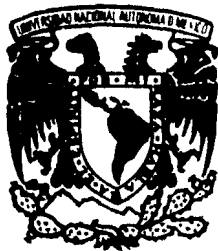


25/1/86



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EFFECTO DE LOS IONES Fe (II) EN LA
CINETICA Y MECANISMO DE LA
ELECTRODEPOSICION DE Cu.



EXAMENES PROFESIONALES
NAC. DE QUIMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

JOSE LUIS SALAS GONZALEZ



MEXICO, D. F.

1986



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

RESUMEN..... 1

CAPITULO I

INTRODUCCION Y GENERALIDADES SOBRE EL TEMA

1.1.	Electrodeposición de Cobre.....	2
1.2.	Reacciones.....	2
1.3.	Voltage de Celisa y Consumo de Energía.....	3
1.4.	Refinación Electrolytica de Cobre.....	4
1.5.	Eficiencia de Corriente Catódica; Interferencia de las Reacciones del Hierro.....	6
1.6.	Mejorías Recientes en el "electrowinning".....	7

CAPITULO II

DETERMINACION DEL MECANISMO DE UNA REACCION ELECTROQUIMICA

2.1.1.	Reacción Global.....	10
2.1.2.	Sustancias Adsorbidas.....	11
2.1.3.	Adsorción de Reaccionantes.....	17
2.1.4.	Adsorción de Intermedios en Condiciones de Langmuir.....	15
2.1.5.	Adsorción de Intermedios en Condiciones de Temkin.....	24
2.1.6.	Detección de Intermedios.....	29
2.1.7.	Esquemas de Reacción.....	30
2.1.8.	Tipos de Procesos Electrónicos.....	32
2.1.9.	Dilucidación de la Reacción.....	35
2.1.10.	Control del Proceso.....	36
2.1.11.	Cálculo de los Parámetros Cinéticos.....	38

2.1.12. Determinación del Mecanismo.....	42
2.1.13. Sobretensión del Hidrógeno.....	43
2.1.14. Mecanismos de la Reacción.....	47

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Parte experimental.....	50
3.2. Sistema Electrónico.....	50
3.3. Descripción del Equipo.....	54
3.4. Condiciones de Trabajo en Laboratorio.....	58

CAPITULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Resultados Experimentales.....	61
--------------------------------	----

CAPITULO V

DISCUSION DE RESULTADOS

5.1. Discusión de resultados.....	69
5.2. Parámetros Cinéticos Teóricos.....	69
5.3. Bajos Sobrepotenciales.....	71
5.4. Altos Sobrepotenciales.....	72

CAPITULO VI

CONCLUSIONES.....	78
-------------------	----

CAPITULO VII

BIBLIOGRAFIA.....	80
-------------------	----

- 1 -

RESUMEN

La influencia de cationes extraños en la cinética y mecanismo de disolución anódica y deposición catódica del cobre ha sido poco estudiada pese a la gran importancia que representa, tanto por sus implicaciones técnicas, como por las consecuencias que conlleva en las aplicaciones industriales.

En el presente trabajo se estudia el efecto de los iones Fe^{2+} en el mecanismo y la cinética de la reducción catódica del Cu^{2+} en soluciones ácidas de $CuSO_4$ 0.7 M a $25^{\circ}C$, con diferentes concentraciones de Fe^{2+} , ya que las disoluciones utilizadas en las plantas electrolíticas para la producción de cobre por lo general contienen Fe^{2+} .

En base a la determinación de la variación de la densidad de corriente de intercambio con la concentración de Fe^{2+} , se demuestra el efecto inhibitorio del Fe^{2+} en el proceso de descarga catódica del Cu^{2+} .

CAPITULO I

INTRODUCCION Y SIMILITUDES SOBRE EL TEMA

1.1. Electrodeposición de Cobre.

Las operaciones de lixiviación y de extracción por solventes producen soluciones que contienen de 30 a 60 Kg m^{-3} de cobre disueltos. El cobre de esas soluciones es recuperado en forma de cátodos de cobre por "electrowinning". Este proceso involucra la aplicación de un potencial eléctrico entre un ánodo inerte (Calcio-Plomo o Ag timonio-Plomo) y un cátodo de cobre, ambos inmersos en la solución que aporta el cobre.

Las celdas y el circuito eléctrico son similares a las utilizadas en la electrorefinación. Las diferencias esenciales son:

- El electrorefinado usa ánodos de cobre, a partir de los cuales el cobre entra al electrolito durante el proceso;
- El "electrowinning" usa ánodos inertes insolubles.

1.2. Reacciones.

La reacción catódica en el "electrowinning" es idéntica a la del electrorefinado. Esta es:



pero la reacción anódica es completamente diferente. Tuesto que el ánodo es inerte y no hay cobre para disolver, alguna otra reacción debe ocurrir. Esta reacción es la formación de oxígeno, la cual puede ser representada como:



reacción que ocurre a un potencial muy elevado:

$$E^0 = + 1.23 \text{ V}$$

La reacción neta de "electrowinning" (incluyendo los iones sulfato) es:



para la cual se tiene un potencial estándar de celdas de - 0.89 V.

Se puede ver que los productos del "electrowinning" son cobre metálico en el cátodo, oxígeno gaseoso en el ánodo y una regeneración neta de ácido sulfúrico, el cual es reciclado al circuito de lixiviación o al de extracción por solventes.

1.3. Voltaje de Celda y Consumo de Energía.

El proceso de "electrowinning" involucra cambios de especies iónicas y especies atómicas, así es que se requiere una energía definida y un voltaje de descomposición. El voltaje teórico requerido puede calcularse a partir del potencial estándar de reacción y de las actividades de los iones en solución, asumiendo que los productos en los electrodos son cobre puro y oxígeno.

Además de este potencial teórico de descomposición, la producción de oxígeno en el ánodo requiere un sobrepotencial significativo, del orden de 0.5 V. Este sobrepotencial debe ser aplicado para proveer la energía de activación necesaria para la combinación de los átomos de oxígeno adsorbidos en el ánodo, y formar el O_2 .

Así, el potencial de descomposición es aproximadamente de 1.5 V y el potencial total de celda (operando a una densidad de corriente de 180 A m^{-2}) es de 2.1 V.

El voltaje de celda total para el "electrowinning" es del orden de 2 a 2.5 V comparado con el de refinación de solo 0.25 V. Puesto que la energía eléctrica por tonelada de cobre producido es directamente proporcional al voltaje de celda, se puede ver que la energía consumida en el "electrowinning" es aproximadamente 10 veces la energía consumida durante el electrorrefinado, es decir 2000-2700 KWh ton^{-1} .

En ambos casos, el producto obtenido es el cobre electrolítico de alta conductividad eléctrica que presenta un contenido mínimo de 99.90% de cobre.

1.4. Refinación electrolítica de Cobre.

El electrorrefinado del cobre sirve para los propósitos:

- a) Elimina las impurezas que deterioran las propiedades tanto mecánicas como eléctricas, y
- b) Separa las impurezas valiosas que acompañan al cobre y que pueden recuperarse como productos metálicos en un proceso posterior.

Las impurezas insolubles constituyen los llamados lodos anódicos que son recolectados en el fondo de las celdas electrolíticas, y son básicamente oro, plata, metales del grupo del platino, azufre, selenio, telurio, plomo, estano, etc., mientras que las impurezas so-

lubles presentes son: arsénico, bismuto, cobalto, níquel, antimonio y fierro.

A continuación se presentan datos de plantas en operación.

Planta	Cnuquicamata (Chile)	Cliffs Service (Arizona)
Producción (Ton/año)	150 000	5 500
Electrolito para celdas		
Cu (Kg m ⁻²)	22	33
H ₂ SO ₄ Litro (Kg m ⁻²)	54	135
Pb ⁺ (Kg m ⁻²)	3.4	1.5
Fe ⁺ (Kg m ⁻²)	1.4	1.5
Impurezas (Kg m ⁻²)	As 0.85	Te con tróis- do. 0.00
	Bi 0.04	Al 0.1
	Mo 0.45	Ca 0.04
	Cl 0.11	K 0.001
	HCl 0.7	Ni 0.06
		Mn 0.003
		Na 0.004
		Zn 0.001

Los minerales utilizados en México para la obtención de cobre electrolítico tienen un elevado contenido de fierro, estando presente ya en el electrolito en cantidades de hasta 3 g/l, por lo cual se hace necesario estudiar su efecto sobre la cinética de la reacción de electrodeposición para obtener un mejor control en el proceso.

1.5. Eficiencia de Corriente Catódica: Interferencia de las Reacciones del Hierro.

Las eficiencias de corriente catódica en plantas de "electrowinning" varía desde 76 hasta 93%. Estos valores son indicativos de las elevadas cantidades de energía consumida (por tonelada de cátodo) y de las bajas tasas de producción.

Las bajas eficiencias de corriente son generalmente el resultado de las altas concentraciones del ión férrico en el electrolito, el cual consume parte de la corriente catódica mediante la reacción:



A continuación, el ión Fe^{2+} resultante puede ser reoxidado por el oxígeno disuelto (ya sea proveniente del aire o del oxígeno que se produce en el ánodo) regenerando así el Fe^{3+} . El resultado es que la oxidación/reducción del fierro se hace cíclico y como consecuencia consume cantidades significativas de corriente catódica.

Por eso, una manera importante de reducir costos de energía y

elevant las tasas de producción es la remoción del hierro del electrolito.

Otro problema causado por el ión férrico es la tendencia a causar corrosión en las presillas del cátodo en la línea de la solución (nivel), por la reacción:



esto limita el tiempo de permanencia del cátodo dentro de la celda.

1.6. Mejorías Recientes en el "electrowinning".

Las mejoras en la práctica del "electrowinning" han seguido un patrón similar al del electrorrefinado: Altas densidades de corriente con corriente periódica reversa.

Las pruebas piloto reportadas indican que duplicar la densidad de corriente desde 240 A m^{-2} CC a 480 A m^{-2} con corriente periódica reversa, no causa deterioro en la apariencia del cátodo ni incrementa el crecimiento de nódulos.

Desafortunadamente, los datos son limitados y no figuran la pureza del cátodo o la producción que es alcanzable. El consumo de energía por tonelada de cobre catódico supone un incremento del 20% con el doble de densidad de corriente.

Otras mejoras son:

a) Mejoría en el filtrado y sedimentación en la planta de lixivia--

ción para minimizar las impurezas sólidas en el electrolito.

b) Mecanización en la carga de las celdas para optimizar la labor y la eficiencia de las celdas.

c) Uso de rectificadores de estado sólido que son más eficientes en la conversión de energía y que son necesarios para cualquier sistema de corriente reversa.

Estas mejoras tienen como finalidad elevar la calidad del producto, subir las tasas de producción y tener una mayor eficiencia energética.

CAPITULO II

DETERMINACION DEL MECANISMO DE UNA REACCION ELECTROQUIMICA

2.1. En un estudio cinético, el objetivo principal es dilucidar el mecanismo mediante el cual ocurre la reacción correspondiente, estableciendo las distintas reacciones elementales que pueden tener lugar sucesivamente o en forma simultánea y que conducen a la reacción estequiométrica global. Para ello es necesario conocer las diferentes especies que pueden intervenir en las distintas etapas.

Dichas especies, a veces, están adsorbidas en el electrodo y -- por lo tanto, se hace necesario conocer el grado de recubrimiento -- del metal en función del potencial y de la concentración. Es decir, tenemos que disponer de la relación entre la concentración de especie adsorbida y su concentración en el seno de la disolución y el efecto que tiene la diferencia de potencial en la interfase sobre la misma.

En el transcurso de la reacción, las sustancias reaccionantes pueden transformarse en intermedios, que generalmente tienen una corta existencia, para dar finalmente los productos de reacción. Detectar e identificar dichos intermedios es sumamente importante, pues -- ayuda a establecer con seguridad las etapas elementales y contribuir a su vez a encontrar la posible etapa determinante de la velocidad -- de la reacción global.

2.1.1. Reacción Global.

Primeramente debe establecerse la reacción global, lo que implica determinar las sustancias reaccionantes y los productos de reacción. La determinación de las especies reaccionantes suele ser sencilla, pero además se debe conocer la forma bajo la cual se encuentran presentes en la disolución, pues su participación en la reacción de electrodo depende de su estructura.

