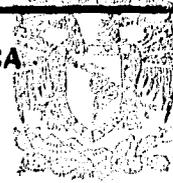




119
Res

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

DESARROLLO DE TECNICAS PARA EL
LABORATORIO DE CINETICA ELECTRODICA

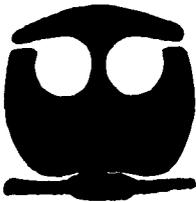
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

JOSE IGNACIO REYES DE CORCUERA



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: Prof. Raúl Cetina Rosado
Vocal: Prof. Xóchitl Arévalo Mora
Secretario: Prof. Carlos Mauricio Castro Acuña
1er Suplente: Prof. Joan Genescá Llongueras
2do Suplente: Prof. Aurora de los Angeles Ramos Mejía

Sitio donde se desarrollo el tema: FACULTAD DE QUÍMICA C.U.

Asesor del tema: Prof. Xóchitl Arévalo Mora
Supervisor Técnico: Prof. Aurora de los Angeles Ramos Mejía
Sustentante: José Ignacio Reyes De Corcuera



**A Dios, la Razón de mi ser y de todas las cosas,
y a María a quien he dedicado mi carrera.**

Mi más profundo agradecimiento a:

**Mi madre Inés por su paciencia y cariño
Mi padre Carlos por su ejemplo de trabajo y honestidad
Mis hermanas y hermanos por su apoyo**

**Mis directores espirituales Ramiro y François por ser verdaderos
apóstoles de Cristo**

**Mi novia Alma por llenar mi vida de alegría estos últimos
años**

Mis compañeros y amigos por su solidaridad

**Mis maestros por su invaluable labor, de
manera especial a Xóchitl y a Aurora**

ÍNDICE

	Página
Introducción	1
Objetivos	3
Capítulo I	
Propuesta de fases pedagógicas	6
Propuesta de experimentos	11
Capítulo II	
Antecedentes teóricos	13
Diseño de la celda electroquímica	24
Capítulo III	
Manual de uso del potencióstato	29
Capítulo IV	
Experimento 1	41
Experimento 2	51
Experimento 3	59
Experimento 4	69
Propuesta de solución al problema planteado	78
Conclusiones Generales	80
Anexo A	82
Anexo B	93
Bibliografía	95

INTRODUCCIÓN

Introducción

A raíz de la firma del Tratado de Libre Comercio, hoy más que nunca, la industria química mexicana se encuentra en una carrera de desarrollo tecnológico para poder competir a nivel internacional. Dentro de las prioridades de este desarrollo destacan dos:

- Reducir costos
- Reducir o eliminar emisiones contaminantes.

Por su parte, es deber de las escuelas de enseñanza superior, formar profesionistas de la química que estén concientes de estas necesidades, y al tanto de las nuevas tecnologías "limpias" y de alta eficiencia.

Por otro lado no son pocos los esfuerzos que realizan profesores e investigadores de la Facultad de Química para mejorar y actualizar la enseñanza. Esto requiere de:

- Recurso humano preparado.
- Recursos materiales.

El objeto de esta tesis es introducir a los estudiantes de carreras de las ramas de la química a las técnicas electroquímicas cuyo desarrollo está en auge, ya que a menudo dan respuesta a la problemática industrial aquí citada. Esto se realiza por medio del desarrollo de Técnicas de Cinética Electrónica, aprovechando los equipos con que cuenta el laboratorio de Físicoquímica.

OBJETIVOS

OBJETIVOS DE LA TESIS

Este trabajo de tesis tiene objetivos a dos niveles:

- El primero es netamente pedagógico, dirigido a la enseñanza experimental, y por lo tanto está constituido por una metodología, un contenido teórico-práctico, sin perder de vista el aspecto económico y el ético de toda labor experimental.

-El segundo es a nivel investigación, ya que el diseño y adaptación de técnicas experimentales requiere de largas horas en el laboratorio modificando y acotando variables hasta lograr que el fenómeno se manifieste y se pueda controlar a voluntad.

A) A nivel pedagógico se pretende generar:

a) Una metodología que reúna una serie de 5 experimentos de cinética electroquímica que sigan o den respuesta a los lineamientos propuestos por la reforma de la enseñanza experimental en la Facultad de Química. En estos, el alumno deja de ser puramente receptivo y pasivo, y pasa a desarrollar actitudes y aptitudes reflexivas que lo lleven a "apropiarse" del fenómeno estudiado y realmente lo entienda. De este modo, el trabajo experimental recobra o adquiere la importancia y el sentido pleno por el cual forma parte de la enseñanza superior en nuestra facultad.

b) Un contenido teórico y práctico estableciendo experimentos de cinética electroquímica, actualmente inexistentes en los programas de laboratorio. De este modo, se pretende pasar de la clase de árida teoría, (que en materia de electroquímica suele ser insuficiente en algunas carreras) a la práctica, motivando así el desarrollo o por lo menos la visión de nuevas tecnologías en esta línea. Por otro lado, se busca también aprovechar los recursos con que cuenta el laboratorio de fisicoquímica: equipos, reactivos y sobre todo el recurso humano.

