = -0.918 \text{ V}$

<u>E(volts)</u>	<u>I(mA)</u>	
-0.948	-0.4	
-0.938	2.5	BA = 88.5
-0.928	5.8	BC = 105.97
-0.918	8.8	$I_{corr} = 5.59$
-0.908	10.75	Error = 19.4%
-0.898	12.46	

0.4 M NaCl

$E_{corr} = -0.935 \text{ V}$

<u>E (volts)</u>	<u>I(mA)</u>	
-0.965	-2.00	
-0.955	0.02	BA = 83.2
-0.945	2.82	BC = 118.98
-0.935	5.83	$I_{corr} = 5.06$
-0.925	8.80	Error = 9.2%
-0.915	10.97	

0.5 M NaCl

$E_{corr} = -0.933$

<u>E(volts)</u>	<u>I(mA)</u>	
-0.963	-0.35	
-0.953	4.00	BA = 233.35
-0.943	7.98	BC = 109.93
-0.933	11.39	$I_{corr} = 13.65$
-0.923	13.72	Error = 9.6%
-0.913	15.72	

CAPITULO IV. DISCUSION DE RESULTADOS

Dada la naturaleza de las curvas de polarización obtenidas en estado estacionario, ver figura IV.1, que presentan una fuerte influencia de la caída óhmica y como alternativa de los procedimientos de corrección de la resistencia no compensada (interrupción de corriente, pulsos, etc.), se han evaluado los parámetros cinéticos con los datos de polarización obtenidos a bajo sobrepotencial, empleándose para el cálculo de los mismos el Programa VICOR anteriormente citado en el capítulo III.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla I, donde se observa que la Pendiente de Tafel anódica a las diferentes concentraciones de iones cloruro, es casi la misma ó mejor dicho se encuentra dentro del rango ó intervalo de 80 a 90 mV/década y su corriente de corrosión también es casi la misma (aproximadamente de 5).

TABLA I

Parámetros cinéticos obtenidos mediante el Programa VICOR.

NaCl, M	Pendiente de Tafel b_a , mV/década	Intensidad de Corrosión I_{corr} , mA
0.1	88.2	4.03
0.2	87.1	5.03
0.3	88.5	5.59
0.4	83.2	5.06

La Pendiente de Tafel obtenida en promedio es de 86.7 ± 3.8 mV/década, y el orden de reacción respecto a los iones cloruro es:

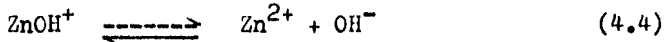
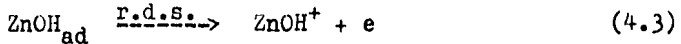
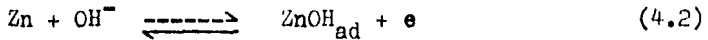
$$\beta_{Cl^-} = (\partial \log j / \partial \log \{Cl^-\})_E = 0$$

y ambos, están de acuerdo con la siguiente ecuación cinética experimental:

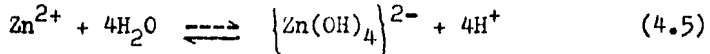
$$j_a = k_a \cdot \exp(0.69 FE/RT) \quad (4.1)$$

válida para la zona de disolución inicial de la curva de polarización.

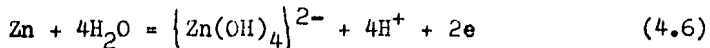
Un posible mecanismo consistente con la ecuación cinética anterior sería:



Adicionalmente, la reacción para la formación del ión complejo $\{\text{Zn}(\text{OH})_4\}^{2-}$, el cual se supone en equilibrio:



por lo que la reacción global puede expresarse como:



Cuando la etapa 4.3, es la determinante de la velocidad de la reacción y la concentración de H^+ en la superficie del electrodo es $\{\text{H}^+\}_{x=0}$, se tiene:

$$j_a = k_a \{\text{H}^+\}^{1-} \exp(1 + \beta)FE/RT \quad (4.7)$$

donde k_a y β son respectivamente la constante de velocidad y el coeficiente de simetría. Se ha supuesto que el grado de recubrimiento θ por la especie ZnOH_{ad} es bajo y que es válida la Isoterma de Langmuir, estando la etapa 4.2 en condiciones de quasi-equilibrio.

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

En estado estacionario, los iones H^+ y $\{Zn(OH)_4\}^{2-}$ producidos, deben difundir continuamente. Entonces, la corriente debe ser proporcional a las velocidades de difusión de el $\{H^+\}$ y $\{Zn(OH)_4\}^{2-}$.

Lo anterior puede expresarse como:

$$j_a = -2FD \{Zn(OH)_4\}^{2-} \cdot (\partial \{Zn(OH)_4\}^{2-} / \partial x)_{x=0}$$

$$= -2FD_{H^+} / 4 (\{H^+\} / x)_{x=0} \quad (4.8)$$

Aplicando la teoría de la capa difusional de Nernst, se puede simplificar la ecuación 4.8. Asimismo, se supone que $\{H^+\}_{x=0}$ es mucho mayor que la $\{H^+\}$ en el seno de la disolución. Entonces:

$$j_a = 2FD_{H^+} (\{H^+\})_{x=0} / 4\delta$$

$$= 2FD \{Zn(OH)_4\}^{2-} \cdot (\{Zn(OH)_4\}^{2-})_{x=0} / \delta \quad (4.9)$$

Sustituyendo en la ecuación cinética 4.7, se tiene

$$j_a = k_a \{H^+\}^{-1} \cdot \exp \left[(1 + \beta) FE / RT \right]$$

$$= k_a (1 / j_a \cdot 4\delta / 2FD_{H^+}) \cdot \exp \left[(1 + \beta) FE / RT \right] \quad (4.10)$$

y

$$j_a = \sqrt{2Fk_a D_{H^+} / 4\delta} \cdot \exp \left[(1 + \beta) FE / 2RT \right] \quad (4.11)$$

De la ecuación 4.11, puede deducirse el valor de la pendiente de Tafel y el orden de reacción respecto a los iones cloruro.

$$b_a = (\partial E / \partial \log j_a)_{[Cl^-]} = 2.3 \{ 2RT / (1 + \beta) F \} = 80 \text{ mV} \quad (4.12)$$

$$\rho_{Cl^-} = (\partial \log j_a / \partial \log [Cl^-])_E = 0 \quad (4.13)$$

En las condiciones de adsorción de Langmuir supuestas el mecanismo propuesto predice una pendiente de Tafel de 80 mV y un orden de reacción respecto a los iones cloruro de 0. Estos parámetros cinéticos están en buen acuerdo con los encontrados experimentalmente.