La identificación y determinación de los productos de reacción puede ser menos sencilla, especialmente cuando se forman varias sustancias mediante distintas reacciones consecutivas o simultáneas. A menudo, las especies participantes en la reacción global se determinan por métodos electroquímicos, pero también es frecuente utilizar otras técnicas analíticas, tales como la espectroscopía o la cromatografía de gases, según las características de los participantes en el proceso.

El número de electrones transferidos en la reacción global se puede calcular a partir del análisis de las sustancias participantes; sin embargo, los métodos electroquímicos permiten determinar directamente el número de electrones y en estos casos, es común identificar los productos de la reacción con la ayuda del valor obtenido.

Una vez determinadas las especies reaccionantes y los productos de reacción y conocido el número de electrones que intervienen en el proceso, queda fijada la reacción estequiométrica global, como paso previo al estudio del comportamiento cinético del sistema.

3.1.2. Sustancias Adsorbidas.

La adsorción de sustancias en el electrodo presenta importantes efectos sobre la cinética de las reacciones electroquímicas y es especialmente, especialmente en el caso de electrodos esféricos, que una especie adsorbida participa en la reacción electroquímica, o que esta reacción tenga lugar en sitios no ocupados por especies adsorbidas, apenas a la reacción.

Al estudiar reacciones electroquímicas asociadas a procesos de adsorción, hay que tener presente el proceso de adsorción propiamente dicho y el recubrimiento del electrodo con las especies adsorbidas. En estas reacciones, la concentración efectiva de reactivos puede ser directamente proporcional a su concentración en el seno de la disolución, debido a las características de la propia adsorción y el número de sitios donde puede realizarse la transferencia de corriente.

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, que en los sistemas electroquímicos tiene a la adsorción como una función de la variable eléctrica que caracteriza el estado del sistema.

Cuando una sustancia adsorbida en el electrodo está en equilibrio con la misma en el seno de la disolución, los potenciales electroquímicos de la sustancia en ambos estados deben ser iguales y a partir de esta igualdad se obtiene la expresión general de la isoterm

ma de adsorción. Le esta expresión se puede pasar a distintas relaciones explícitas que dan cuenta de las varias interacciones que intervienen en los fenómenos de adsorción y que constituyen las diversas isotermas de adsorción. Una de las más utilizadas es la isoterma de Langmuir que durante mucho tiempo ha resuelto innumerables problemas cinéticos de reacciones electroquímicas, pero desde hace algunos años 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 toma en cuenta las interacciones laterales de las especies o 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

ionde:

θ es el recubrimiento.

c concentración.

B está relacionada con la energía libre de adsorción por:

$$1) \theta = \frac{B \cdot c}{1 + B \cdot c}$$

$$2) B = \exp \left(- \frac{\Delta G_{ad}^0}{RT} \right)$$

La isoterma de adsorción de Langmuir constituye una buena aproximación para el tratamiento de determinados sistemas, en especial cuando el recubrimiento presenta valores próximos a cero o próximos

a la unidad, es decir, para recubrimientos muy bajos o muy altos. -
En estos casos $0.1 > \theta > 0.9$

Sin embargo, en muchos casos, al suponer que la energía 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 energía 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 del comportamiento impuesto, es decir, el propuesto por Langmuir. El tratamiento cuantitativo de estos sistemas fue desarrollado por Temkin, - sobre la base de suponer que la adsorción en cada elemento de superficie homogénea sigue la isoterma de Langmuir, y que la energía libre de adsorción disminuye con el recubrimiento, de manera prácticamente lineal para recubrimientos medios, es decir, cuando:

$$0.2 < \theta < 0.8$$

Así, podemos escribir:

$$3) \Delta G_a^\circ = \Delta G_0^\circ - \theta RT$$

donde: ΔG_a° y ΔG_0° son las energías libres - estándar de adsorción a recubrimiento θ y a recubrimiento 0 respectivamente.

3) $g = \frac{1}{RT} \frac{d(\Delta G_a^\circ)}{d\theta}$ que nos da la variación de la energía libre estándar de adsorción con el recubrimiento.

Sustituyendo 3) en 2) y aplicando a cada elemento de superficie homogénea la ecuación 1) e integrando, se obtiene el recubrimiento relativo total que resulta ser

4) $\theta = \frac{1}{g} \ln \frac{1 + B_0 C}{1 - B_0 C \exp(-g)}$ donde B_0 es el valor de la constante de la isoterma de Langmuir para recubrimiento 0 y que es conocida como 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 que representa a la isoterma de Temkin toma la forma simplificada.

$$5) \theta = \frac{1}{g} \ln (B_0 C)$$

Esta relación se conoce como isoterma de Temkin logarítmica, y es válida para recubrimientos intermedios. Si comparáramos la relación anterior con la isoterma de Langmuir escrita en la forma

$$6) \ln \theta - \ln (1 - \theta) = \ln (B_0 C)$$

La indicación obtenida es que el recubrimiento varía con la concentración más rápidamente en el caso de Langmuir que en el caso

de Temkin, teniendo en cuenta que γ 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 energía libre, de acuerdo con la ecuación 3).

La figura 1 muestra esquemáticamente las distintas variaciones del recubrimiento con la concentración correspondientes a las isoterms.

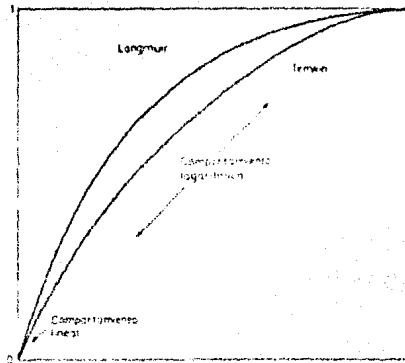


Fig. 1 Comparación de las isothermas de Langmuir y de Temkin.

Si se tiene en cuenta que la energía libre de adsorción es proporcional al recubrimiento, el perfil de la variación de energía libre con la coordenada del proceso de adsorción-desorción debe coincidir con el recubrimiento. Por analogía con la ecuación 8', se puede escribir para la energía libre de activación de los procesos de adsorción y desorción.

$$7) \quad \frac{d \Delta G_a^\ddagger}{d\theta} = \alpha' q \quad \text{II}$$

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

2.1.5. Adsorción de adsorbentes.

Una sustancia adsorbida sobre el metal, bajo determinadas condiciones, puede participar en una reacción electroquímica. En este caso, la cinética de la reacción viene afectada por el proceso de adsorción. La expresión de la velocidad de la reacción se puede establecer con cierta facilidad si la reacción electroquímica, en la que alguna parte la sustancia adsorbida, representa la etapa determinante de la velocidad y las etapas siguientes son rápidas y no originan especies que se adsorban en el metal.

Como el proceso de adsorción tiene lugar en la interfase, las especies deben pasar de una fase a otra región, por ejemplo, desde

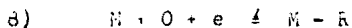
el seno de la disolución a la superficie del metal. Este paso requiere una energía que, lógicamente, influye en la cinética de la reacción, en cuanto la concentración en la superficie depende de la energía de adsorción.

El problema está en expresar la concentración de sustancia adsorbida en función de su concentración en el seno de la disolución. Esta concentración depende de las propiedades del electrodo, de la naturaleza del medio y del potencial aplicado a la interfase. Estos efectos combinados debidamente, permiten definir la isoterma de adsorción más conveniente para cada caso.

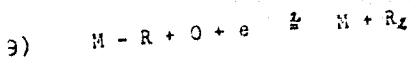
2.1.4. Adsorción de intermedios en condiciones de Langmuir.

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.

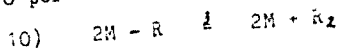
Si se considera una reacción electroquímica en dos etapas, donde la primera etapa



Viene seguida por:



o por



donde M representa la superficie del electrodo y M - R es el intermedio adsorbido, en el caso que el sistema siga las condiciones de Langmuir, si se representa por θ la fracción de electrodo recubierta por especie adsorbida, de modo que $1 - \theta$ es la superficie disponible, para las velocidades de las tres etapas indicadas se puede escribir.

$$11) V_1 = K_{red,1} (1 - \theta) C_{O_2} \exp\left(-\frac{\beta_1 F E}{RT}\right)$$

$$12) V_2 = K_{ox,1} \exp\left(\frac{(1 - \beta_1) F E}{RT}\right)$$

$$13) V_4 = K_{red,2} C_{O_2} \theta \exp\left(-\frac{\beta_2 F E}{RT}\right)$$

$$14) V_{-2} = K_{ox,2} (1 - \theta) C_{R_2} \exp\left(\frac{(1 - \beta_2) F E}{RT}\right)$$

$$15) V_3 = K_3 \theta^2$$

$$16) V_{-3} = K_{-3} (1 - \theta)^2 C_{R_2}$$

Mediante estas ecuaciones se pueden obtener expresiones generales de la cinética del proceso. Sin embargo, como las ecuaciones resultantes son bastante complicadas y difíciles de interpretar, se tra

tan solo los casos límite.

Esquema A. En primer lugar, considerese el esquema de reacción formado por las ecuaciones 8) y 9), 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, --
 $V_1 = V_2$ de modo que

$$17) K'_{red,1} (1 - \theta) C_0 \exp\left(-\frac{\beta_1 PE}{RT}\right) = K'_{ox,1} \theta \exp\left(-\frac{(1-\beta_1)PE}{RT}\right);$$

en donde

$$18) \theta = \frac{K'_{red,1} C_0}{K'_{red,1} C_0 + K'_{ox,1} \exp\left(-\frac{\beta_1 PE}{RT}\right)}$$

A potenciales suficientemente negativos, resulta $j = j_2$

$$j = j_2 = 2FK'_{red,2} C_0 \theta \exp\left(-\frac{\beta_2 PE}{RT}\right)$$

$$19) = 2FK'_{red,2} C_0 \frac{K'_{red,1} C_0}{K'_{red,1} C_0 + K'_{ox,1} \exp\left(-\frac{\beta_1 PE}{RT}\right)} \exp\left(-\frac{\beta_2 PE}{RT}\right);$$

Dentro de este esquema se consideran los casos límite, en función del valor del potencial. Si θ es muy pequeño, es decir, $K'_{red,1} C_0 \ll K'_{ox,1} \exp\left(-\frac{\beta_1 PE}{RT}\right)$ la ecuación 19) queda

$$20) j = 2F \frac{K'_{red,2} K'_{red,1}}{K'_{ox,1}} C_0^2 \exp\left(-\frac{(1+\beta_2) PE}{RT}\right)$$

Cuando $\theta \cong 1$, o sea $K'_{red,1} C_0 \gg K'_{ox,1} \exp\left(-\frac{\beta_1 PE}{RT}\right)$, la ecuación --

19) toma la forma

$$21) j = 2F k_{red,2} C_0 \exp\left(-\frac{\beta_2 F E}{RT}\right)$$

Caso 1.2 Suponer ahora que la etapa 1 es la etapa determinante de la velocidad y la etapa 2 es una reacción de equilibrio. Luego $v_1 = v_2$ o sea

$$22) k_{red,1} C_0 \theta \exp\left(-\frac{\beta_1 F E}{RT}\right) = k_{ox,2} C_{R_2} (1-\theta) \exp\left(-\frac{(1-\beta_2) F E}{RT}\right)$$

$$y \quad 23) \theta = \frac{k_{ox,2} C_{R_2} \exp\left(-\frac{(1-\beta_2) F E}{RT}\right)}{k_{ox,2} C_{R_2} + k_{red,1} C_0 \exp\left(-\frac{\beta_1 F E}{RT}\right)}$$

Los potenciales catódicos altos y apropiados como antes, se tiene $\theta = 0$,

$$= 2F k_{red,1} C_0 (1-\theta) \exp\left(-\frac{\beta_1 F E}{RT}\right)$$

$$24) = 2F k_{red,1} C_0 \frac{k_{red,2} C_0 \exp\left(-\frac{\beta_1 F E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta_2 F E}{RT}\right)}{k_{ox,2} C_{R_2} + k_{red,1} C_0 \exp\left(-\frac{\beta_1 F E}{RT}\right)}$$

si θ es muy pequeño

$$25) j = 2F k_{red,1} C_0 \exp\left(-\frac{\beta_1 F E}{RT}\right)$$

Y si $\theta \approx 1$

$$26) j = 2F k_{red,1} \frac{k_{red,2} C_0}{k_{ox,2}} \frac{C_0}{C_{R_2}} \exp\left(-\frac{(1-\beta_1) F E}{RT}\right)$$

Las ecuaciones 20), 21), 25), y 26) permiten deducir las pen---

cientos de Tafel y los ordenes de reacción respecto a la forma oxidada y respecto a la forma reducida para los distintos casos estudiados. Los resultados están recogidos en la tabla 1.