c) Una visión económica que oriente al alumno hacia el desarrollo o el uso de tecnologías altamente eficientes que den respuestas rentables a las necesidades de la sociedad, como lo son actualmente algunos procesos electroquímicos industriales.

d) Una conciencia ética que haga que los estudiantes vean la necesidad de generar y utilizar tecnologías limpias y que realmente satisfagan una necesidad, ya que la generación de riqueza y satisfactores no se puede llevar a cabo en detrimento del mismo ser humano actual o futuro.

B) A nivel investigación se persigue:

a) Diseñar 5 experimentos de cinética electroquímica que permitan medir y controlar los parámetros más significativos que afectan las reacciones de electrodo.

b) Seleccionar una reacción que al ser estudiada permita la verificación y reproducción de resultados.

c) Seleccionar las variables a manipular y las variables a medir y acotar los rangos en que se van a manipular para obtener resultados representativos (y evitar que el alumno se desvíe demasiado de éstos)

d) Redactar los instructivos de los equipos: Potenciostato/Galvanostato y graficador X-Y

e) Determinar y dar solución a los problemas enfrentados

f) Dar un enfoque económico y ecológico de la situación actual de la producción Industrial

CAPÍTULO I

PROPUESTA DE FASES PEDAGÓGICAS

FASES PEDAGÓGICAS

Fase I : Información teórica

- Descripción del fenómeno (reacciones, apreciación cualitativa)
- Ecuaciones (descripción cuantitativa)
- Visualización de variables manipulables (grados de libertad)
- Técnicas de laboratorio (aparatos y equipo)

Fase II : Reflexión

- Selección de variables a manipular y variables a medir
- Generación de una o más hipótesis

Fase III : Trabajo experimental

- Observación (cualitativa)
- Medición (cuantitativa)
- Cálculo

Fase IV : Conclusión

- Comparación de los resultados con la hipótesis
- Confirmación o rechazo de la hipótesis
- Exposición de resultados.

MEDIOS PARA LLEVAR A CABO LAS 4 FASES

- Fase I** :
- Lectura individual de los antecedentes teóricos y bibliografía opcional.
 - Explicación grupal de los antecedentes teóricos (profesor y video)
 - Exposición y explicación de técnicas experimentales
 - Cuestionario previo
- Fase II** :
- Tiempo para reflexión individual (generación personal de hipótesis)
 - Confrontación de hipótesis por equipo
 - Cuestionario previo
- Fase III** :
- Equipos y aparatos
 - Trabajo grupal organizado
 - Distintos experimentos por grupos de trabajo
- Fase IV** :
- Recolección de los trabajos de los distintos grupos de trabajo
 - Recolección de hipótesis respectivas
 - Redacción individual de conclusiones
 - Exposición oral.

PAPELES DEL PROFESOR Y DEL ALUMNO EN LAS 4 FASES

	PROFESOR	ALUMNO
Fase I	1.- Expone la información 2.- Explica la información	1.- Recibe la información 2.- Entiende la información
	1.- Observa, dirige, encausa.	1.- Reflexiona 2.- Propone y plantea
Fases II y III	2.- Evita desviaciones graves 3.- NO responde y hace pensar	3.- Manipula los equipos 4.- Mide 5.- Calcula 6.- Se equivoca 7.- Se confunde 8.- Pregunta 9.- Reflexiona 10.- Asimila
Fase IV	1.- Verifica que supo enseñar 2.- Verifica que el alumno entendió y obtuvo resultados adecuados	1.- Entiende lo que hizo 2.- Lo explica.

PAPELES DEL PROFESOR Y DEL ALUMNO EN LAS 4 FASES

	PROFESOR	ALUMNO
Fase I	1.- Expone la información 2.- Explica la información	1.- Recibe la información 2.- Entiende la información
	1.- Observa, dirige, encausa.	1.- Reflexiona 2.- Propone y plantea
Fases II y III	2.- Evita desviaciones graves 3.- NO responde y hace pensar	3.- Manipula los equipos 4.- Mide 5.- Calcula 6.- Se equivoca 7.- Se confunde 8.- Pregunta 9.- Reflexiona 10.- Asimila
Fase IV	1.- Verifica que supo enseñar 2.- Verifica que el alumno entendió y obtuvo resultados adecuados	1.- Entiende lo que hizo 2.- Lo explica.

JUSTIFICACIÓN DE 4 FASES

Aunque pareciera obvio para muchos que inclusive llevan años siguiendo un esquema similar al aquí presentado, cabe aclarar las razones por las cuales se proponen estas 4 fases.