La consistencia termodinámica del mecanismo propuesto puede comprobarse en base a un análisis de las energías libres de reacción de las reacciones involucradas. (8). En la tabla II, se presentan los parámetros termodinámicos utilizados.

TABLA II. PARAMETROS TERMODINAMICOS

Especie	Energía Libre Estándar de Formación. ΔG° , Kcal/mol.
$Zn(OH)_4^{2-}$	-206.2
$ZnOH_{ad}$	- 65.8
$ZnOH^+$	- 78.7
OH^-	- 37.6
Zn^{2+}	- 35.14
H_2O	- 56.7

Reacción	Energía Libre Estándar de Reacción. ΔG° , Kcal.
(4.2)	- 28.2
(4.3)	- 12.9
(4.4)	- 5.96
(4.2) - (4.4)	- 35.14

El valor de la energía libre estándar de reacción global, - 35.14 Kcal, coincide con el reportado en la bibliografía para la energía libre de formación de la especie Zn^{2+}

El correspondiente análisis de los productos de la disolución anódica efectuado por espectroscopía ultra-violeta (?), señala la presencia de una única especie que absorbe a aproximadamente 200 milimicras, que podría corresponder al ión zincato $\{Zn(OH)_4\}^{2-}$, ver la figura IV.2.

El análisis por absorción atómica ha indicado asimismo la presencia de Zn^{2+} y la ausencia de Al^{3+} y Cu^{2+} .

Los análisis efectuados de los productos de la disolución anódica parecen avalar el mecanismo propuesto, especialmente por lo que hace referencia a la sola disolución del Zn, el cual se encuentra en solución en forma de ión zincato $\{Zn(OH)_4\}^{2-}$.

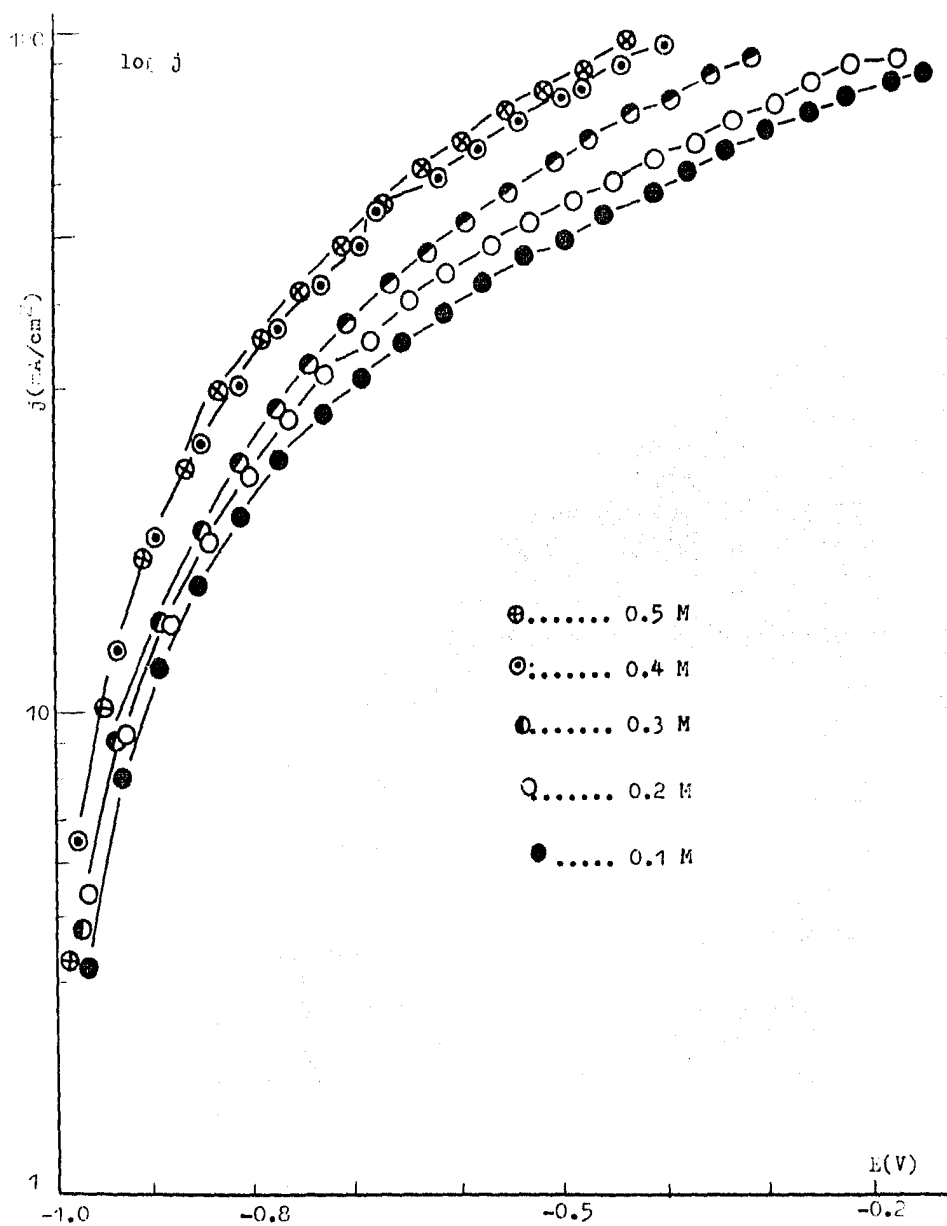


FIGURA IV.1. Curvas de polarización potenciostáticas estacionarias del zinc, en cinco diferentes soluciones molares de iones cloruro ($x\text{NaCl}-y\text{Ba}_2\text{SO}_4$, $x + y = 1$) a 25°C.