Esquema B. Considerar a continuación el esquema de reacción -- constituido por las ecuaciones 8) y 10), esto es, la etapa 1 y la etapa 3.

Caso B.1 Supóngase primero que la etapa es una reacción de equilibrio y la etapa 3 es la etapa determinante de la velocidad. -- Por lo tanto, $V_1 = V_3$ y en consecuencia, el recubrimiento viene dado por la ecuación 18). Cuando el potencial es suficientemente negativo, la densidad de corriente es

$$\begin{aligned}
 j &= j_3 \\
 &= 2FK_3 \theta^2 \\
 27) \quad &= 2FK_3 \left(\frac{K'_1 C_0}{K'_{1,1} C_0 + K'_{1,2} \exp\left(-\frac{2FE}{RT}\right)} \right)^2
 \end{aligned}$$

Y si θ es muy pequeño

$$28) \quad j = 2F \frac{K_1 K'^2_{1,1}}{K'^2_{1,1}} C_0^2 \exp\left(-\frac{2FE}{RT}\right)$$

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

$$29) \quad j = 2F K_3$$

Caso B.2 Si se supone que la etapa 1 es la etapa determinante

de la velocidad y la etapa 3 es una reacción de equilibrio, se tiene

$$V_3 = V_{-3} \text{ o sea}$$

$$30) K_3 \theta^2 = K_{-3} (1 - \theta)^2 K_{R2}$$

de donde

$$31) \theta = \frac{K_{R2} \frac{V_2}{K_2}}{K_3 \frac{V_2}{K_3} + K_{-3} \frac{V_2}{K_2}}$$

A potenciales suficientemente negativos, se puede escribir

$$j = j_1 = 2Fk_{red,1} (1 - \theta) C_0 \exp\left(-\frac{\beta_1 F E}{RT}\right)$$

$$32) = 2Fk_{red,1} \frac{K_3 \frac{V_2}{K_3}}{K_3 \frac{V_2}{K_3} + K_{-3} \frac{V_2}{K_2}} C_0 \exp\left(-\frac{\beta_1 F E}{RT}\right)$$

Y si θ es muy pequeño, queda

$$33) j = 2Fk_{red,1} C_0 \exp\left(-\frac{\beta_1 F E}{RT}\right)$$

Y si $\theta \approx 1$ toma la forma

$$34) j = 2Fk_{red,1} \left(\frac{K_3}{K_{-3}}\right)^{1/2} \frac{C_0}{\sqrt{K_2}} \exp\left(-\frac{\beta_1 F E}{RT}\right)$$

En la tabla 1 se reúne la información deducida de las ecuaciones 26), 29), 33) y 34) para los casos límite correspondientes.

2.1.5. Adsorción de Intermedios en Condiciones de Temkin.

Para recubrimientos intermedios, es decir, cuando $0.2 < \theta < 0.8$ hay que tener presentes otros factores, como por ejemplo las interacciones entre las especies adsorbidas y el efecto de la heterogeneidad de la superficie del electrodo. La isoterma de Temkin se basa en la suposición de que la energía libre de adsorción varía linealmente con el recubrimiento. De acuerdo con esta suposición, la variación de energía libre de activación de los procesos de adsorción y desorción viene dada por la ecuación 7).

En consecuencia, para la reacción electroquímica representada por las ecuaciones 8), 9) y 10), bajo condiciones de Temkin, se puede escribir

$$35) V_1 = k_{1ad} C_0 (1-\theta) \exp(-\beta_1 \theta) \exp\left(-\frac{\beta_1 E_1}{RT}\right)$$

$$36) V_1 = k_{1d} \theta \exp\left[-(1-\beta_1) \theta\right] \exp\left(-\frac{(1-\beta_1) E_1}{RT}\right)$$

$$37) V_2 = k_{2ad} C_0 \theta \exp(\beta_2 \theta) \exp\left(-\frac{\beta_2 E_2}{RT}\right)$$

$$38) V_2 = k_{2d} C_{A_2} (1-\theta) \exp\left[-(1-\beta_2) \theta\right] \exp\left(-\frac{(1-\beta_2) E_2}{RT}\right)$$

$$39) V_3 = k_3 \theta^2 \exp(2\beta_3 \theta)$$

$$40) V_3 = k_{-3} C_{A_2} (1-\theta)^2 \exp\left[-(1-\beta_3) \theta\right]$$

Como en el caso anterior y por las mismas razones de complejidad, no se desarrolla aquí una ecuación cinética general y se tratan solo los casos límite.

Para valores del recubrimiento muy bajos o muy próximos a la unidad, es decir, para $0.2 > \theta > 0.8$, las exponenciales en θ se pueden despreciar y las ecuaciones 35) a la 40) toman la forma de las ecua

ciones 11, a la 16) estas reacciones bajo las condiciones de Langmuir.

A requerimientos intermedios, cuando $0.2 < \theta < 1.0$ los términos lineales en θ no son significativos frente a los términos exponenciales en θ , y por lo tanto, en el tratamiento que sigue, se ignoran los términos lineales.

seguen A. Considerar el esquema de reacción formado por las ecuaciones 8) y 9) que representan las etapas 1 y 2 del proceso.

Caso A.1. Si se supone que la etapa 1 es una reacción de equilibrio y la etapa 2 es la etapa determinante de la velocidad, se tiene, $V_1 = V_{-1}$ en estado

$$41) \quad V_{red 1} = k_1 \exp(-\beta_1 \theta) \exp\left(-\frac{\beta_1 F}{RT}\right) = V_{ox 1} \exp\left[\frac{(1-\beta_1)\theta}{\theta}\right] \exp\left(\frac{(1-\beta_1)F}{RT}\right)$$

donde

$$42) \quad \exp(\theta) = \frac{V_{red 1}}{V_{ox 1}} \exp\left(-\frac{F}{RT}\right)$$

A potenciales suficientemente negativos, resulta

$$43) \quad j = i_2 = 2k_2 \exp(-\beta_2 \theta) \exp\left(-\frac{\beta_2 F}{RT}\right) = 2k_2 \exp(-\beta_2 \theta) \exp\left(-\frac{\beta_2 F}{RT}\right) \left(\frac{V_{red 1}}{V_{ox 1}}\right)^{\beta_2} \exp\left(\frac{\beta_2 F}{RT}\right)$$

Caso A.2. Si la etapa 1 es la etapa determinante de la velocidad y la etapa 2 es una reacción de equilibrio, se cumple que $V_2 = V_{-2}$ esto es

$$44) \quad K_{red,2} C_0 \exp(\beta_2 g \theta) \exp\left(\frac{-\beta_2 E_2}{RT}\right) = \\ = K'_{ox,2} C_{K_2} \exp\left[-(1-\beta_2)g\theta\right] \exp\left(\frac{-(1-\beta_2)E_2}{RT}\right)$$

$$45) \quad y \quad \exp(g\theta) = \frac{K'_{red,2}}{K'_{ox,2}} \frac{C_0}{C_{K_2}} \exp\left(\frac{E_2}{RT}\right)$$

A potenciales catódicos altos, se puede escribir

$$46) \quad j = j_1 \\ = 2FK_{red,1} C_0 \exp(-\beta_1 g \theta) \exp\left(\frac{-\beta_1 E_1}{RT}\right) \\ = 2FK'_{red,1} \left(\frac{K'_{red,2}}{K'_{ox,2}}\right) \frac{C_0 (1-\beta_1)}{C_{K_2}} \exp\left(\frac{-\beta_1 E_1}{RT}\right)$$

Esquema B. Considerar ahora el esquema de reacción constituido por las reacciones 6) y 10), es decir, por las etapas 1 y 3.

Caso B.1. Si se supone que la etapa 1 es una reacción de equilibrio y la etapa 3 es la etapa determinante de la velocidad, si se tiene que $V_1 = -V_3$ y, en consecuencia, se cumple la relación 42) de modo que a potenciales suficientemente negativos resulta

$$47) \quad j = j_3 \\ = 2FK_3 \exp(2\beta_3 g \theta) \\ = 2FK'_3 \left(\frac{K'_{red,1}}{K'_{ox,1}}\right) \frac{2\beta_3}{C_{K_1}} j_1^{2\beta_3} \exp\left(\frac{-\beta_3 E_3}{RT}\right)$$

Caso B.2. Cuando la etapa 1 es la etapa determinante de la velocidad y la etapa 3 es una reacción de equilibrio, $V_3 = -V_1$ es decir,

$$48) \quad K_3 \exp(2\beta_3 g \theta) = K_{-3} C_{K_3} \exp\left[-(1-\beta_3)g\theta\right]$$

en acde 49) $\exp \left[(1 + \beta_3) \theta \right] = \frac{K-2}{K_3} \cdot K_3$

y a potenciales muy catódicos, se tiene

$$\begin{aligned}
 50) \quad j &= j_1 \\
 &= 2FK_{red} \cdot C_0 \exp(-\beta_1 \theta) \exp\left(-\frac{\beta_1 \theta_L}{\alpha F}\right) \\
 &= 2FK_{red} \cdot \left(\frac{K_2}{K-2}\right) \cdot \frac{\beta_1 (1+\beta_3)}{K_3} \cdot \frac{C_0}{\beta_1 (1+\beta_3)} \exp\left(-\frac{\beta_1 \theta_L}{\alpha F}\right)
 \end{aligned}$$

La tabla 1 recoge las pendientes de Tafel y los órdenes de --- reacción respecto a la forma oxidada y respecto a la forma reducida previstos por las ecuaciones 43), 46), 47) y 50).

T A B L A 1

Características de los mecanismos de las reacciones 8), 9) y --
10) con adsorción de intermedios.

	e. d. r.	θ	o	r	$-\left(\frac{\partial E}{\partial \ln J}\right)$
1 y 2	1	$\rightarrow 0$	1	0	$RT/\beta_1 F$
		$\simeq 0.5$	$1+\beta_1$	$-\beta_1$	$RT/2\beta_1 F$
		$\rightarrow 1$	2	-1	$RT/(1+\beta_1) F$
	2	$\rightarrow 0$	2	0	$RT/(1+\beta_1) F$
		$\simeq 0.5$	$1+\beta_2$	0	$RT/2\beta_2 F$
		$\rightarrow 1$	1	0	$RT/\beta_2 F$
1 y 3	1	$\rightarrow 0$	1	0	$RT/\beta_1 F$
		$\simeq 0.5$	1	$-\beta_1/(1+\beta_3)$	$RT/\beta_1 F$
		$\rightarrow 1$	1	$-1/2$	$RT/\beta_1 F$
	3	$\rightarrow 0$	2	0	$RT/2F$
		$\simeq 0.5$	$2\beta_3$	0	$RT/2\beta_3 F$
		$\rightarrow 1$	0	0	∞

2.1.6. Detección de intermedios.

Las especies intermedias formadas en un proceso de electrodo -- tienen una estabilidad variable, pues reaccionan con otras especies o toman parte en reacciones electroquímicas con velocidades distintas y características de cada proceso.

Algunos intermedios pueden ser aislados, otros son detectables, pero muchos permanecen como especies hipotéticas. La predicción de un intermedio es más fácil que determinar su naturaleza. Es evidente que la determinación de intermedios representa una de las partes más delicadas del estudio químico experimental. Con frecuencia la gran reactividad del intermedio es incompatible con la estabilidad necesaria para su aislamiento e identificación.

Los métodos electroquímicos usuales, como los potencioestáticos, galvanostáticos o voltamétricos, permiten detectar y generalmente aislar los intermedios en la interfase. Sin embargo, cuando se forman varios intermedios durante el proceso o tiene lugar una adsorción simultánea de especies reaccionantes, no es sencilla la interpretación de los resultados.

Cuando los intermedios no son muy inestables y se desorben fácilmente del metal, se puede emplear la técnica del electrodo de ligco - anillo rotatorio para su estudio.

Esta técnica usa dos electrodos rotatorios concéntricos - un disco y un anillo - separados por una sustancia aislante que también

recubre lateralmente el anillo, de modo que cada electrodo puede operar eléctricamente por separado. La reacción a estudiar se efectúa en el electrodo interior de disco, y el producto formado -el intermediario- pasa, debido al flujo radial, al electrodo exterior de anillo, donde puede tener lugar otra reacción. Como indica la figura 2, a partir de las densidades de corriente del electrodo de disco y del electrodo de anillo es posible establecer el comportamiento del sistema, incluidos los intermedios durante el proceso.