En efecto, si tanto el alumno como el profesor las olvidan, se corre el riesgo de no alcanzar el objetivo del trabajo experimental: Hacer que el estudiante entienda y se "apropie" del fenómeno y lo manipule a voluntad.

La primera fase, es indispensable ya que sin una base teórica sólida, y una buena orientación al trabajo experimental, es imposible que el estudiante "normal" se enfrente a un fenómeno y lo asimile correctamente (no sabría ni qué medir ni cómo ni qué calcular ni cómo). Está por demás insistir en que el alumno debe saber qué precauciones tomar para no provocar accidentes que lo dañen a él, a sus compañeros o a los aparatos o equipos que maneje. Esta fase **NO** debe ser una serie de instrucciones a seguir "pasivamente", como "receta de cocina" ya que no se están formando técnicos sino científicos o ingenieros. Es también importante fomentar un cambio de actitudes en cuanto a la información teórica, que no es sólo un requisito para realizar una práctica sino el fundamento del trabajo experimental. Por esta razón se propone hacer énfasis en que el estudiante también se vuelva activo en la exposición del profesor, advirtiéndole éste último que en la siguiente fase no responderá a ninguna pregunta salvo aquellas que tengan que ver con la seguridad en el manejo de los equipos. Deben por lo tanto quedar resueltas todas las dudas de teoría y de técnicas experimentales en esta primera fase.

Esto da lugar a la segunda fase en la que insistimos en que el profesor únicamente debe llevar al estudiante a enfrentarse al fenómeno. Esta fase de reflexión es indispensable para que el alumno se "apropie" realmente del fenómeno. La razón por la cual el profesor no debe responder al alumno en esta fase es porque éste se está enfrentando a su propia creatividad, a su propia capacidad de abstracción, a sus aptitudes en el manejo de equipo... En pocas palabras se enfrenta a sí mismo, solo, ante el fenómeno. El dar respuesta a las preguntas del estudiante obstruiría todo lo antes mencionado, regresando a una actitud pasiva, no creativa. Esta situación se traduce en una realidad profesional de incapacidad de innovación, llámese entorpecimiento o freno del desarrollo técnico y científico del país.

En la tercera fase como se indicó anteriormente, el alumno suele equivocarse y confundirse, pero por sí mismo, ayudado por cuestionamientos adicionales con los que lo confronta el profesor, se va aclarando y va asimilando el fenómeno. Así por un proceso recurrente de reflexión el estudiante pasa a la siguiente fase.

En esta última fase, el estudiante reporta y expone lo que asimiló, desarrollando su capacidad de síntesis y de expresión sin la cual, aunque se hubiese realizado un "gran descubrimiento", éste no serviría de nada quedando escondido en forma de un archivo de datos. Es también en este momento cuando el profesor termina su evaluación (misma que comenzó con la segunda fase), y emite una calificación.

JUSTIFICACIÓN DE 4 FASES

Aunque pareciera obvio, para muchos que inclusive llevan años siguiendo un esquema similar al aquí presentado, cabe aclarar las razones por las cuales se proponen estas 4 fases.

En efecto, si tanto el alumno como el profesor las olvidan, se corre el riesgo de no alcanzar el objetivo del trabajo experimental: Hacer que el estudiante entienda y se "apropie" del fenómeno y lo manipule a voluntad.

La primera fase, es indispensable ya que sin una base teórica sólida, y una buena orientación al trabajo experimental, es imposible que el estudiante "normal" se enfrente a un fenómeno y lo asimile correctamente (no sabría ni qué medir ni cómo ni qué calcular ni cómo). Está por demás insistir en que el alumno debe saber qué precauciones tomar para no provocar accidentes que lo dañen a él, a sus compañeros o a los aparatos o equipos que maneje. Esta fase **NO** debe ser una serie de instrucciones a seguir "pasivamente", como "receta de cocina" ya que no se están formando técnicos sino científicos o ingenieros. Es también importante fomentar un cambio de actitudes en cuanto a la información teórica, que no es sólo un requisito para realizar una práctica sino el fundamento del trabajo experimental. Por esta razón se propone hacer énfasis en que el estudiante también se vuelva activo en la exposición del profesor, advirtiéndole éste último que en la siguiente fase no responderá a ninguna pregunta salvo aquellas que tengan que ver con la seguridad en el manejo de los equipos. Deben por lo tanto quedar resueltas todas las dudas de teoría y de técnicas experimentales en esta primera fase.

Esto da lugar a la segunda fase en la que insistimos en que el profesor únicamente debe llevar al estudiante a enfrentarse al fenómeno. Esta fase de reflexión es indispensable para que el alumno se "apropie" realmente del fenómeno. La razón por la cual el profesor no debe responder al alumno en esta fase es porque éste se está enfrentando a su propia creatividad, a su propia capacidad de abstracción, a sus aptitudes en el manejo de equipo... En pocas palabras se enfrenta a sí mismo, solo, ante el fenómeno. El dar respuesta a las preguntas del estudiante obstruiría todo lo antes mencionado, regresando a una actitud pasiva, no creativa. Esta situación se traduce en una realidad profesional de incapacidad de innovación, llámese entorpecimiento o freno del desarrollo técnico y científico del país.