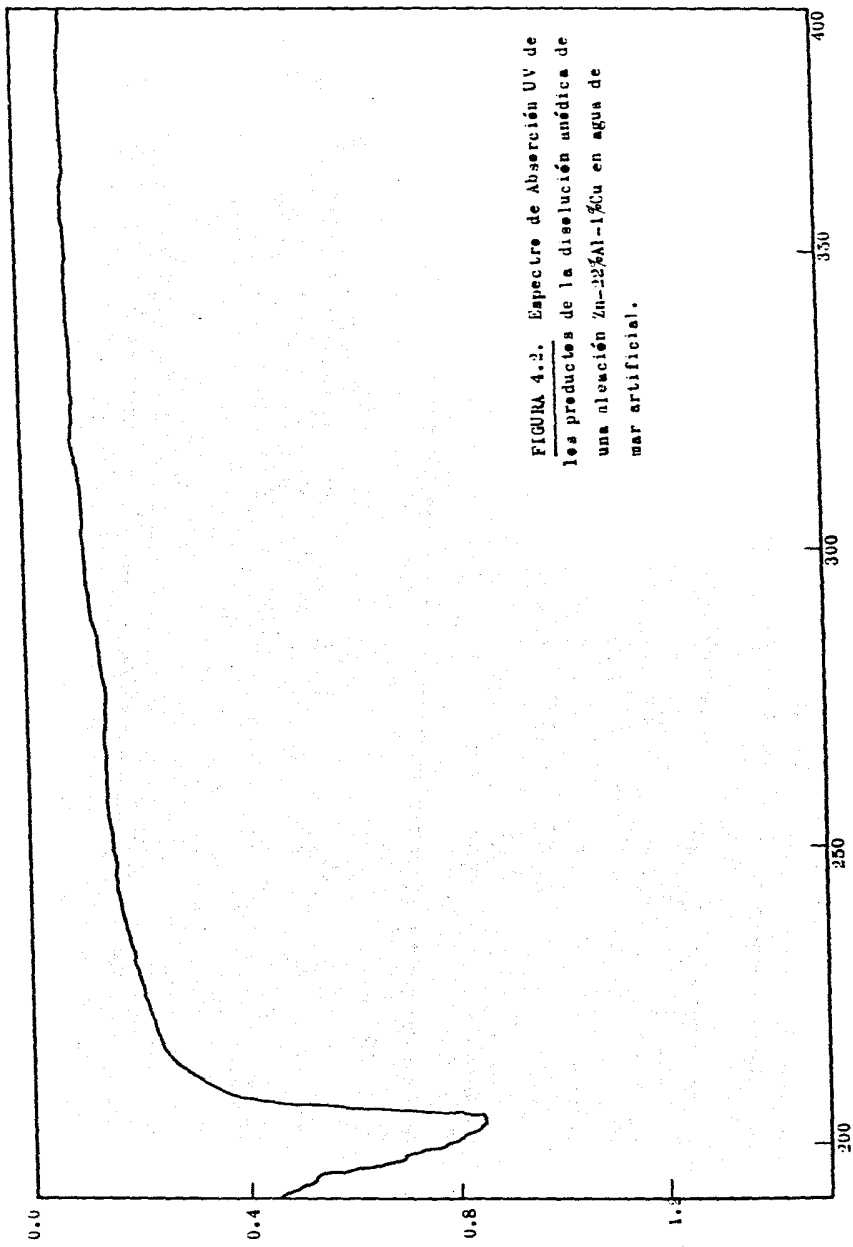


FIGURA 4.2. Espectro de Absorción UV de los productos de la disolución anódica de una aleación Zn-12%Al-1%Cu en agua de mar artificial.

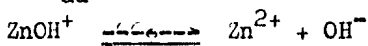
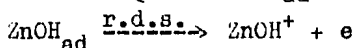
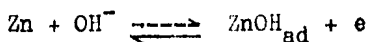
LONGITUD DE ONDA, milimicras.

CAPITULO V. CONCLUSIONES

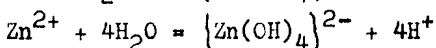
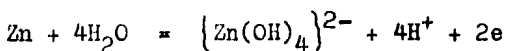
En base a los resultados experimentales obtenidos en este trabajo se puede concluir lo siguiente:

1. El comportamiento frente a la corrosión de la aleación Zn-Al-Cu en una disolución acuosa de NaCl, es semejante a la del Zn.
2. Se ha podido identificar como producto de corrosión de la aleación Zn-Al-Cu, al compuesto $\{Zn(OH)_4\}^{2-}$.
3. Se han obtenido los siguientes parámetros cinéticos:
 $b_a = 86.7 \text{ mV/década}$
 $\rho_{Cl^-} = 0$
4. En base a los parámetros cinéticos obtenidos, se postula como mecanismo más probable para explicar la corrosión de la aleación:

Mecanismo



Reacción Global



5. La cinética de la disolución anódica del zinalco, es in dependiente de la concentración de iones cloruro..
6. El Programa VICOR, en comparación con los otros reportados en la bibliografía, ha resultado el más aplicable para la determinación de los parámetros cinéticos, con datos de polarización a bajo sobrepotencial.