Con todo, los métodos electroquímicos sólo conducen a conclusiones satisfactorias cuando los intermedios corresponden a procesos sencillos. Para reacciones complicadas hay que recurrir a otros procedimientos, como la espectrometría o los métodos espectroscópicos, especialmente las espectroscopias infrarroja o de resonancia paramagnética electrónica.

2.1.7. Esquemas de reacción.

Las reacciones electrónicas durante tienen lugar en una sola etapa. Incluso las reacciones de simple transferencia de carga en las que intervienen varios electrones, suelen efectuarse en etapas, cuya sucesión es energéticamente más favorable que la reacción formulada en una etapa única.

En general, se acepta que el intercambio simultáneo de varios electrones es poco probable por lo que se excluyen de los esquemas de reacción las etapas que requieren una transferencia múltiple de electrones. En el transcurso de un proceso de electrodo, frecuente-

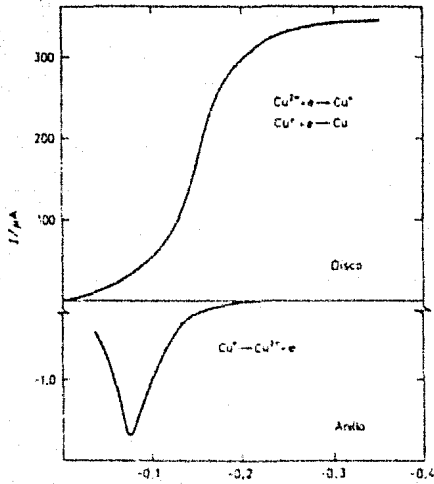


Fig. 2 Curvas de reducción del cobre (II) en el electrodo de disco-anillo rotatorio.

mente, se forman y se rompen enlaces, de modo que la transferencia de carga está acompañada de otras reacciones químicas. A menudo se presentan también fenómenos de adsorción junto al electrodo. Todo ello complica el desarrollo del proceso y dificulta su caracterización cinética y dilucidación.

Para establecer el esquema de un proceso de electrodo es necesario conocer los parámetros cinéticos de la reacción de transferencia de carga y las características cinéticas de las otras reacciones accesorias a la primera. Esta información, junto con la obtenida acerca de los reaccionantes, intermedios y productos de reacción, en cuanto a su naturaleza y concentración, especialmente en la doble capa electroquímica, permite formular la posible secuencia de reacciones que constituyen las etapas del mecanismo del proceso.

2.1.3. Tipos de Procesos electroquímicos.

Una reacción de transferencia de carga, en ausencia de otras complicaciones cinéticas, puede depender del transporte de la especie electroactiva hacia el electrodo. Así, cabe escribir



Para representar las dos etapas del proceso. El desarrollo del proceso global está supeditado a las magnitudes relativas de las velocidades de transferencia de carga y de transporte, en cuanto ambas etapas están en competición. La velocidad de la etapa de transferencia de carga es función del potencial pero la velocidad de transporte de materia depende del método experimental con el que se estudia

el proceso y las condiciones de trabajo. Por esta razón, la cinética de una reacción de electrodo varía frecuentemente con el método de estudio.

Las reacciones de transferencia de carga en las que intervienen varios electrones se explican mediante varias etapas sucesivas, en la forma

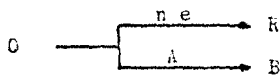


Donde X es una especie intermedia. Estas etapas no se pueden separar experimentalmente, pero están confirmadas por los resultados y sus correspondientes tratamientos teóricos.

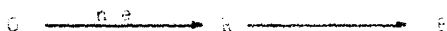
Cuando en un proceso de electrodo aparecen reacciones químicas acopladas a la reacción de transferencia de carga, se pueden presentar esquemas muy distintos, tal to por el número de etapas que debe considerarse como por su organización. En el caso de un proceso de dos etapas, la etapa química puede tener lugar antes o después de la etapa de transferencia de carga. Si ocurre antes, significa que una especie electroinactiva se transforma en una especie electroactiva, es decir,



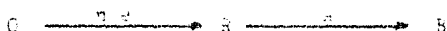
Y se habla de un proceso precinético. También se pueden presentar simultáneamente las dos reacciones, en la forma



Donde la misma especie reacciona químicamente y electroquímicamente, y representa un proceso de competición. Si la etapa química sucede a la etapa de transferencia de carga, se dice que el proceso es post-cinético, y hay que distinguir el caso en que el producto de la etapa de transferencia de carga se transforma químicamente



Del caso en que dicho producto reacciona con una tercera sustancia



Donde A puede ser una especie presente en la disolución o el propio disolvente. Cabe considerar otras muchas posibilidades, como los procesos catalíticos o los procesos de dimerización.

Entre las reacciones de tres etapas hay que destacar la integrada por una etapa de transferencia de carga, seguida por una etapa química y una etapa final de transferencia de carga. En este caso - el potencial a que tiene lugar la tercera etapa no ha de ser necesariamente mayor que el potencial a que se produce la primera. Si el potencial de la tercera etapa es mucho mayor que el de la primera, - las reacciones se pueden estudiar separadamente, y el sistema se comporta como la suma de dos reacciones electroquímicas.

La adsorción de especies en el electrodo, como etapa de un proceso electroquímico, puede dar lugar a esquemas de reacción muy variados. Entre los más sencillos cabe considerar la transformación electroquímica de una especie adsorbida para dar un producto de reacción no adsorbido o un producto adsorbido también en el electrodo, -

y la reacción de transferencia de carga de una especie no adsorbida para dar un producto de reacción adsorbido sobre el metal.

También son frecuentes los esquemas de reacción en los que la especie adsorbida es un intermedio de la reacción electroquímica. La existencia de sustancias adsorbidas en el electrodo origina respuestas muy distintas según el método experimental de estudio, pero en general, se obtienen resultados distintos a los que se tendría en ausencia de los átomos de adsorción. Normalmente, cuando la adsorción es débil, los procesos tienen lugar al mismo potencial que sin adsorción, pero si la adsorción es fuerte, la diferencia entre los correspondientes potenciales es importante.

2.1.3. Dilucidación de la Reacción.

La elaboración del mecanismo de una reacción electroquímica requiere un amplio estudio experimental y especulativo del sistema. No hay método, con reglas precisas, para predecir el curso de una reacción, disponiéndose tan solo de algunos principios generales que necesariamente deben tenerse en cuenta. En estas condiciones es difícil estar seguro que un determinado mecanismo es el único posible, incluso en el caso de reacciones sencillas.

Para la mayoría de las reacciones, más o menos complicadas, la organización del mecanismo consiste en fijar esquemas hipotéticos -- que permitan formular las distintas etapas supuestas de la reacción en concordancia con los resultados experimentales, si bien frecuentemente resulta difícil probar la validez absoluta de tales mecanis---

mos. En general, en cuanto el mecanismo no está en desacuerdo con los resultados cinéticos observados, se admite como correcto en la medida que expresa los aspectos esenciales de la reacción y conduce a una ecuación de velocidad concordante con la hallada experimentalmente.

2.1.10. Control del Proceso.

Para dilucidar el tipo de control de una reacción de electrodo, se dispone de distintos criterios, basados en las ecuaciones establecidas para los diversos esquemas de reacción bajo las condiciones operatorias específicas de cada método.

La variación de la corriente límite en función de las condiciones experimentales constituye un criterio para aclarar el control -- del proceso. Así, la corriente límite en el electrodo de disco rotatorio varía con la raíz cuadrada de la velocidad de rotación si viene determinada por la difusión, pero es independiente de esta velocidad cuando está gobernada por la reacción de transferencia de carga.

Cuando la reacción está gobernada por la etapa electródica propiamente dicha, la sobretensión de transferencia de carga no afecta a la corriente límite. La sobretensión de difusión y la sobretensión de reacción se pueden calcular a partir de las corrientes límites, y su suma constituye la sobretensión de concentración, de modo que restando de la sobretensión observada la sobretensión de concentración se halla la sobretensión de transferencia de carga. Si la sobretensión de concentración es muy baja, la sobretensión de transfe-

rencia de carga se puede calcular a partir de la relación lineal entre el logaritmo de la densidad de corriente y el coeficiente de transferencia, pero el valor obtenido de esta forma puede ser incorrecto si se presentan varias etapas de transferencia de carga sucesivas. Cabe tener en cuenta también que el valor de la sobretensión de transferencia de carga hallado por diferencia entre las sobretensiones observada y de concentración puede ser erróneo, pues a veces la diferencia incluye la sobretensión de cristalización. Sin embargo, cuando se cumple la relación de Tafel se puede suponer que la sobretensión de cristalización es prácticamente despreciable. En la tabla 2 se recoge información sobre el tipo de control y la etapa determinante de la velocidad.

T A B L A 2

Control de Los Procesos de Electrodo

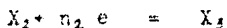
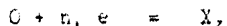
Tipo de Control	E. D. V.
Transporte de materia	Difusión. Difusión convectiva. Ohmica.
Heterogéneo	Transferencia de carga. Adsorción. Nucleación. Crecimiento cristal. Difusión superficial.
Homogéneo	Reacción química.

2.1.11. Cálculo de los Parámetros Cinéticos.

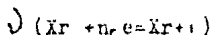
El cálculo de los parámetros de una reacción electroquímica se efectúa a partir de los datos de potencial, corriente, tiempo y demás características del método experimental utilizado para el estudio de la reacción. En ausencia de otras complicaciones cinéticas, la difusión de las especies puede enmascarar los resultados, por lo que es necesario eliminar cualquier contribución de difusión mediante extrapolación a tiempo cero de los resultados.

Las reacciones electroquímicas se desarrollan frecuentemente a través de una secuencia de más de dos etapas elementales por lo que el tratamiento general es complicado y los resultados suelen ser difíciles de interpretar. El procedimiento se simplifica considerablemente si se supone que una de las etapas fundamentales es la determinante de la velocidad de la reacción, tratando el sistema en conjunto, incluídas todas las especies aunque no tomen parte en la etapa determinante de la velocidad.

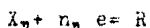
Considérese una reacción de electrodo, exenta de la influencia de la doble capa y sin efectos de transporte de materia, que tiene lugar mediante las etapas



.....



.....



Supóngase que la etapa r es la determinante de la velocidad y debe efectuarse ν veces por cada vez que ocurre la reacción global. El número ν se llama número estequiométrico del mecanismo de reacción. El número estequiométrico es mayor que uno si se produce más de una partícula de especie X_r antes de la etapa determinante de la velocidad, y se necesitan más de una partícula de especie X_{r+1} en las etapas siguientes a la determinante de la velocidad. La suposición de una sola etapa determinante de la velocidad permite considerar -- que el resto de etapas están en equilibrio. Por lo tanto, las concentraciones de X_r y X_{r+1} se pueden determinar fácilmente y ser sustituidas en la ecuación de velocidad de la etapa r que viene dada -- por

$$51) j_r = n_r FK_{d,r} C_{X_r} \exp\left(-\frac{\beta n_r E_a}{RT}\right) - n_r FK_{a,r} C_{X_{r+1}} \exp\left(\frac{(1-\beta)n_r E_a}{RT}\right)$$

Introduciendo la sobretensión, agrupando los términos independientes del potencial y teniendo en cuenta que $j = n j_r$ y $j_o = n j_{o,r}$ en donde $n = \sum_i n_i$ resulta

$$52) j = j_o \left[\exp \left[- \left(\frac{\sum_i n_i}{T} \frac{n_i}{\nu} + n_r \beta \right) \frac{E \eta}{RT} \right] - \exp \left[\left(\frac{\sum_i n_i}{n} \frac{n_i}{\nu} + n_r (1-\beta) \right) \frac{E \eta}{RT} \right] \right]$$

Definiendo el coeficiente de transferencia catódico α_c y el coeficiente de transferencia anódico α_a de la reacción global, mediante las relaciones

$$53) \alpha_c = \frac{\sum_i n_i}{T} \frac{n_i}{\nu} + n_r \beta \quad \text{y} \quad 54) \alpha_a = \frac{n}{T} \frac{n_i}{\nu} + n_r - \beta n_r$$

$$\text{Respectivamente, se cumple } \alpha_c + \alpha_a = \frac{n}{\nu} \quad 55)$$

Luego, la ecuación 52) se puede escribir

$$56) \quad j = j_0 \left[\exp \left(- \frac{\alpha_c F \eta}{RT} \right) - \exp \left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT} \right) \right]$$

De este modo, en condiciones de Tafel (sobretensiones catódicas o anódicas muy altas, superiores a 100 mV, que permiten despreciar una de las corrientes parciales frente a la otra) resulta

$$57) \quad \eta = \frac{2.303 RT}{\alpha_c F} \log j_0 - \frac{2.303 RT}{\alpha_c F} \log j$$

$$y \text{ o } 58) \quad \eta = \frac{2.303 RT}{\alpha_a F} \log j_0 + \frac{2.303 RT}{\alpha_a F} \log j$$

A sobretensiones muy bajas se puede linealizar la ecuación y se obtiene

$$j = j_0 \left(1 - \frac{\alpha_c F \eta}{RT} - 1 + \frac{\alpha_a F \eta}{RT} \right)$$

$$59) \quad = - j_0 \frac{\eta F \eta}{RT}$$

El coeficiente de transferencia no debe confundirse con el factor de simetría, pues ambos términos tienen significados fundamentalmente distintos. El factor de simetría (β) corresponde al intercambio del electrón y sólo aparece en las etapas elementales, mientras que el coeficiente de transferencia incluye parámetros del mecanismo de la reacción, y forma parte de la exponencial de la ecuación cinética de reacciones con múltiples etapas.