En la tercera fase como se indicó anteriormente, el alumno suele equivocarse y confundirse, pero por sí mismo, ayudado por cuestionamientos adicionales con los que lo confronta el profesor, se va aclarando y va asimilando el fenómeno. Así por un proceso recurrente de reflexión el estudiante pasa a la siguiente fase.

En esta última fase, el estudiante reporta y expone lo que asimiló, desarrollando su capacidad de síntesis y de expresión sin la cual, aunque se hubiese realizado un "gran descubrimiento", éste no serviría de nada quedando escondido en forma de un archivo de datos. Es también en este momento cuando el profesor termina su evaluación (misma que comenzó con la segunda fase), y emite una calificación.

PROPUESTA DE EXPERIMENTOS

TÍTULO DEL GUIÓN DE ENSEÑANZA EXPERIMENTAL.

PRODUCCIÓN DE H₂ POR VÍA ELECTROQUÍMICA (Estudio de Cinética Electrónica)

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Se requiere producir H₂ por vía electroquímica a partir de una solución diluida de H₂SO₄ a razón de 500 ft³/h (\cong 14.2 m³/h)

PROPUESTA DE EXPERIMENTOS

Experimento 1: Medición de la Cinética de la Reacción a varias diferencias de Potencial, por medio del desprendimiento de hidrógeno, y comparación de ésta con la Densidad de Corriente.

Experimento 2: Estudio del efecto de la concentración de electrolito en la Cinética de la reacción.

Experimento 3: Medición del efecto de la distancia entre electrodo de trabajo y el auxiliar en la cinética de la reacción. Y, medición del efecto del área del electrodo de trabajo en la cinética de la reacción

Experimento 4: Estudio de la Cinética de la reacción con electrodos de diferentes metales (Electrocatalisis)

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES TEÓRICOS

ANTECEDENTES

I) Fundamentos de cinética

A) Rapidez de reacción interfacial

Planteemos la ecuación de rapidez de una reacción de primer orden del tipo:



$$r = - \frac{dn_A}{dt} = k \cdot n_A \quad (1)$$

En donde n_A es el número de moles de la sustancia A.

Cuando tenemos un volumen constante, la ecuación (1) queda expresada en función de la concentración C_A de reactivo:

$$r = - \frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \quad (2)$$

Ahora bien, si la reacción se lleva a cabo en una interfase (más adelante veremos que esta interfase está determinada por un electrodo), la rapidez de reacción será función del área de dicha interfase, expresándose como cantidad de reactivo que reacciona por unidad de tiempo y de área, quedando:

$$r = - \frac{dn_A}{A \cdot dt} = k \cdot C_A \quad (3)$$

Cabe ahora notar que para que las unidades sean coherentes, ($m/L^2 \cdot t$) la constante de rapidez k estará en unidades de distancia sobre tiempo (L/t) y no en unidades de ($1/t$).

B) Densidad de corriente y rapidez de reacción:

Por otro lado, tenemos unidades del tipo ($moles/cm^2 \cdot s$) que son unidades empleadas en química, ¿Cómo relacionarlas con las magnitudes empleadas en electroquímica?

De las leyes de Faraday para la electrólisis, cuando se hacen pasar $96500 \text{ C} = 1F$ (F =constante de Faraday) a través de la interfase formada por el electrolito y el electrodo, se liberan $1/n$ moles de materia si la carga iónica es ne , en la cual n es el número de electrones que intercambia cada molécula de A y e es la carga del electrón. A final de cuentas, el producto $F \cdot n$ es la cantidad de electricidad necesaria para hacer reaccionar un mol de A. Dicho de otro modo, $1F$ produce 1 mol de electrones.

Se define la densidad de corriente j , como la corriente por unidad de área. La expresamos en las unidades (A/cm^2). Sabiendo que $1A = 1C/s$, podemos expresar la rapidez de reacción en términos de la densidad de corriente:

$$r = j/Fn \quad (4)$$

II) Descripción del proceso electroquímico

A) El proceso electroquímico

El proceso electroquímico, como su nombre lo indica, es aquél en que se lleva a cabo un cambio químico por el paso de una corriente eléctrica (proceso electrolítico) o viceversa (proceso galvánico). Para fines de nuestro estudio, el esquema más sencillo es el que se muestra en la figura 1. Se sumergen dos electrodos en una solución electrolítica y se produce el flujo de corriente al generar una diferencia de potencial entre los electrodos, por medio de una fuente externa.