BIBLIOGRAFIA

1. J.M. Costa. "Fundamentos de Electrónica". Editorial Alhambra. Mexicana S.A. Cap. III y V. 1981.
2. G. Torres, Instituto de Investigación en Materiales, U.N.A.M. México. Patente en Trámite.
3. A.S.T.M. Corrosión Standard G 5.
4. V. Feliu y S. Feliu, "Cálculo de los Parámetros de Corrosión a Partir de una Secuencia de Puntos de Polarización". CENIM, Madrid (1984).
5. Mansfeld F. Corrosión 29, 937 (1973).
6. N.D. Greene y R.M. Gandhi, Materials Performance 21 (7) 34 (1982).
7. R.C. Weast, Editor "Handbook of Chemistry and Physics". 63rd ed. CRC Press, Cleveland (1982), pág. D-94.
8. G. Barreiro, Tesis Licenciatura, ESQUIE-IPN, México, D.F. 1983.

APENDICE A

CALCULO DE LOS PARAMETROS CINETICOS DE CORROSION A PARTIR DE UNA SECUENCIA DE PUNTOS DE POLARIZACION

A partir de la ecuación de Butler-Volmer de la cinética electroquímica y en el supuesto que no existan caídas óhmicas de voltaje, ni polarizaciones de concentración y además, que E_{corr} , está suficientemente desplazado de los potenciales de equilibrio de las reacciones anódica y catódica se tiene

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a nF \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c nF \eta_c}{RT}\right) \right]$$

$$I = I_{\text{corr}} \left[\exp\left(\frac{2.3(E-E_{\text{corr}})}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{-2.3(E-E_{\text{corr}})}{b_c}\right) \right]$$

Sólo en casos muy especiales esta ecuación puede ser resuelta algebraicamente para calcular los parámetros I_{corr} , b_a y b_c a partir de una serie de datos experimentales, los cuales son (I,E). Para ello se utilizan los métodos de extrapolación de Tafel y de polarización lineal.

El método de polarización lineal se deduce de la ecuación anterior, teniendo en cuenta que ésta se resuelve y vuelve lineal cuando $\Delta E \rightarrow 0$

$$\left(\frac{dI}{dE}\right)_{E=E_{\text{corr}}} = 2.3 I_{\text{corr}} \left[\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right] = \frac{1}{R_p}$$

$$I_{\text{corr}} = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3(b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p}$$

Una de las dificultades de este método, es cuando b_a y b_c no se conocen con exactitud. Entonces, deben buscarse en la literatura, estimarse ó medirse experimentalmente.

Para complementar estos dos métodos se han propuesto otros que tiene la ventaja de no exigir un conocimiento previo de b_a y b_c ni la definición u obtención de datos lejos de E_{corr} . Estos métodos utilizan regiones de la curva de polarización que no tienen utilidad en la aplicación de los métodos de polarización lineal y Tafel:

La región de no linealidad.

Estos métodos permiten el cálculo simultáneo de los valores de I_{corr} , b_a y b_c .

a) Optimización Directa.

Como alternativa a las soluciones algebraicas se pueden utilizar programas de computador que determinan numéricamente que valores de I_{corr} , b_a , b_c proporcionan el mejor ajuste de la ecuación a los puntos experimentales.

Una de las principales ventajas de la optimización directa es que opera con prácticamente cualquier número de puntos a partir de 3, lo que hace más seguras las determinaciones y además, no es crítico el tipo de secuencia de polarizaciones utilizadas.

El ajuste suele hacerse por mínimos cuadrados. Se empieza por una estimación inicial y una rutina de minimización ajusta gradualmente la función hasta hacer mínima la suma S:

$$S = \sum_1^{j=n} \left[I_j - I_{corr} \left(\exp \frac{2.3E_j}{b_a} - \exp \left(\frac{-2.3E_j}{b_c} \right) \right) \right]^2$$

n: pares de datos (I_j, E_j) .

Se sustituyen de manera sucesiva valores de I_{corr} , b_a y b_c en la ecuación y se determina cuales de ellos producen las menores desviaciones entre el valor leído y el calculado de I, para cada una de los valores de polarización de la secuencia experimental.

Una subrutina de aproximación se encarga de modificar los valores de aquella terna hasta conseguir el mínimo de error. Una desventaja a tener en cuenta es que se trata de un método lento, ya que examina todos los valores de cada variable dentro de un intervalo de optimización que tendrá que especificarse previamente.

b) Empleo de Expresiones Linealizadas.

Más simple y rápido que tratar de encontrar una solución numérica por medio de un ajuste por mínimos cuadrados no lineales, puede ser recurrir a una linealización previa de la ecuación.

Mansfield ha descrito un método que se basa en el desarrollo en serie de Taylor de la expresión

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

que se deduce combinando las ecuaciones:

$$\left(\frac{dI}{dE}\right)_{E=E_{\text{corr}}} = 2.3 I_{\text{corr}} \left[\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right] = \frac{1}{R_p}$$

$$I = I_{\text{corr}} \left[\exp\left(\frac{2.3(E-E_{\text{corr}})}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{-2.3(E-E_{\text{corr}})}{b_c}\right) \right]$$

Truncando la nueva expresión que se obtiene y dando una estimación inicial a uno de los parámetros desconocidos resulta una ecuación lineal con respecto a los parámetros incógnita que puede resolverse por el método común de los mínimos cuadrados lineales.

Con el valor que se obtiene se corrige la estimación inicial y se repite el proceso. La iteración continúa hasta que los cambios en los parámetros calculados sean suficientemente pequeños.

Este programa no da una solución razonable cuando el conjunto de los datos experimentales se aparta excesivamente de la ecuación ó existe un nivel grande de ruido en las medidas. Para mayor información (5) y (6).

APENDICE B

NUEVO PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR LOS PARAMETROS DE CORROSION

Recientemente, Feliu (4) ha propuesto un método alternativo de cálculo que se aparta sustancialmente de los métodos anteriores, el cual puede ejecutarse utilizando un programa relativamente corto.

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

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

La secuencia de puntos puede ser anódica ó catódica, ó extenderse a ambas regiones. Este método permite normalmente un ajuste de alta calidad y muestra una tolerancia aceptable a grados razonables de dispersión experimental.