La ecuación de Tafel (57) y (58) permite el gráfico del coeficiente de transferencia y de la densidad de corriente de cambio por representación de la sobretensión en función del logaritmo de la densidad de corriente. El coeficiente de transferencia contribuye a

colocar la etapa determinante de la velocidad, si bien hay que tener presente que mecanismos distintos pueden conducir a un mismo valor de este coeficiente. El estudio de la variación de la densidad de corriente de carga con las concentraciones de las especies que intervienen en la reacción constituye también una buena ayuda para validar el mecanismo del proceso.

A partir de la variación de la densidad de corriente o de la sobrepotencial, mediante la ecuación (59), se establecieron los valores del número estequiométrico, pero el cálculo requiere disponer de valores correctos de la densidad de corriente de carga, para la influencia de este parámetro en la ecuación (59).

El cálculo del orden de reacción se puede efectuar por medio de la ecuación (60) con los resultados de varias series de medidas a distintas concentraciones de los reactivos, ya bien para un la reacción, para a potencial constante, el orden de reacción respecto a una especie determinada se puede establecer a partir de la variación de la densidad de corriente con la concentración de dicha especie, si las concentraciones de los demás reactivos se mantienen constantes. Así resultó:

$$60) \quad \frac{\partial \ln i}{\partial \ln C_i} = \nu_i \quad \text{y} \quad \frac{\partial \ln i}{\partial \ln C_i} = \nu_i$$

Para la reacción catódica y anódica respectivamente.

Al analizar los resultados hay que tener en cuenta los efectos

efectos de la estructura de la doble capa sobre el orden de reacción, y también que este parámetro depende del recubrimiento del electrodo cuando la reacción viene acompañada por fenómenos de adsorción.

2.1.12. Determinación del Mecanismo.

La formulación del mecanismo de un proceso de electrodo no es -- sencillo, pues requiere emplear a fondo toda la información disponible sobre el sistema en estudio y mucho de imaginación. La sistemática correspondiente está basada en la experiencia y, como no existen -- reglas definidas, hay que recurrir a las ideas generales indicadas en los apartados anteriores que, desde luego, ayudan a resolver el mecanismo y representan los criterios para juzgar la corrección y aceptación del mismo.

La curva experimental de la densidad de corriente en función del potencial es la información de partida, que permite establecer las -- condiciones para efectuar determinaciones coulombimétricas del número de electrones implicados en el proceso y análisis de los productos de reacción y demás especies presentes en la disolución, con objeto de -- formular la reacción global.

El estudio de la corriente límite obtenida de las curvas intensidad-potencial permite fijar la naturaleza del proceso. Si la corriente límite depende de la concentración de especie reaccionante en el -- seno de la disolución, hay que corregir los datos, eliminando el efecto de la difusión, para obtener curvas intensidad-potencial exentas -- de este efecto, a partir de las cuales se pueden calcular el valor de

los parámetros cinéticos de la reacción electroquímica. Esta información se complementa con la investigación de eventuales fenómenos de adsorción y la determinación de posibles intermedios de reacción. El análisis de los datos conseguidos permite formular una serie de mecanismos que pueden explicar razonablemente el proceso. Los parámetros cinéticos calculados para cada uno de los mecanismos postulados se comparan con los determinados experimentalmente, y de esta comparación se obtiene el mecanismo aceptable.

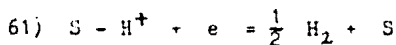
A continuación se comenta, mediante un ejemplo y de forma simplificada, la determinación de un mecanismo de reacción de electrodo tomando como base la formación catódica de hidrógeno. Este es uno de los procesos catódicos de interés muy singular, y consiste en la descarga de los iones hidrógeno de una disolución, que tiene lugar en la superficie de un metal, eventualmente inerte, bajo la acción de una diferencia de potencial. El mecanismo de la reacción es función de la naturaleza del metal del electrodo y depende también de la composición de la disolución y de la temperatura.

La reacción de reducción catódica del ión hidrógeno, además de su importancia teórica y su aplicación a la producción de gas hidrógeno, tiene gran interés por su relación con una serie de procesos de obtención, con la corrosión de los metales, con el funcionamiento de generadores electroquímicos de energía, entre otros procesos.

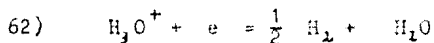
2.1.13. Sobretensión del Hidrógeno.

La reacción global de formación catódica de hidrógeno se puede

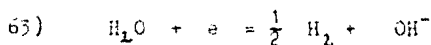
escribir



En disolución acuosa, S representa una molécula de agua o un ión hidróxido, respectivamente en medios ácido o básico. En el primer caso, la reacción que tiene lugar es



y en el segundo



Esta última reacción, bajo determinadas condiciones, puede también producirse en medio ácido, cuando la densidad de corriente es muy alta.

La reacción de formación catódica de hidrógeno se origina en el electrodo a partir de un potencial más negativo que el potencial reversible que le corresponde por el pH de la disolución. La diferencia entre los dos potenciales representa la sobretensión del hidrógeno, cuya magnitud depende de la densidad de corriente y otros factores. Entre éstos, cabe destacar la naturaleza y estado físico de la superficie del metal en la que se produce la descarga del ión hidrógeno. En cambio el pH de la disolución tiene en general un efecto menos significativa, pero la presencia de impurezas, incluso como trazas, altera considerablemente la sobretensión.

Se ha observado que la sobretensión varía linealmente con el logaritmo de la densidad de corriente, y la relación entre ambas viene

dada por la expresión

$$64) \quad \eta = a + b \log j$$

establecida empíricamente por Tafel, y que en la actualidad tiene carácter general para las reacciones de transferencia de carga, - la tabla 3 recoge los valores de las constantes de la ecuación de Tafel para varios electrodos a temperatura ambiente. La constante a difiere considerablemente de un metal a otro, mientras que la constante b resulta ser prácticamente independiente de la naturaleza del metal.

La constante a está relacionada con la velocidad del proceso a través de la densidad de corriente de carga, que es específica de cada sistema y explica la dependencia con la naturaleza del metal. -- Las constantes de Tafel permiten calcular la densidad de corriente de carga, a partir de la relación $\log j_c = a/b$ del proceso.

Con estos valores, obtenidos mediante los datos de la tabla 3, se puede establecer una clasificación de los diversos metales en función de su actuación en la reacción de descarga del ión hidrógeno.

T A B L A 3

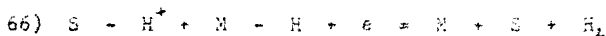
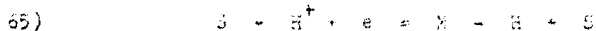
Constantes de Tafel para la Reacción de Formación
del Hidrógeno en Diversos Metales a 20°C (j/m^2)

Metal	a/V	b/V
Aluminio	-0.30	-0.12
Cadmio	-0.65	-0.135
Cinc	-0.70	-0.12
Cobre	-0.24	-0.12
Cromo	-0.17	-0.12
Estañó	-0.55	-0.11
Grafito	-0.39	-0.21
Hierro	-0.06	-0.118
Mercurio	-0.79	-0.116
Niobio	-0.25	-0.10
Niquel	+0.02	-0.11
Oro	-0.05	-0.12
Paladio	+0.08	-0.03
Plata	-0.16	-0.12
Platino	+0.04	-0.03
Plomo	-0.69	-0.12
Titanio	-0.18	-0.13
Wolframio	-0.18	-0.07

2.1.14. Mecanismos de la Reacción.

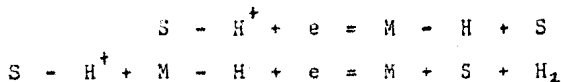
Al considerar el proceso de formación catódica de hidrógeno, se debe tener en cuenta que el ión hidrógeno, una vez ha alcanzado una zona del electrodo, puede situarse en una posición donde reacciona directamente en un átomo de hidrógeno adsorbido, o pasar a una posición donde hay un átomo de hidrógeno adsorbido para reaccionar formando una molécula de hidrógeno adsorbida, o bien, los átomos de hidrógeno adsorbidos pueden combinarse para dar una molécula de hidrógeno adsorbida. Estas moléculas, una vez desorbidas, se separan del electrodo por difusión o en forma de burbujas de gas.

Prescindiendo del transporte de materia en la disolución, las etapas indicadas pueden formularse como sigue:

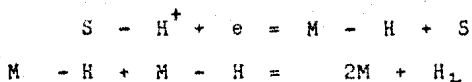


La etapa 65) se denomina reacción de descarga o reacción de Volmer, la etapa 66) reacción "ión-átomo" o reacción de Horiuti-Heyrovsky' y la etapa 67) reacción de combinación o reacción de Tafel. La reacción de descarga representa una reacción de transferencia, en la que el electrón del metal pasa parcialmente al ión hidrógeno con la formación de una unión metal-hidrógeno. La reacción ión átomo es análoga, pero en ella participa la especie metal-hidrógeno. Finalmente, la reacción de combinación es similar a las que se presentan en catálisis gaseosa.

Las tres etapas anteriores pueden acoplarse de dos maneras distintas, consistentes, respectivamente, en la etapa de descarga seguida por la etapa ión-átomo, y la descarga seguida por la etapa de combinación. Esto es,



y



Estas dos secuencias, que constituyen los dos mecanismos actualmente aceptados, se conocen como mecanismo de Volmer-Heyrovsky' y mecanismo de Volmer-Tafel, respectivamente.

El tratamiento teórico de las reacciones electródicas que llevan consigo fenómenos de adsorción, desarrollados en los apartados 2.1.4. y 2.1.5., permite establecer los criterios que conducen a la dilucidación del mecanismo del proceso, bajo una condiciones experimentales determinadas. Estos criterios están resumidos en la tabla 4, suponiendo un factor de simetría igual a 0.5 .

T A B L A 4

Parámetros Cinéticos Calculados Teóricamente para la Reacción de Formación Catódica de Hidrógeno.

Mecanismo	n. d. v.	$\frac{\partial \eta}{\partial \ln j}$	$\frac{\partial \eta}{\partial \ln C_{H^+}}$	$\frac{\partial \eta}{\partial \ln P_m}$	$\frac{\partial \eta}{\partial \ln \phi}$
Descarga + ión átomo	Descarga 0	RT/F	RT/F	RT/2F	RT/F
	1	2RT/3F	RT/3F	RT/6F	0
	Ión átomo 0	2RT/3F	RT/3F	RT/3F	RT/F
	1	2RT/F	RT/F	RT/2F	0
Descarga + Combinación	Descarga 0	RT/F	RT/F	RT/2F	0
	1	2RT/F	RT/F	RT/2F	0
	Combinación 0	RT/2F	0	RT/2F	RT/F
	1		0		0

Tal como queda de manifiesto en el tratamiento teórico del proceso, el mecanismo de la reacción depende del grado de recubrimiento de la superficie del metal por los átomos de hidrógeno.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. La determinación experimental de las relaciones corriente-sobrepotencial, así como los parámetros cinéticos que de ella se deducen, se realiza por medio de métodos electroquímicos, los cuales se basan en la imposición de una perturbación al sistema en estudio y - la medida de la respuesta obtenido y se diferencian por sus características operacionales. La estimación de estas características operacionales, con el fin de obtener una información específica, permite seleccionar el método electroquímico más conveniente para dilucidar la cinética de una determinada reacción.