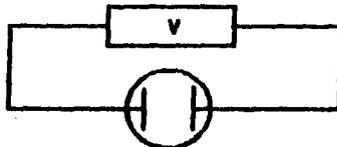


figura 1

Ahora bien, supongamos que tenemos un catión en solución, es decir una partícula con masa, volumen y carga, en el seno de un líquido. Surge la pregunta: ¿Por qué fenómenos va a pasar este catión para llegar a la superficie del electrodo para reducirse? (fig. 2)

Primero que nada, el catión debe desplazarse hasta la superficie del electrodo (cátodo). Este fenómeno, si consideramos que no se aplica al sistema ningún tipo de agitación exterior debe a:

- un gradiente de concentraciones generado por la reducción de los cationes que se encuentran más cercanos a la superficie del electrodo al iniciar el proceso (fenómeno de difusión).

- la atracción debida al campo eléctrico generado por un lado por el paso de corriente en la superficie del electrodo y por otro, por la misma carga de los cationes (fenómeno migratorio).

Este fenómeno de movimiento iónico, como veremos más adelante, varía hasta conformar un estado de equilibrio con la aparición de perfiles de concentración.

En seguida, existe un fenómeno llamado polarización que a su vez está constituido de varios pasos que no detallaremos en este momento. Lo que sí cabe mencionar es que altera la rapidez de reacción y esto evidentemente es necesario considerarlo.

Un tercer fenómeno es el de adsorción electroquímica debida a las fuerzas de Coulomb de mayor magnitud que las que se presentan en una adsorción química común entre un gas y un metal.

Podemos distinguir dos tipos de adsorciones electroquímicas. La primera, en la que los iones no están en contacto directo con el metal y que genera una carga global negativa en el seno de la solución. A ésta se le denomina adsorción coulombica. La segunda, llamada adsorción de contacto, es análoga a la adsorción química aunque no necesariamente se forma un enlace entre el metal y la especie adsorbida. Lo cierto es que los iones que toman parte en esta adsorción están unidos al metal.

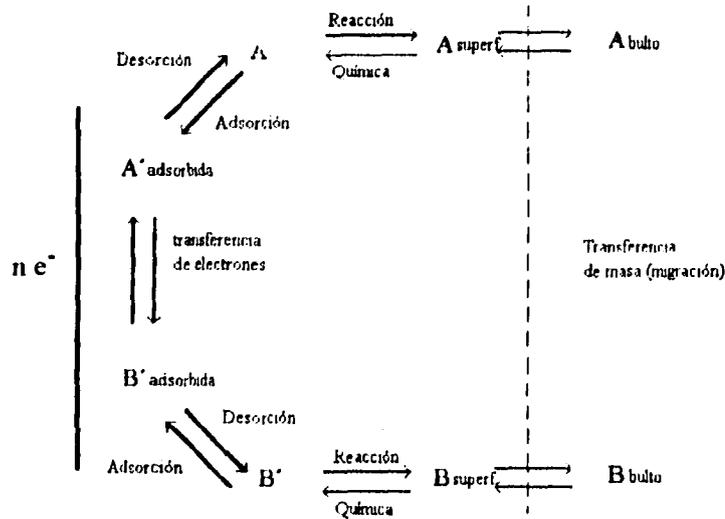


figura 2

Estos fenómenos dan lugar al planteamiento de diversas teorías con respecto a los fenómenos de electrodo. En seguida se presentan algunas:

B) Modelo de la doble capa:

Es necesario comprender ahora el fenómeno a nivel microscópico. Podemos preguntarnos ¿Qué sucede cuando un cuerpo (metal, electrodo) que se encuentra sometido a cierto potencial es sumergido en el seno de un electrólito a otro potencial?

-Consideremos primero el modelo de Helmholtz (fig. 3) en el que se establece una capa rígida de iones de carga opuesta a la del metal y separadas de éste sólo por esferas de hidratación.

-Recordemos ahora el modelo de Gouy-Chapman, (fig. 4) similar al de Debye-Hückel para la atmósfera iónica pero en este caso, aplicada a una placa plana de área infinita en lugar de al ión central. Los iones de carga opuesta a la del metal se presentan en mayor cantidad en la vecindad del metal y van disminuyendo con la distancia hacia el electrólito.

-Consideremos ahora el modelo de Stern (fig. 5) que combina los anteriores. Establece que los iones próximos al electrodo están restringidos al plano externo de Helmholtz y los que están fuera de éste, se dispersan como en el modelo de Gouy-Chapman.

-Bockris, Davanathan y Muller proponen un modelo en el que los iones no son considerados como cargas puntuales sino que son partículas tridimensionales donde además se toma en cuenta al disolvente en tanto que se forma una capa de dipolos orientados en la superficie del metal que sólo puede ser penetrada por los aniones adsorbidos químicamente. Dicho de otro modo, los cationes solvatados no penetran dicha capa sino que forman a su vez una capa externa (fig. 6).