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

El Programa VICOR, basado en él, es simple y rápido, fácilmente transferible a otros investigadores y realizable en cualquier tipo de laboratorio dotado de alguna micro-computadora.

a) Fundamento del Método.

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

$$E - E_{\text{corr}} = E_i + \Delta \epsilon \cdot n \quad (\text{ec. 2})$$

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

$$I(n) = I_{\text{corr}} \left[\exp\left(\frac{2.303}{b_a} (E_i + \Delta \epsilon \cdot n)\right) - \exp\left(-\frac{2.303}{b_c} (E_i + \Delta \epsilon \cdot n)\right) \right] \quad (\text{ec. 3})$$

y haciendo:

$$K_1 = I_{\text{corr}} \exp\left(\frac{2.303}{b_a} E_i\right) \quad , \quad K_2 = - I_{\text{corr}} \exp\left(-\frac{2.303}{b_c} E_i\right)$$

$$\alpha = \exp\left(\frac{2.303}{b_a} \Delta \epsilon\right) \quad y \quad \beta = \exp\left(-\frac{2.303}{b_c} \Delta \epsilon\right)$$

resulta que

$$I(n) = K_1 \alpha^n + K_2 \beta^n \quad (\text{ec. 4})$$

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

$$I(i) + a_1 I(i-1) + a_2 I(i-2) = 0 \quad (\text{ec. 5})$$

donde los coeficientes a_1 y a_2 son constantes.

Cada valor de la señal discreta depende de los dos valores anteriores, como puede demostrarse matemáticamente a partir de un determinado modelo de estado (4). Por tanto, será posible plantear tantas ecuaciones de la familia de la ecuación 5 como ternas de valores de I consecutivos $i, i-1, i-2$ quedan ó pueden formarse.

No ofrecerá dificultad alguna hallar los valores de a_1 y a_2 a partir de cualquier par de ecuaciones planteadas con valores exactos de $I(i), I(i-1), I(i-2)$. El problema se presenta cuando estos valores no son totalmente exactos por provenir de medidas experimentales. En este caso, es aconsejable recurrir a una optimización por mínimos cuadrados lineales de los coeficientes a_1 y a_2 al tomar en consideración todas las ecuaciones particulares que pueden plantearse con todos los valores de I disponibles.

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

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

El cálculo de α y β se realiza aplicando el teorema de Cayley-Hamilton a los valores propios de la matriz del modelo de estado escogido (4). Así se llega a la conclusión que α y β coinciden con las raíces de la ecuación

$$x^2 + a_1 x + a_2 = 0 \quad (\text{ec. 6})$$

Luego:

$$\alpha, \beta = \frac{-a_1 \pm \sqrt{a_1^2 - 4a_2}}{2} \quad (\text{ec. 7})$$

Las bases matemáticas de este tratamiento se encuentran en (4). Es de observar que, si los datos experimentales no son demasiado malos, α y β serán positivos y además, uno será mayor que 1 y el otro menor que 1.

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

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

y, por tanto,

$$b_a = \frac{2.303}{\ln \alpha}$$

análogamente,

$$b_c = - \frac{2.303}{\ln \beta}$$

por fin, no ofrece dificultad calcular el valor de I_{corr} . Por ejemplo, mediante un ajuste por mínimos cuadrados líneales de la ecuación 1, llevando a ella los valores de b_a y b_c recién calculadas de la serie completa de pares de datos experimentales (E,I) de que se dispone.

b) Comentarios al Programa VICOR.

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

Al introducir los datos de intensidad de corriente debe especificarse la dirección de ésta, dando el signo positivo a las corrientes anódicas y el negativo a las catódicas. Hacen falta, como mínimo, tres puntos experimentales si el punto de polarización cero es el cuarto de la secuencia.

De otro modo la secuencia tendrá que estar formada, al menos, por cuatro puntos experimentales.

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

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

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

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

El ajuste por mínimos cuadrados toma en consideración la desviación relativa de los valores de intensidad de corriente respecto a las calculadas por medio de la ecuación 1, y no la desviación absoluta que se ha supuesto de menor significación. El programa rechaza los datos de muy baja calidad ó que se apartan excesivamente de la ecuación 1.

Uno de los problemas es que la variable D1 (en línea 380) adquiera valores negativos, lo que imposibilitaría realizar la operación indicada en la línea 460. Para obviarlo, en las líneas 400-440 del programa VICOR se ha introducido una alternativa de cálculo, si bien a costa de un ajuste con mayor error.

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

Puesto que el método no es iterativo, el cálculo se ejecuta en unos pocos segundos. Esta alta rapidez de cálculo se agradece cuando se tienen que analizar numerosas series de datos experimentales.

En determinados casos la exigencia de puntos igualmente espaciados podrá ser un inconveniente. No obstante, siempre existe la posibilidad de transformar matemáticamente una secuencia de puntos irregularmente distribuidos a lo largo de la curva de polarización en una secuencia de puntos igualmente espaciados, mediante alguno de los programas de interpolación (cúbica, polinómica, etc.), que son bien conocidos.