3.2. Sistema eléctrico.

El dispositivo experimental para obtener las curvas intensidad-potencial, está constituido por un sistema eléctrico y un circuito eléctrico exterior, incluído el aparato de medida. El sistema eléctrico consiste fundamentalmente en dos electrodos dispuestos en -- una celda y conectados al circuito exterior de polarización. El electrodo donde tiene lugar la reacción en estudio se llama electrodo de trabajo y está acoplado a un electrodo no polarizable, denominado electrodo auxiliar, que actúa como electrodo de referencia. Sin embargo, a densidades de corriente altas aparece una sobretensión que no permite el empleo del electrodo auxiliar como electrodo de referencia. Por esta razón y con objeto de que las medidas no sean alteradas por otros fenómenos, es conveniente utilizar como electrodo de

referencia un tercer electrodo, situado en un compartimiento separado y conectado a la celda mediante un puente salino. El electrodo de referencia debe tener un potencial estable y reproducible, y durante el experimento no ha de pasar corriente a través de él para que su potencial permanezca constante.

En el curso del presente electrólisis, es decir, con el paso de corriente, la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar comprende la caída de potencial debida al paso de corriente por la disolución, de acuerdo con la ley de Ohm. Esta caída óhmica de potencial depende de la resistencia R de la disolución entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. Si se representa por ΔV la diferencia de potencial exterior que da lugar al paso de una corriente i , se puede escribir

$$52) \quad \Delta V = E_T - E_A - IR$$

donde E_T y E_A son los potenciales de los electrodos de trabajo y auxiliar, respectivamente, e IR es la caída óhmica de potencial entre ambos electrodos.

En la determinación de la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, la caída óhmica de potencial IR está incluida en la medida. Cuando no hay paso de corriente, el electrodo de trabajo está en equilibrio y su potencial - con relación al electrodo de referencia viene dado por

$$53) \quad E_e = E_{Te} + E_A$$

donde está incluida la diferencia de potencial de contacto metal-metal y E_A es el potencial del electrodo de referencia. Si pasa una -

corriente I entre el electrodo de trabajo y el auxiliar, el potencial de equilibrio del electrodo de trabajo cambia, mientras que la diferencia de potencial de contacto permanece invariable y el potencial del electrodo de referencia no altera su valor de equilibrio. Luego se tiene

$$70) \quad E = E_T + E_A - IR$$

donde IR es la caída óhmica de potencial a través de la disolución -- por la que fluye la corriente. A partir de las ecuaciones 69 y 70, se puede escribir

$$71) \quad \eta = E_T - E_{T,e} \\ = E - E_e + IR$$

para el sobrepotencial, donde está incluida la caída óhmica de potencial. Para eliminar en lo posible esta caída de potencial, el electrodo de referencia se sitúa muy próximo al electrodo de trabajo, pero con ello se originan efectos de pantalla, además de la posible contaminación de la disolución por especies extrañas al proceso en estudio. Con objeto de evitar estos inconvenientes, para conectar el --- electrodo de referencia con la disolución se emplea un puente salino, conteniendo generalmente la misma disolución que el sistema a investigar, cuyo extremo es un capilar de Luggin, que se coloca junto al --- electrodo de trabajo. La forma más utilizada es colocar el capilar de Luggin es la que lo sitúa frente al electrodo de trabajo, a una -- distancia de unas dos veces el diámetro del capilar. Cuando interesa que el extremo del tubo esté junto a la superficie del metal, se suelen emplear capilares de apertura lateral o de pico oblicuo. A veces el capilar se introduce por la cara posterior del electrodo, con lo - cual el orificio del capilar queda en la misma superficie del metal.

La caída óhmica de potencial se puede también corregir, mediante procedimientos instrumentales, consistentes en compensar la caída de potencial enviando al circuito polarizante un potencial adicional numéricamente igual a dicha caída. En estos casos hay que conocer la resistencia, la cual puede determinarse por medidas antes y después del experimento o durante el curso del mismo.

Los métodos experimentales para el estudio de la cinética electroquímica, como la mayoría de los métodos fisicoquímicos, consisten en medir la respuesta del sistema a una señal impuesta. La señal perturba el estado de equilibrio del sistema y el comportamiento resultante constituye la respuesta, cuya detección permite obtener la información acerca de las propiedades del sistema. La perturbación del equilibrio de un sistema electroquímico se consigue mediante variación del potencial del electrodo, paso de corriente, variación de concentración de especie electroactiva, cambios de presión o temperatura o por medio de otros procedimientos de excitación. En general se utiliza una variación de potencial o la aplicación de una corriente. El sistema responde a estas perturbaciones con cambios en su comportamiento, que se pueden seguir por las variaciones del potencial del electrodo, de la corriente o de la carga.

La magnitud de la respuesta depende de las condiciones experimentales, la naturaleza de la perturbación y naturalmente, de las características del sistema.

La respuesta global del sistema a la perturbación se puede des-

glosar en una serie de respuestas específicas y como todas las respuestas no se pueden medir, hay que escoger la variable que permite obtener la información que interesa. Para esta elección conviene tener en cuenta la sensibilidad, selectividad, reproducibilidad y tratamiento teórico de la respuesta y el tiempo necesario para su obtención. El dispositivo experimental de medida depende de la respuesta particular a determinar, pero en ningún caso, el procedimiento empleado debe perturbar el sistema.

3.3. Descripción del Equipo.

El dispositivo fundamental para obtener experimentalmente la relación entre el potencial y la corriente de un sistema electroquímico es sencillo. Consiste esencialmente en una fuente de alimentación eléctrica regulable, que permite aplicar al electrodo el valor deseado de la variable controlada y un instrumento de medida, para determinar el valor resultante de la otra variable eléctrica. Estos dispositivos se denominan potencioestatos. En la figura 3 se encuentra esquematizado un circuito potencioestático de tres electrodos; los bloques incluidos dentro del cuadro punteado constituyen el potencioestato propiamente dicho.

La parte comprendida entre los bornes B_c y B_r constituye el circuito de electrólisis, que se cierra en el exterior entre los electrodos T y C. La fuente de alimentación (F A) es la que suministra la energía necesaria para llevar a cabo el proceso electroquímico.

La parte más importante del potencioestato la constituye la uni-

dad de control del potencial (UC), intercalada en el circuito de electrólisis. Mediante el aparato de medida (V) el potencióstato controla constantemente la diferencia de potencial entre los electrodos T y R y la compara con la diferencia de potencial seleccionada a voluntad desde el exterior. Esto exige tener un voltaje de referencia, una fuente de voltaje estabilizado (FVE). Si en la práctica $E_T - E_R$ se aparta del valor E seleccionado previamente, un servomecanismo (Sm) actúa sobre la unidad de control del potencial; esto provoca una corrección de las condiciones de electrólisis hasta lograr que $E_T - E_R$ sea igual a E .

Los diversos tipos de aparatos se diferencian fundamentalmente en la naturaleza de UC y en el tipo de Sm.

Las características técnicas de un potencióstato son fundamentalmente:

a) Señal de compensación: mínimo valor de $\Delta E = E - (E_T - E_R)$ necesario para hacer actuar el servomecanismo y la unidad de control. En los potencióstatos para utilización en el laboratorio este valor es normalmente inferior a 1 mV.

b) Tiempo de respuesta del aparato: es el tiempo necesario para que se restablezcan las condiciones de equilibrio ($\Delta E = 0$). En los potencióstatos de laboratorio normalmente este tiempo es del orden de unos pocos μ seg.

c) Potencia: cada aparato tiene especificados los valores máximos de

la intensidad utilizables para diferentes tensiones de salida. Por encima de dichos valores el aparato va sobrecargado y deja de controlar el potencial $E_T - E_K$. Los potencióstatos de laboratorio, por lo general, pueden soportar cargas del orden de 25-100 W.

Los potencióstatos permiten normalmente el acoplamiento con un aparato programador de potenciales, de forma que el potencial impuesto pueda variar linealmente con el tiempo entre unos márgenes marcados previamente y a una velocidad, asimismo seleccionada. De esta forma se pueden realizar las técnicas potenciodinámicas; en dicho caso el galvanómetro (G) situado en el circuito del contraelectrodo debe ser sustituido por un registro galvanométrico.

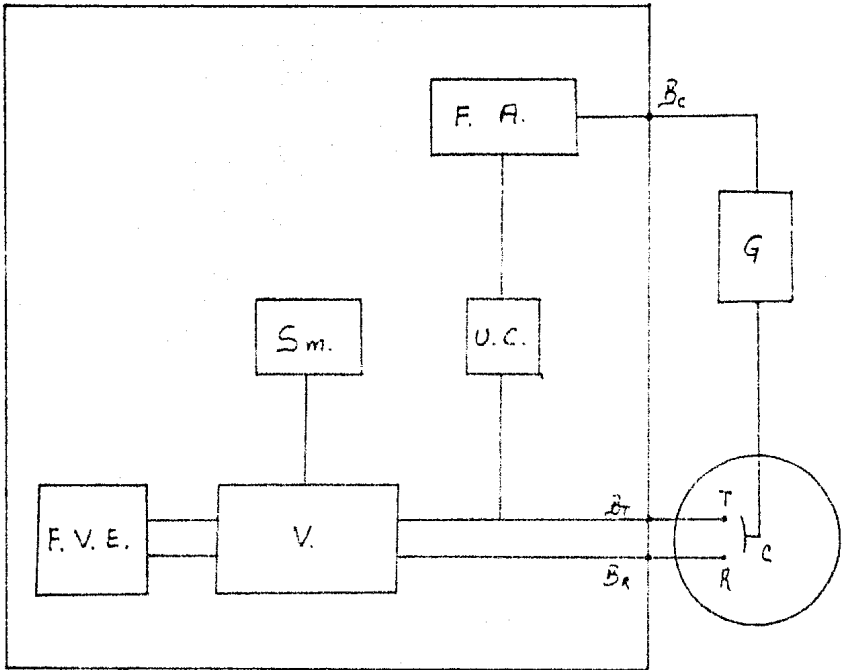


Fig. 3 Esquema de un Potenciostato.

3.4. Condiciones de Trabajo en Laboratorio.

Se utilizó una celda para tres electrodos: El electrodo de trabajo, construido con una probeta de cobre electrolítico incrustado en baquelita, con una superficie activa de 1.69 cm^2 que se limpió -- totalmente de residuos antes de cada prueba con lija gruesa, y una -- pasada final en lija fina. El electrodo auxiliar o contraelectrodo consistente en dos varillas de grafito de alta pureza colocadas simétricamente respecto al electrodo de trabajo y un electrodo de referencia de calomelanos saturado, teniendo en su extremo un capilar de Luggin. El puente salino utilizado fue de la misma solución electrolítica.

En la preparación de las soluciones utilizadas, se mantuvo constante la concentración de dos de los componentes: del ácido sulfúrico y del sulfato cúprico, mientras se hizo variar la concentración -- del sulfato ferroso, proveedor de los iones en estudio. La tabla 5 muestra la composición de las soluciones electrolíticas empleadas en las pruebas.

Tabla 5

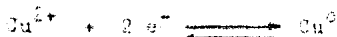
H_2SO_4	Cu SO_4	Fe SO_4
1.5 M	0.7 M	0.00 M
1.5 M	0.7 M	0.005M
1.5 M	0.7 M	0.05 M
1.5 M	0.7 M	0.15 M
1.5 M	0.7 M	0.30 M

Las soluciones se desairearon previamente haciendo burbujear ni trógeno durante treinta minutos. La temperatura de trabajo fue de $-25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ manteniendo el electrolito con agitación.

El valor del potencial de reposo se determinó después de 15 minu tos, tiempo necesario para obtener un valor estable del mismo.

Para la construcción de las curvas de polarización catódicas se aplicaron incrementos de potencial de 10 mV, leyéndose la corriente - en condiciones quasi-estacionarias para lo cual se necesitaban 5 minu tos.

El hecho de trabajar en condiciones estacionarias viene fijado - por la necesidad de determinar parámetros cinéticos que permitan pos- tular la etapa determinante de la velocidad para la reacción



Por lo mismo, deben de minimizarse los efectos del transporte de masa para que el sistema en estudio esté únicamente bajo control ci- nético activacional.