Nuestro objetivo es estudiar la rapidez a la que se transfiere una carga del electrodo a una molécula en solución, o viceversa, teniendo ésta última que desplazarse, atravesar el plano externo de la doble capa, ser adsorbida y reaccionar, para luego desorberse, y regresar al seno del líquido o formar una película en el electrodo, o desprenderse en estado gaseoso. El siguiente desarrollo considera que el paso lento del proceso electroquímico es la transferencia de carga.

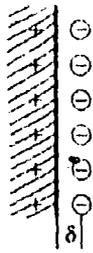


Figura 3
Modelo de Helmholtz

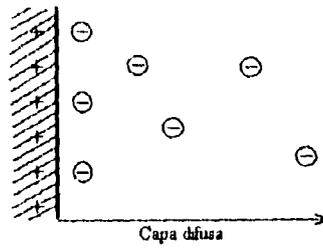


Figura 4
Modelo de Gouy-Chapman

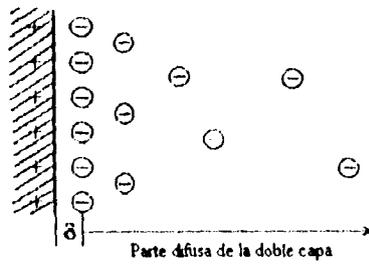


Figura 5
Modelo de Stern

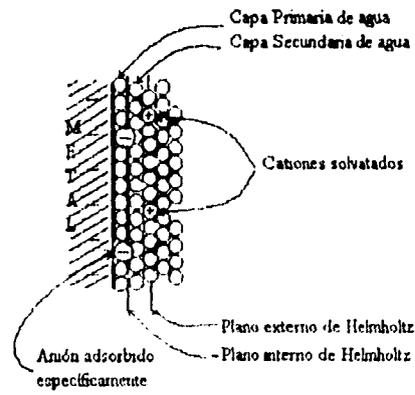


Figura 6
Modelo de Bockris, Davanathan y Müller

III) Desarrollo matemático

A) Densidad de corriente anódica y catódica

Recordemos ahora que los dos electrodos se denominan ánodo y cátodo. En el primero se lleva a cabo la oxidación de la especie reductora. La rapidez de esta reacción, considerando $n=1$ se expresa en función de la densidad de corriente como se vio anteriormente:

$$j_a = F \cdot k_a \cdot [\text{Red}] \quad (5)$$

Análogamente en el cátodo, se lleva a cabo la reducción de la especie oxidante y su rapidez de reacción está dada por:

$$j_c = F \cdot k_c \cdot [\text{Ox}] \quad (6)$$

Donde [Red] y [Ox] representan respectivamente las concentraciones de las especies reductora y oxidante. Los subíndices a y c significan anódica y catódica respectivamente.

B) Constante de rapidez y función de Gibbs

Recordemos brevemente que la constante de rapidez k se da con:

$$k = B \cdot e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (7)$$

Donde B es una constante (de Arrhenius), ΔG^\ddagger es la función de Gibbs de activación, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura absoluta.

Se observa que el ión o la molécula alcanza su estado de transición cuando se encuentra entre el plano interno y el externo de la doble capa. Según la posición en que se llegue a este estado, con respecto a estos planos, la función de Gibbs se ve modificada por una contribución de trabajo y se expresa como:

$$(8) \quad \Delta G + \alpha F \Delta \Phi \quad \text{Para la reducción del oxidante}$$

$$(9) \quad \Delta G - (1-\alpha) F \Delta \Phi \quad \text{Para la oxidación del reductor}$$

Donde $\Delta \Phi$ es la diferencia de potencial entre electrodos, y $0 < \alpha < 1$ se denomina coeficiente de transferencia o factor de simetría y determina la posición del estado de transición con respecto a los planos de la doble capa.

C) Sobrepotencial y ecuación de Butler-Volmer

Es preciso insistir en que el desarrollo realizado por Butler-Volmer considera que el paso determinante en la reacción de electrodo es el intercambio de carga. Es decir, de todos los fenómenos antes mencionados es el que determina la rapidez de la reacción.

La densidad neta de corriente se da con la diferencia entre la densidad de corriente anódica y de la catódica:

$$j = j_a - j_c \quad (10)$$

Sustituyendo (5) y (6) en (10)

$$j = F \cdot k_a \cdot [\text{Red}] - F \cdot k_c \cdot [\text{Ox}] \quad (11)$$

Sustituyendo (7) en (11)

$$j = F \cdot B_a \cdot e^{-\Delta G/RT} \cdot [\text{Red}] - F \cdot B_c \cdot e^{-\Delta G/RT} \cdot [\text{Ox}] \quad (12)$$

Sustituyendo (8) y (9) en (12)

$$j = \{F \cdot B_a \cdot [\text{Red}] \cdot e^{-\Delta G/RT}\} \cdot e^{(1-\alpha)F\Delta\Phi/RT} - \{F \cdot B_c \cdot [\text{Ox}] \cdot e^{-\Delta G/RT}\} \cdot e^{-\alpha F\Delta\Phi/RT} \quad (13)$$

Cuando se llega al equilibrio, la $\Delta\Phi$ toma su valor denominado $\Delta\Phi_{eq}$. Entonces se tiene: $j_a = j_c$, por tanto: $j = 0$.