AFENDICE C

```
10 REM ***VICOR PROGRAM***
20 HOME
30 INPUT "NUMBER OF POINTS: "; N:PRINT
40 DIM Y(N,2), P(M,2), A(2,2), K(2), ER(2)
50 REM INTRODUCTION OF DATA
60 PRINT "POLARIZATION OF THE FIST POINT (EO)": PRINT
70 PRINT "(THE MORE NEGATIVE OR THE LESS POSITIVE)": PRINT
80 INPUT "ED: "; ED: PRINT
90 FOR I=1 TO N
100 PRINT "POINT"; I; "(CURRENT): "
110 INPUT Y(1,1)
120 NEXT I: PRINT
130 INPUT "INCREMENT: "; EI: PRINT
140 REM PONDERATION FUNCTION CALCULATION
150 FOR I=1 TO N
160 IF Y(I,1) 0 THEN P(I,1)= 1 / Y(I,1)
170 IF Y(I,1)=0 THEN P(I,1) =1
180 P(I,1)=P(I,1)*P(I,1)
190 NEXT I
200 REM DATA SEQUENCE INVERSION
210 FOR I=1 TO N
220 Y(I,2) = -Y(N+1-I,1)
230 P(I,2) = P(N+1-I,1)
240 NEXT I
250 REM RECURRENCE EQUATION CALCULATION
260 FOR L=1 TO 2
270 M1 =0
280 M2 =0
290 M3 =0
300 V1 =0
310 V2 =0
320 FOR I =3 TO N
330 M1=M1+Y(I-1,L)*Y(I-1,L)*P(I,L)
```

```

340 M2=M2+Y(I-2,L)*Y(I-2,L)*P(I,L)
350 M3=M3+Y(I-1,L)*Y(I-2,L)*P(I,L)
360 V1=V1-Y(I,L)*Y(I-1,L)*P(I,L)
370 V2=V2-Y(I,L)*Y(I-2,L)*P(I,L)
380 NEXT I
390 W1=(M2*V1-M3*V2)/(M1*M2-M3*M3)
400 W2=(-M3*V1+M1*V2)/(M1*M2-M3*M3)
410 REM EIGENVALUES CALCULATION
420 DI=W1*W1-4*W2
430 IF DI 0 GOTO 500
440 DI=DI
450 B=5QR (DI)
460 B=B/4
470 A1=W1/2+B
480 A2=W1/2-B
490 GOTO 540
500 B=5QR (DI)
510 A1=(-W1+B)/2
520 A2=(-W1-B)/2
530 REM I CORROSION CALCULATION
540 P1=0
550 P2=0
560 IF L=2 THEN ED=-ED-(N-1)*EI
570 E1=ED/EI
580 IE=N
590 FOR I=0 TO N-1
600 X=A1 (E1+I)-A2 (E1+I)
610 P1=P1+Y(I+1,L)*X*P(I+1,L)
620 P2=P2+X*X*P(I+1,L)
630 IF Y(I+1,L)=0 THEN IE=IE-1
640 NEXT I
650 K(L)=P1/P2
660 BL = LOG (A1)/EI

```

```
670 BM=LOG (A2)/EI
680 BL=2,303/BL
690 BM=2,303/BM
700 A(1,L)=BL
710 A(2,L)=-BM
720 REM ERROR CALCULATION
730 ER(L)=IE-K(L)*P1
740 ER(L)=AB5 (ER(L))
750 ER(L)=5QR (ER(L)/N)*100
760 NEXT L
770 REN RESULTS PRINTING
780 IF ER(2)ER(1) THEN 830
790 A(1,1)=A(2,2)
800 A(2,1)=A(1,2)
810 K(1)=K(2)
820 ER(1)=ER(2)
830 PRINT "BA= "; A(1,1)
840 PRINT "BC= "; A(2,1)
850 PRINT "ICORR= "; K(1)
860 PRINT "ERROR(%)= "; ER(1)
870 END
```


APENDICE D

RESULTADOS EXPERIMENTALES EN AUSENCIA DE OXIGENO

Se trabajó con cinco concentraciones de iones cloruro (0.1 a 0.5 M), con fuerza iónica igual a 1 ajustando con sulfato de sodio. La superficie del electrodo de trabajo fue de 1 cm². La solución se deaero con Argón durante 15 minutos. Se incrementó 40 mV en dirección anódica cada 3 minutos.

0.1 M NaCl

<u>E(V)</u>	<u>I(mA)</u>	
-0.996	4.46	
-0.955	8.29	$E_{\text{corr}} = -1.036 \text{ V}$
-0.915	12.07	$BA = 0.23 \text{ V}$
-0.876	15.97	
-0.836	20.2	

0.2 M NaCl

<u>E(V)</u>	<u>I(mA)</u>	
-0.995	4.71	
-0.955	8.96	$E_{\text{corr}} = -1.035 \text{ V}$
-0.915	13.33	$BA = 0.32 \text{ V}$
-0.875	17.96	
-0.835	23	

0.3 M NaCl

<u>E(V)</u>	<u>I(mA)</u>	
-1.019	2.71	
-0.979	7.73	$E_{\text{corr}} = -1.059 \text{ V}$
-0.937	12.83	$BA = 0.15 \text{ V}$
-0.899	18.71	
-0.859	24.80	

0.4 M NaCl

<u>E(V)</u>	<u>I(mA)</u>
-0.999	5.76
-0.959	10.71
-0.919	16.29
-0.879	22.49
-0.839	28.86

$$E_{\text{corr}} = -1.039 \text{ V}$$

$$BA = 0.10 \text{ V}$$

0.5 M NaCl

<u>E(V)</u>	<u>I(mA)</u>
-1.015	3.71
-0.975	9.3
-0.935	15.17
-0.895	21.49
-0.855	28