En estas condiciones, la pendiente de Tafel es un parámetro cin tico experimental sensible a la estructura superficial del electrodo. Al ser la pendiente de Tafel un parámetro intensivo, es función del mecanismo de la reacción. Entonces, aún cuando una pendiente de Ta- fel constante en las condiciones experimentales estudiadas no implica una ausencia de efectos electrocatalíticos, una variación en la misma

es evidencia concluyente de la constancia de cambios en la superficie
electrónica.

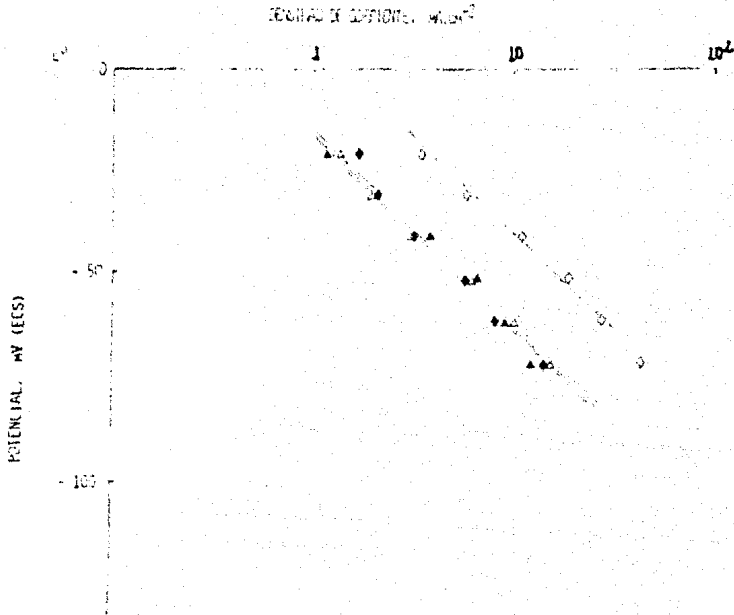
El aparato de medida utilizado fue un potencióstato Vimar PG --
2 E V que opera con una alimentación de 117 V, C.A. \pm 10%, 60 Hz -
un consumo a plena carga de 100 VA, y opera en un rango de temperatu-
ras que va de 0°C - 40°C, con voltaje de salida de \pm 30 V, corrien-
te de salida 1 A, y tiene una exactitud de 0.1% \pm 1 dígito, y una es-
tabilidad de \pm 1 mV.

CAPITULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la gráfica I se presentan las curvas de polarización catódica correspondientes a la zona de bajos sobrepotenciales para disoluciones ácidas de sulfato de cobre con diferentes concentraciones de Fe^{2+} a temperatura ambiente.

Dichas curvas de polarización se han obtenido en condiciones -potenciostáticas quasi-estacionarias con el objeto de determinar aquellos parámetros cinéticos experimentales que permitan postular - la etapa determinante de la velocidad de reacción.



Gráfica 1

En la gráfica 2 se muestra la variación del potencial de reposo del cobre en las diferentes soluciones estudiadas con respecto al logaritmo de la concentración de Fe^{2+} .

La pendiente de la recta obtenida permite determinar en base a la ecuación

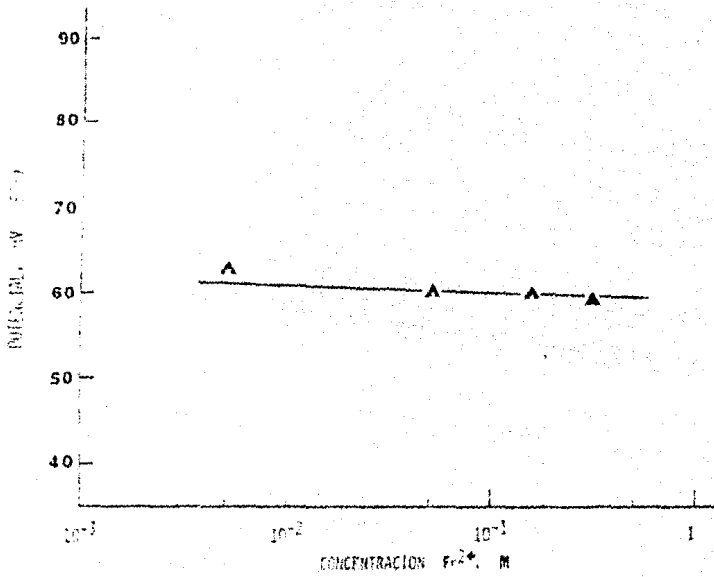
$$72) \quad \frac{\partial E_R}{\partial \log [Fe^{2+}]} = 2.303 \frac{RT}{n F} \nu_{Fe^{2+}}$$

el número o coeficiente estequiométrico (ν) del Fe^{2+} y por tanto su posible participación en el mecanismo de la reacción global.

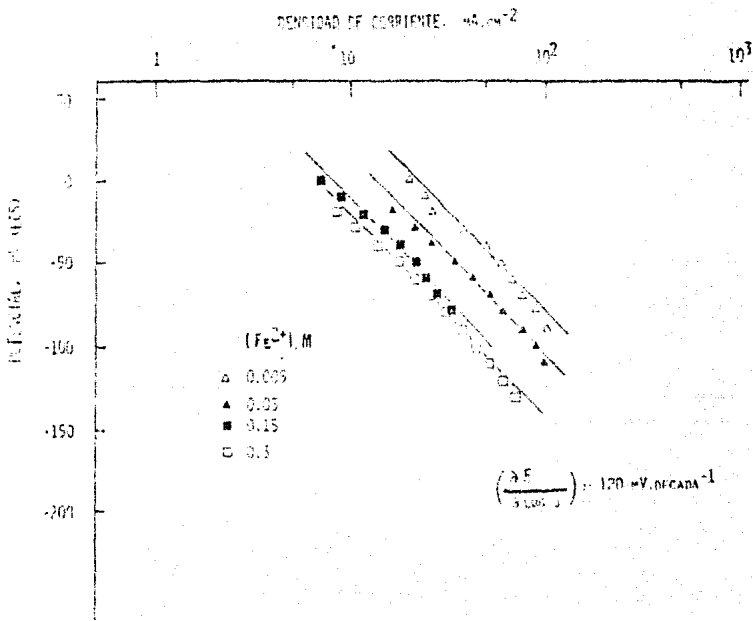
Como se puede observar en la gráfica 2, se obtiene prácticamente una línea horizontal, por lo que:

$$\frac{\partial E_R}{\partial \log [Fe^{2+}]} = 0$$

La gráfica 3 muestra las curvas de polarización catódicas para las distintas soluciones estudiadas en la zona correspondiente a altos sobrepotenciales. Al igual que en la gráfica 1 se han obtenido en condiciones potencioestáticas quasi-estacionarias.



Gráfica 2



Gráfica 3

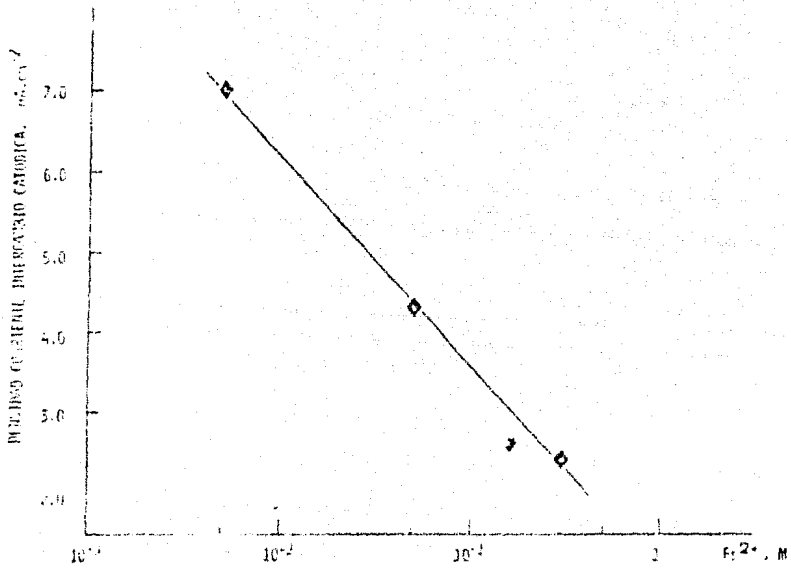
La gráfica 4 representa la variación de $j_{0,c}$ con el logaritmo de la concentración de Fe^{2+} que corresponde a la mejor correlación obtenida entre los valores experimentales de j_0 y $[Fe^{2+}]$ con un coeficiente de correlación de 0.985 a partir de los valores representados en la tabla 7.

La recta obtenida se ajusta a la siguiente ecuación empírica

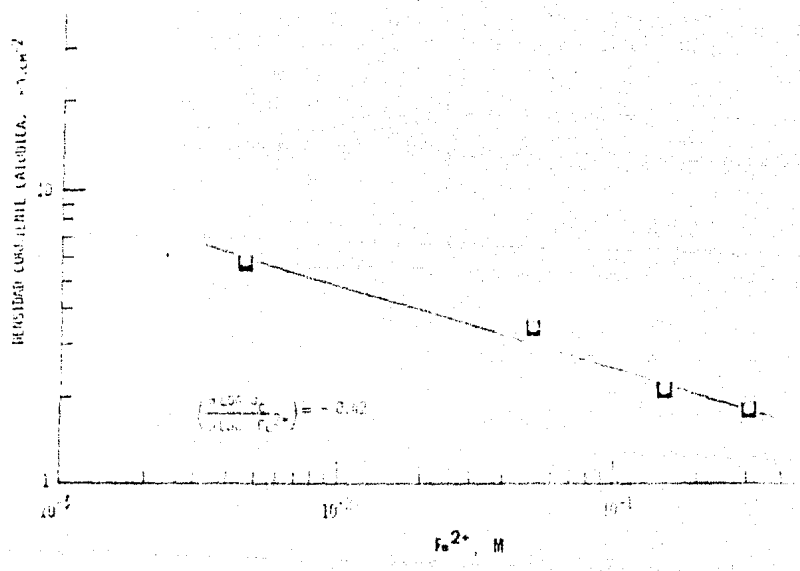
$$73) j_{0,c} = 0.716 - 2.715 \log [Fe^{2+}]$$

En la gráfica 5 se presenta la variación del logaritmo de la densidad de corriente con respecto al logaritmo de la concentración de Fe^{2+} para un valor del potencial de -50 mV (NCS) con objeto de determinar el orden de reacción electroquímica respecto a los iones Fe^{2+} según

$$74) \left(\frac{\partial \log j_c}{\partial \log [Fe^{2+}]} \right)_{E,T,[Cu^{2+}]} = \rho_{Fe^{2+}} = -0.42$$



Gráfica 4



Gráfica 5

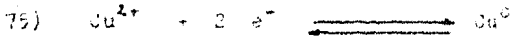
CAPITULO V

DISCUSION DE RESULTADOS

5.1. En este capítulo se discuten los resultados experimentales correspondientes a las gráficas mostradas en el capítulo anterior y se hace una confrontación con los parámetros cinéticos teóricos predichos por la ecuación de Tafel.

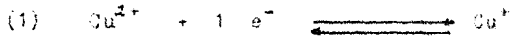
5.2. Parámetros Cinéticos Teóricos.

La reacción global que tiene lugar en este sistema es:

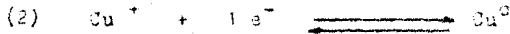


dividida en dos etapas monoelectrónicas.

Las reacciones son:



y



Una de estas etapas se efectúa a una velocidad menor que la otra, siendo por consiguiente la que determina la velocidad total del proceso.

Para una mejor comprensión conviene tratar los dos casos por separado.