Cuando la diferencia de potencial es superior a la $\Delta\Phi_{eq}$, esa diferencia entre el valor que se tiene y el de equilibrio, se denomina sobrepotencial η y está dado por:

$$\eta = \Delta\Phi - \Delta\Phi_{eq} \quad (14)$$

Sustituyendo (14) en los dos términos de la ecuación (13)

$$j_a = \{F \cdot B_a \cdot [\text{Red}] \cdot e^{-\Delta G/RT}\} \cdot e^{(1-\alpha)F\Delta\Phi_{eq}/RT} \cdot e^{(1-\alpha)F\eta/RT} = j_{a,e} \cdot e^{(1-\alpha)F\eta/RT} \quad (15)$$

$$j_c = \{F \cdot B_c \cdot [\text{Ox}] \cdot e^{-\Delta G/RT}\} \cdot e^{-\alpha F\Delta\Phi_{eq}/RT} \cdot e^{-\alpha F\eta/RT} = j_{c,e} \cdot e^{-\alpha F\eta/RT} \quad (16)$$

Donde los subíndices a,e y c,e significan anódica de equilibrio y catódica de equilibrio respectivamente.

Como las densidades de corriente anódica y catódica de equilibrio son iguales, podemos suprimir los subíndices y asimilar los dos términos a uno solo llamado densidad de corriente de intercambio j_0 .

Combinando las ecuaciones (15) y (16) y usando j_0 obtenemos:

$$j = j_0 \cdot (e^{(1-\alpha)F\eta/RT} - e^{-\alpha F\eta/RT}) \quad (17)$$

Que es la ecuación de Butler-Volmer

D) Representación de Tafel

Cuando el sobrepotencial se hace muy pequeño ($< 0.01V$) la densidad de corriente se comporta en forma lineal con respecto sobrepotencial:

$$\eta = (RT/F) j/j_0 \quad (18)$$

Por otro lado, cuando el sobrepotencial es grande ($>0.1V$) y positivo (corriente catódica), el segundo término de la expresión de Butler-Volmer se vuelve muy pequeño, despreciable con respecto al primero:

$$j = j_0 \cdot e^{(1-\alpha)F\eta/RT} \quad \Leftrightarrow \quad \ln j = \ln j_0 + (1-\alpha)\eta F/RT \quad (19)$$

Análogamente, si el sobrepotencial es grande y con valor negativo (corriente anódica), es el primer término de la ecuación de Butler-Volmer el que se vuelve despreciable:

$$j = j = j_0 \cdot e^{-\alpha F\eta/RT} \quad \Leftrightarrow \quad \ln j = \ln j_0 - \alpha\eta F/RT \quad (20)$$

A las ecuaciones (19) y (20) se les llama representaciones de Tafel. Son las ecuaciones de dos rectas cuyas pendientes nos permiten determinar el parámetro de simetría y cuya ordenada al origen nos proporciona la densidad de corriente de intercambio.

IV) Introducción al trabajo experimental

Tras esta breve introducción teórica a las reacciones de electrodo, pasemos ahora al trabajo experimental.

Ahora bien, como hemos visto, en este tipo de experimentos no sólo se ven involucradas variables como la temperatura, la presión o la concentración de reactivos, sino que es necesario agregar la intensidad de corriente y el potencial eléctrico.

El dispositivo experimental que necesitamos debe por lo tanto proporcionarnos medidas de intensidad de corriente estableciendo una diferencia de potencial por medio de un circuito eléctrico externo a un sistema electrodo.

Este último está constituido por dos electrodos (fig 7). En aquel en que se lleva a cabo la reacción estudiada se denomina electrodo de trabajo, el cual está acoplado a un electrodo llamado auxiliar, por medio del cual se asegura el paso de corriente en el circuito y cuya característica principal es que debe ser "no polarizable", es decir que su potencial no se vea afectado por el paso de corriente a través de él.

Esto equivale al circuito que se muestra en la figura 8, donde la resistencia fuese igual a cero. Este electrodo sirve como referencia y permite la medida precisa de la diferencia de potencial que se establece entre él y el electrodo de trabajo cuando el paso de corriente entre los electrodos es muy pequeño.

Sin embargo, cuando éste es elevado, se genera un sobrepotencial que hace variar el potencial del electrodo y ya no permite su uso como referencia. Se utiliza entonces un tercer electrodo llamado precisamente de referencia, (fig. 9) a través del cual no pasa más que una corriente despreciable necesaria únicamente para efectos de medición, por lo tanto no afecta su potencial.