$$E_{\text{corr}} = -1.055 \text{ V}$$

$$BA = 0.11 \text{ V}$$

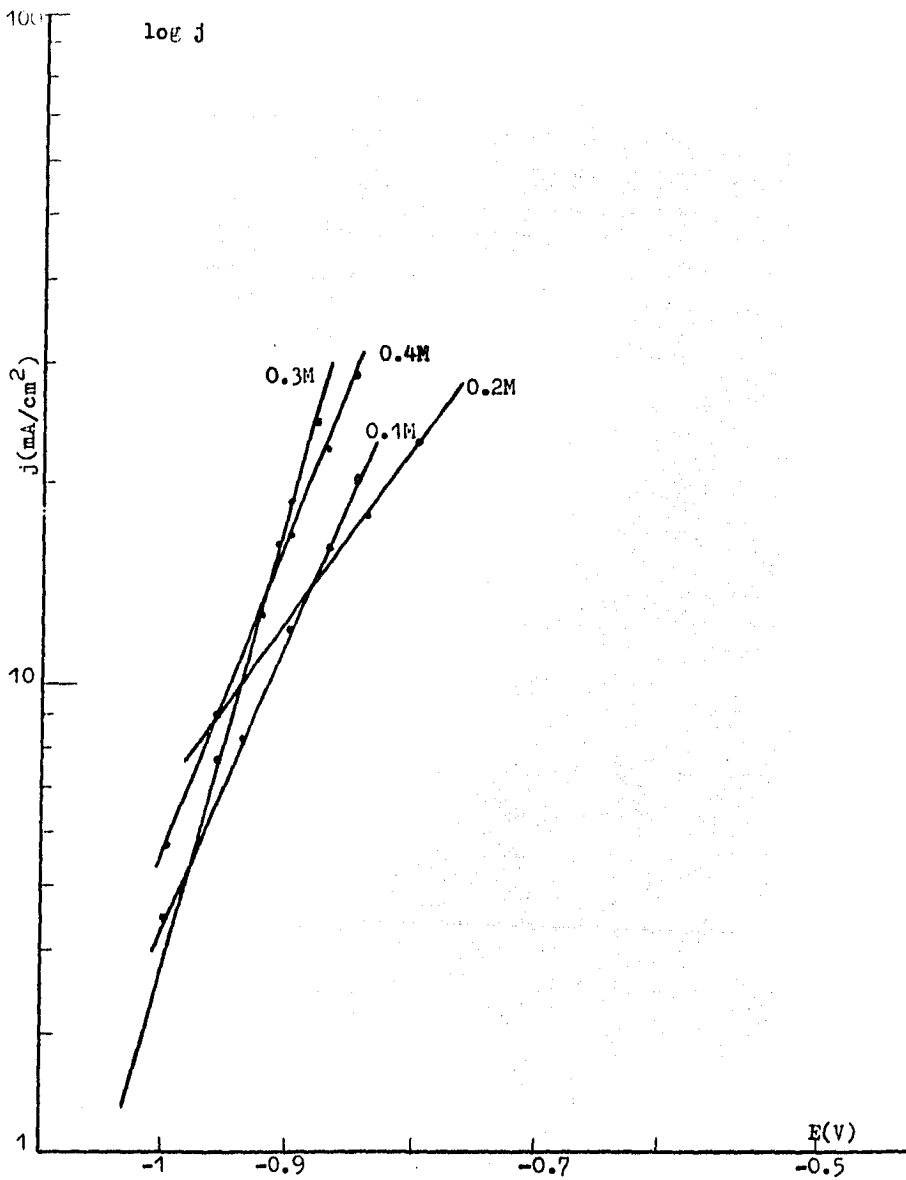


FIGURA D.1. Curvas de Polarización Potenciostáticas Estacionarias.



FIGURA D. 2. Gráfica log j vs. log [Cl⁻] en función del potencial.

Estos resultados experimentales son en presencia de oxígeno. Se trabajó con cinco concentraciones de iones cloruro (0.1 a 0.5 M), con fuerza iónica igual a 1 ajustando con sulfato de sodio. La superficie del electrodo de trabajo fue de 1 cm^2 . La solución se agitó durante cada experiencia. Se incrementó 40 mV en dirección anódica cada 3 minutos.

0.1 M NaCl

<u>E(V)</u>	<u>I(mA)</u>
-0.984	3.59
-0.944	8.22
-0.904	12.38
-0.864	16.89
-0.824	21.59

$$E_{\text{corr}} = -1.024 \text{ V}$$

$$BA = 0.23 \text{ V}$$

0.2 M NaCl

<u>E(V)</u>	<u>I(mA)</u>
-0.996	0.11
-0.956	8.57
-0.916	13.81
-0.876	18.70
-0.836	74.05

$$E_{\text{corr}} = -1.036 \text{ V}$$

$$BA = 0.24 \text{ V}$$

0.3 M NaCl

<u>E(V)</u>	<u>I(mA)</u>
-0.979	4.97
-0.939	9.49
-0.899	14.36
-0.859	19.48
-0.819	24.70

$$E_{\text{corr}} = -1.019 \text{ V}$$

$$BA = 0.24 \text{ V}$$

0.4 M NaCl

<u>E(V)</u>	<u>I(mA)</u>
-0.983	6.72
-0.943	12.89
-0.903	19.33
-0.863	26.07
-0.823	32.66

$$E_{\text{corr}} = -1.023 \text{ V}$$

$$BA = 0.25 \text{ V}$$

0.5 M NaCl

<u>E(V)</u>	<u>I(mA)</u>
-1.002	5.79
-0.962	10.43
-0.922	16.71
-0.882	23.65
-0.842	30.68