Primer caso:

Si la ecuación (1) está en quasi-equilibrio se tiene que $\bar{v}_1 = \bar{v}_-$,
y por lo tanto

$$(3) \quad k \left[\text{Cu}^{2+} \right] \exp \frac{-\beta F E}{RT} = k_- \left[\text{Cu}^+ \right] \exp \frac{(1-\beta) F E}{RT}$$

mientras que

$$(4) \quad \bar{v}_- = k_2 \left[\text{Cu}^+ \right] \exp \frac{-\beta F E}{RT}$$

Despejando $\left[\text{Cu}^+ \right]$ de la ecuación (3) queda

$$(5) \quad \left[\text{Cu}^+ \right] = K \left[\text{Cu}^{2+} \right] \exp \frac{-F E}{RT}$$

donde

$$K = \frac{k_1}{k_-}$$

Sustituyendo (5) en (4)

$$\bar{v}_- = k_2 K \left[\text{Cu}^{2+} \right] \exp \frac{-(1+\beta) F E}{RT}$$

y recordando que $j = n F \bar{v}$ se tiene que

$$(7) \quad j_c = 2 F k_2 K \left[\text{Cu}^{2+} \right] \exp \frac{-(1+\beta) F E}{RT}$$

$$\beta_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{\partial \log j_c}{\partial \log \left[\text{Cu}^{2+} \right]} = 1$$

$$b_c = \frac{\partial E}{\partial \log j_c} = - \frac{2.3 RT}{(1+\beta) F} = - 40 \text{ mV}$$

Segundo caso:

Si es la ecuación (2) la que está en quasi-equilibrio, entonces

$v_2 = v_{-2}$ de ahí que:

$$k_2 \frac{[\text{Cu}^+]}{[\text{Cu}^0]} \exp \frac{-\beta F E}{RT} = k_{-2} [\text{Cu}^0] \exp \frac{(1-\beta) F E}{RT}$$

con $[\text{Cu}^0] = 1$

Procediendo de manera similar al caso anterior se tiene que:

$$v_1 = k_1 [\text{Cu}^{2+}] \exp \frac{-\beta F E}{RT}$$

$$j_c = 2 F k_1 [\text{Cu}^{2+}] \exp \frac{-\beta F E}{RT}$$

$$\rho_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{\partial \log j_c}{\partial \log [\text{Cu}^{2+}]} = 1$$

$$b_c = \frac{\partial E}{\partial \log j_c} = \frac{-\beta F E}{RT} = -120 \text{ mV}$$

Los resultados experimentales obtenidos permiten suponer un -- cambio en el mecanismo de la reacción catódica de deposición del -- Cu^{2+} según se esté en la zona de bajos o altos sobrepotenciales. -- Se discuten a continuación separadamente ambos casos.

5.3. Bajos Sobrepotenciales.

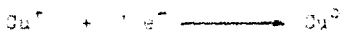
Los parámetros cinéticos obtenidos se resumen en la tabla 6

Tabla 6

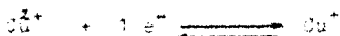
H_2SO_4	$CuSO_4$	$FeSO_4$	b_c	$\frac{mV}{decada}$
1.5 M	0.7 M	0.000 M		58
1.5 M	0.7 M	0.005 M		49
1.5 M	0.7 M	0.050 M		46
1.5 M	0.7 M	0.150 M		48
1.5 M	0.7 M	0.300 M		48

$b_c = 42.4 \frac{mV}{decada}$

En base a la pendiente catódica obtenida de $42.4 \frac{mV}{decada}$, la etapa determinante de la velocidad de reacción a tales sobrepotenciales sería, tal como se ha demostrado en 5.2.



mientras que la reacción



estaría en equilibrio.

5.4. Altos Sobrepotenciales.

La tabla 7 resume los parámetros cinéticos obtenidos

Tabla 7				
$[H_2SO_4]$ M	$[Cu^{2+}]$ M	$[Fe^{2+}]$ M	$j_{0,c}$ mA cm ⁻²	α_c
1.5	0.7			
1.5	0.7	0.005	7.0	
1.5	0.7	0.05	4.3	
1.5	0.7	0.15	2.6	0.5
1.5	0.7	0.3	2.4	

En la gráfica 2 se presenta la variación del potencial de reposo con la concentración de los iones Fe^{2+} para las distintas soluciones empleadas. Como se puede observar, se tiene prácticamente una línea recta. Luego a partir de la ecuación (72), donde η es el número de electrones involucrados en la reacción global (75) y es igual a dos, R , T y F tienen el significado habitual, por lo tanto $\nu_{Fe^{2+}}$ debe ser igual a cero.

Al ser cero el número o coeficiente estequiométrico con respecto a los iones Fe^{2+} , se demuestra su no participación en el mecanismo y reacción global de deposición del Cu^{2+} .

En la gráfica 3 se tienen las curvas de polarización correspondientes a la región de Tafel para los diferentes electrolitos estudiados. Como puede comprobarse, se tiene una pendiente de Tafel de aproximadamente 120 mV/década, lo cual corresponde a un coeficiente de transferencia catódico de 0.5.

En las tablas 6 y 7 se presenta un resumen de los parámetros cinéticos obtenidos en las diferentes condiciones experimentales.

Los valores obtenidos para el coeficiente de transferencia de carga catódico, α_c , y la densidad de corriente de intercambio, $j_{0,c}$, obtenida por extrapolación al valor del potencial de reposo, están en buen acuerdo con los obtenidos por Bockris et al (10, 11).

Los valores para la densidad de corriente de intercambio obte-

nidos por extrapolación de las líneas de Tafel catódicas para las soluciones de diferente concentración de Fe^{2+} (Tabla 7) presentan una clara tendencia a la disminución de su valor al aumentar la concentración de Fe^{2+} , tal como se muestra en la gráfica 4.

Esta disminución puede expresarse mediante la ecuación ---
$$j_{0,c} = 0.716 - 2.715 \log (\text{Fe}^{2+})$$
 obtenida empíricamente.

Dicha ecuación permite predecir que la velocidad del proceso de descarga del cobre disminuirá al aumentar la concentración de Fe^{2+} . El proceso estará cinéticamente desfavorecido y será por tanto más lento.

La gráfica 5 muestra la dependencia de la densidad de corriente catódica (j_c) con la concentración de los iones Fe^{2+} , a un determinado valor del potencial, dentro de la región catódica de Tafel. El valor obtenido de -0.42 (ecuación 74) corresponde al orden de reacción electroquímica con respecto a los iones Fe^{2+} , que al ser negativo indica un efecto inhibitorio del Fe^{2+} sobre el proceso de descarga del Cu^{2+} .

En términos prácticos, como se puede comprobar en la gráfica 3, para un mismo potencial, 0.05 V , la densidad de la corriente faradaica del proceso de deposición del cobre, disminuye al aumentar la concentración de Fe^{2+} , de $58 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ para $[\text{Fe}^{2+}] = 0.005 \text{ M}$ a $18 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ para $[\text{Fe}^{2+}] = 0.3 \text{ M}$.

el mismo análisis puede efectuarse en términos del sobrepotencial. A una misma densidad de corriente, por ejemplo, $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ - para una $[\text{Fe}^{2+}] = 0.005 \text{ M}$ se requiere un sobrepotencial (η) de -- 75 mV aproximadamente, mientras que para $[\text{Fe}^{2+}] = 0.5 \text{ M}$, el sobrepotencial asociado es del orden de 140 mV.

Pese a la demostrada influencia negativa de la presencia del Fe^{2+} en la velocidad del proceso de deposición, es muy difícil dar una explicación experimental sobre como afectan los iones Fe^{2+} en la cinética de reducción del Cu^{2+} .

En base a la explicación propuesta por Schickler (15), podría pensarse en un efecto de adsorción electrostática por parte del Fe^{2+} que podría alterar la estructura de la doble capa eléctrica y disminuir la velocidad de la reacción electroquímica.

En base a lo anterior, el efecto inhibitor de los iones Fe^{2+} sería una consecuencia de la disminución de la superficie libre activa del cátodo, debida precisamente a la adsorción electrostática de los iones Fe^{2+} , resultando en un incremento del sobrepotencial - con el consiguiente deslajamiento de las líneas catódicas de Tafel a la región de altos sobrepotenciales, tal y como ha quedado demostrado experimentalmente. (Gráfica 3)

Ignorando el cambio en el área superficial, una disminución en el valor de la densidad de corriente de intercambio, significa un aumento en el sobrepotencial. Este descenso en la j_0 podría ser --

causado, tal como han propuesto Bockris y Ruxumney (13) por una --- transición hacia una estructura de grano más fino en el depósito ca--- tódico.

Estos autores encontraron que la transición en la morfología - superficial de estructuras cristalinas piramidales grandes, a es--- tructuras policristalinas más finas, está acompañada por un aumento en el sobrepotencial. El cambio en el tamaño de las cristalitas -- provoca un cambio del área superficial en el electrodo. Tomando un área geométrica fija, un descenso en el área superficial resultaría en un incremento de la densidad de corriente y por tanto, en un so--- brepotencial aparente mayor.

Hay que señalar que la presencia de Fe^{2+} no parece afectar el mecanismo de la reacción global (ecuación 75), ya que el coeficien--- te de transferencia de carga catódico (Tabla 7) no cambia al variar la concentración de Fe^{2+} en el intervalo estudiado. Lo anterior im--- plica una pendiente de Tafel constante para las diferentes condicig--- nes experimentales y está de acuerdo con lo predicho por el número estequiométrico, para la zona de altos sobrepotenciales.

La pendiente de Tafel es un parámetro cinético experimental -- sensible a la estructura de la superficie del material bajo estu--- dio. Sin embargo, es un parámetro intensivo y es solo sensible al mecanismo de la reacción. Su constancia en unas determinadas condi--- ciones experimentales no implica necesariamente una ausencia de e--- efectos electrocatalíticos en la superficie del electrodo, mientras

que una variación en la misma, si es evidencia concluyente de que -
algo ha cambiado en la superficie electrodica.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

En base a los resultados experimentales obtenidos se puede concluir que:

1) La presencia de Fe (II) en las concentraciones manejadas no influye en el mecanismo de la reacción global de deposición de Cu^{2+} .

2) El mecanismo propuesto para el sistema en estudio es el siguiente:

A bajos sobrepotenciales la etapa determinante de la velocidad es



mientras que a sobrepotenciales elevados la etapa determinante de la velocidad es



3) Se ha obtenido un orden de reacción electroquímico con respecto a los iones Fe^{2+} de -0.42, lo cual indica un efecto inhibitor del Fe^{2+} sobre el proceso de descarga del Cu^{2+} .

4) Pese a no intervenir directamente en el mecanismo de la reacción, la presencia de Fe^{2+} supone una disminución en la velocidad del pro

ceso de descarga del Cu^{2+} . Lo anterior puede expresarse mediante -
la siguiente ecuación empírica

$$j_{o,c} = 0.716 - 2.715 \log [\text{Fe}^{2+}]$$

obtenida a partir de los resultados experimentales y válida para el
intervalo de $[\text{Fe}^{2+}]$ estudiado.

5) Se propone una hipótesis para explicar la disminución del valor
de la $j_{o,c}$, basada en un cambio en la morfología cristalina del -
depósito en presencia de Fe^{2+} .

BIBLIOGRAFIA

1. American Chemical Society Monograph Series Cooper.
Ed. Reinhold Publishing Corporation 1958.
2. Biswas A.K. and Davenport W. G.
Extractive Metallurgy of Copper.
Ed. Pergamon Press 1960.
3. Bockris J. O'M. Reddy A. K. G.
Modern electrochemistry Volume I y II
Ed. Plenum Publishing Corporation.
New York, U.S.A. 1970.
4. Compañía Minera de Cananea, S.A.
Cananea, Sonora, México.
Planta de Extracción por Solventes y Deposición
Electrolítica. Manual de Operación.
5. Costa J. R.
Fundamentos de electrónica.
Ed. Alhambra. Madrid. España 1961.
6. C.R. Brown and H.A. Thirsk-Electrochim.
Acta 10, 383 (1965).

7. I. Huriën, G. Ottesen, A. Staurset-Electrochim.
Acta 23, 39 (1978).
8. Mantell, J. L. Ph. D.
Electrochemical Engineering Fourth Edition.
Ed. Mc Graw-Hill. Book Company, Inc. 1960.
9. Victoria, Luis Dr.
Técnicas Potenciostáticas: su aplicación en el
laboratorio.
Depto. de Química Analítica del Instituto Químico.
de Sarriá. Barcelona, España.
10. S. Mattson y J. O'M. Bockris, Trans. Faraday Soc.
58, 1386 (1962).
11. J. O'M. Bockris y M. Loya, Trans Faraday Soc.
58, 1187 (1962).
12. W. Schmickler, en "Electrode Processes" S. Bruckenstein,
J.D.N. Mc Intyre, B. Miller, E. Yeager Editors,
p. 65, The Electrochemical Society Proceedings
Series, Princeton, N.J. (1973).
13. J. O'M. Bockris y G.A. Rakumney, "Fundamental
Aspects of Electrocrystallization" Plenum
Press, New York (1967).