$$E_{\text{corr}} = -1.042 \text{ V}$$

$$BA = 0.22 \text{ V}$$

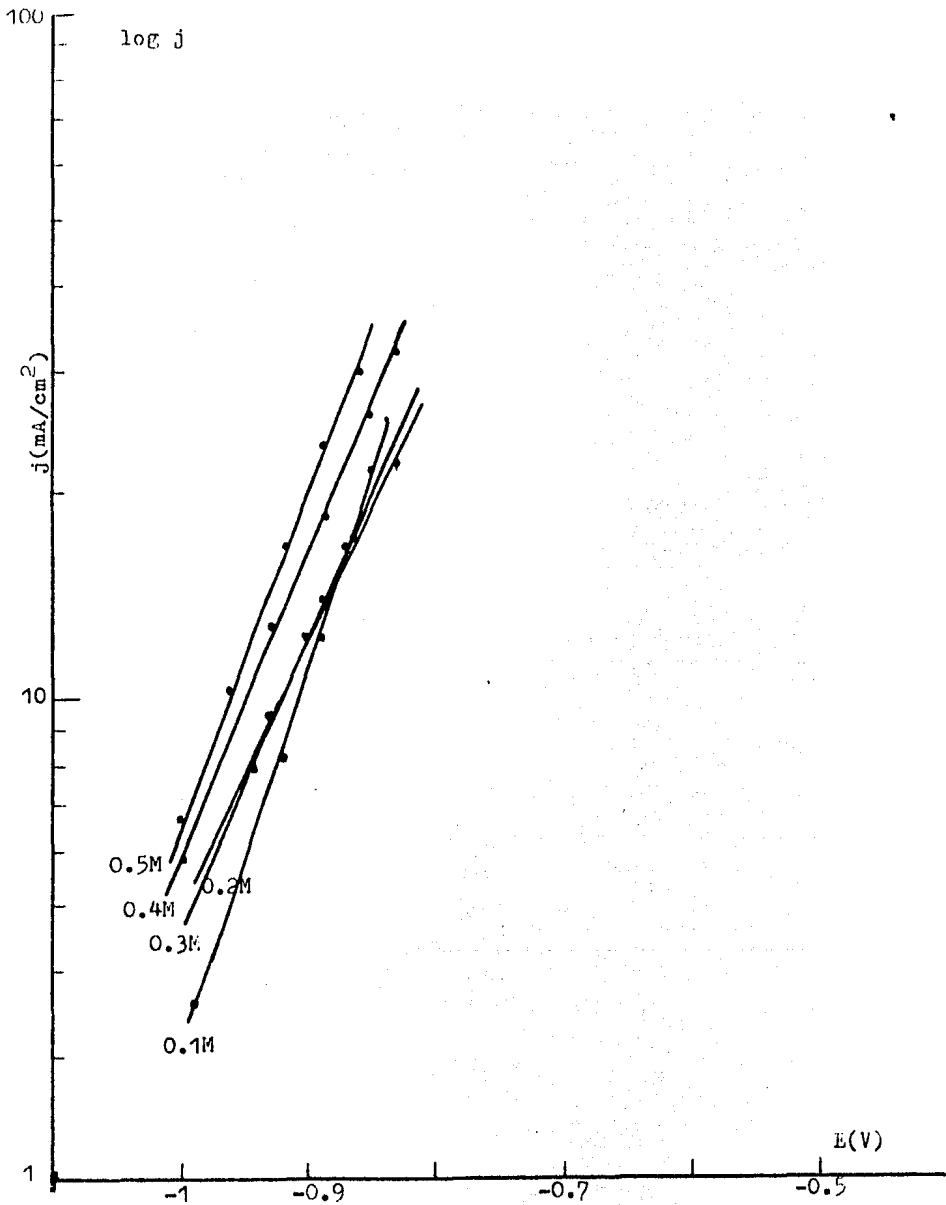


FIGURA D.3. Curvas de Polarización Potenciostáticas Estacionarias.

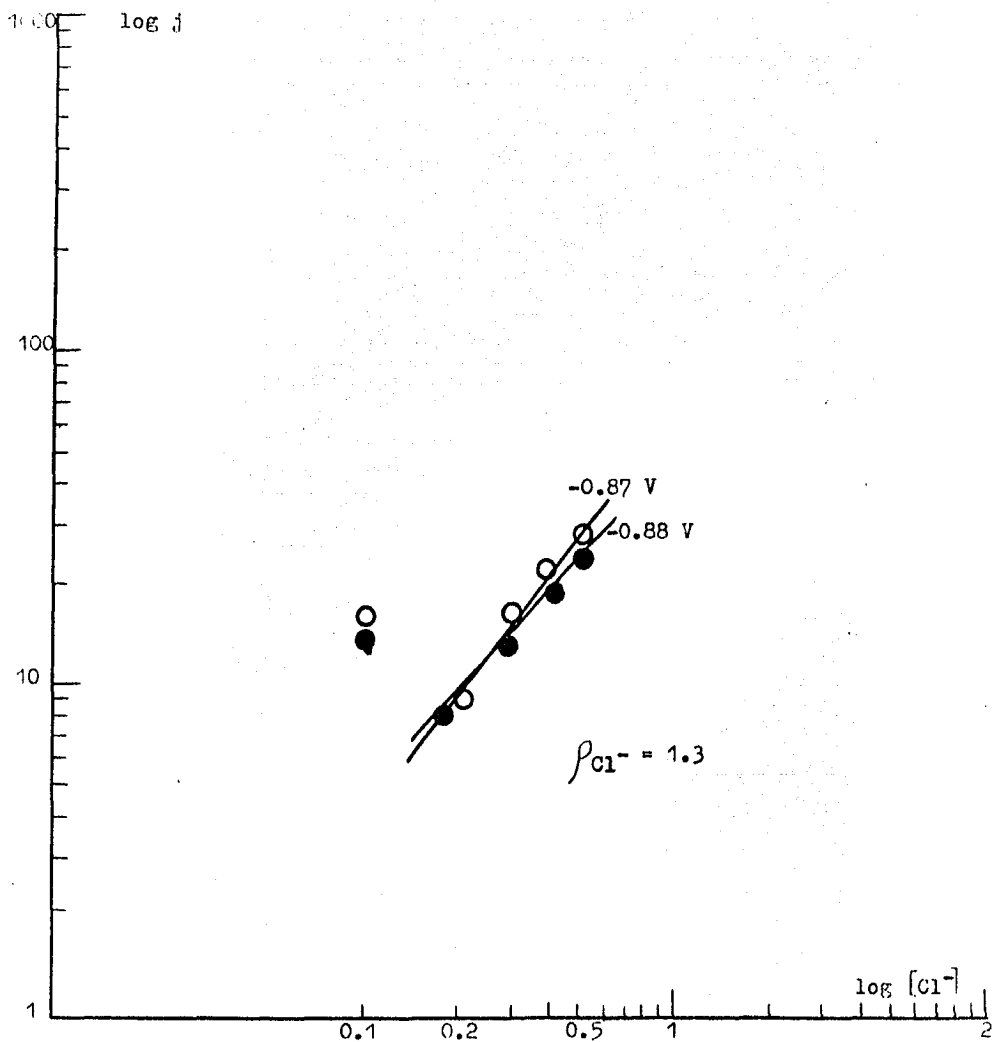


FIGURA D.4. Gráfica $\log j$ vs. $\log [Cl^-]$ en función del potencial.