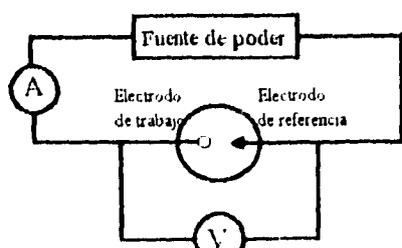


Figura 7
Celda con dos electrodos



Figura 8
Circuito equivalente a un electrodo

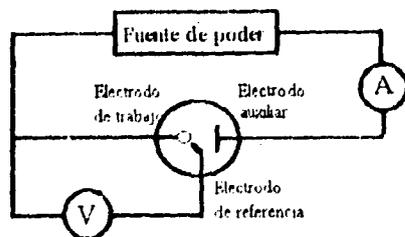


Figura 9
Celda con tres electrodos

Es necesario considerar también el efecto debido a la resistencia al paso de corriente de la solución. A éste se le denomina caída ohmica (IR_s) y la ecuación (14) se escribe:

$$\Delta\Phi_{\text{apl}} = \Delta\Phi_{\text{eq}} + \eta + IR_s \quad (21)$$

Se puede compensar este efecto enviando al circuito un sobrepotencial equivalente a dicha caída.

También es recomendable conectar el electrodo de referencia a la celda electrolítica por medio de un puente salino que debe situarse muy cercano al electrodo de trabajo usando un capilar de Luggin para evitar la contaminación de la disolución. Este capilar parte del puente salino y se coloca perpendicular al electrodo de trabajo (fig. 10)

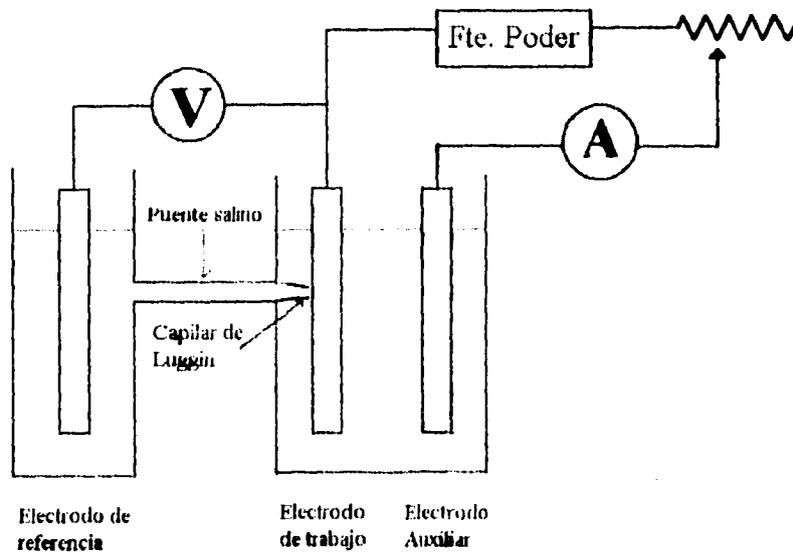


Figura 10
Sistema de tres electrodos

Es necesario recalcar que en estas medidas experimentales, el interés está centrado en la diferencia de potencial que se genera entre el electrodo de trabajo y el de referencia y en la corriente que fluye a través del circuito. De este modo estudiamos la cinética de la reacción en un determinado electrodo.

El estudio que realicemos debe considerar por lo tanto las siguientes características del medio reaccionante:

- Condiciones de: temperatura
presión
concentración de reactivos y productos
estado físico de reactivos y productos
- Tipo de celda: material de los electrodos
área de los electrodos
separación entre los electrodos (posición).
- Otras variables: intensidad de corriente
potencial eléctrico
tiempo
volumen

Como en cualquier estudio cinético, se deben controlar y/o mantener constantes algunas variables y medir otras.

DISEÑO DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA

Diseño de la Celda

Como parte inicial del trabajo experimental, se diseñó y se construyó una celda electrolítica tomando en cuenta lo siguiente:

-La reacción seleccionada se lleva a cabo en medio ácido, por lo tanto, los materiales utilizados deben ser resistentes a dicho medio.

-La reacción de reducción produce hidrógeno y oxígeno moleculares en forma gaseosa. Se requiere medir los desprendimientos de éstos (en función del tiempo) Es necesario por lo tanto, que la celda esté sellada.

-Se estudiará el efecto de la distancia entre los electrodos de trabajo y auxiliar.

-Se estudiará la cinética de distintos metales. Se requiere por lo tanto que los electrodos se ajusten al diseño del recipiente.(Manteniendo la distancia entre electrodos de trabajo y auxiliar, constante para estas mediciones).

La celda diseñada tiene las siguientes especificaciones:

-Material : Acrílico, de 0.5cm de espesor.

- Pegado y sellado con silicón (fig. A)

-Dimensiones: (Interiores) 5.0cm x 16.0cm x 6.0cm (480ml) (fig. A)

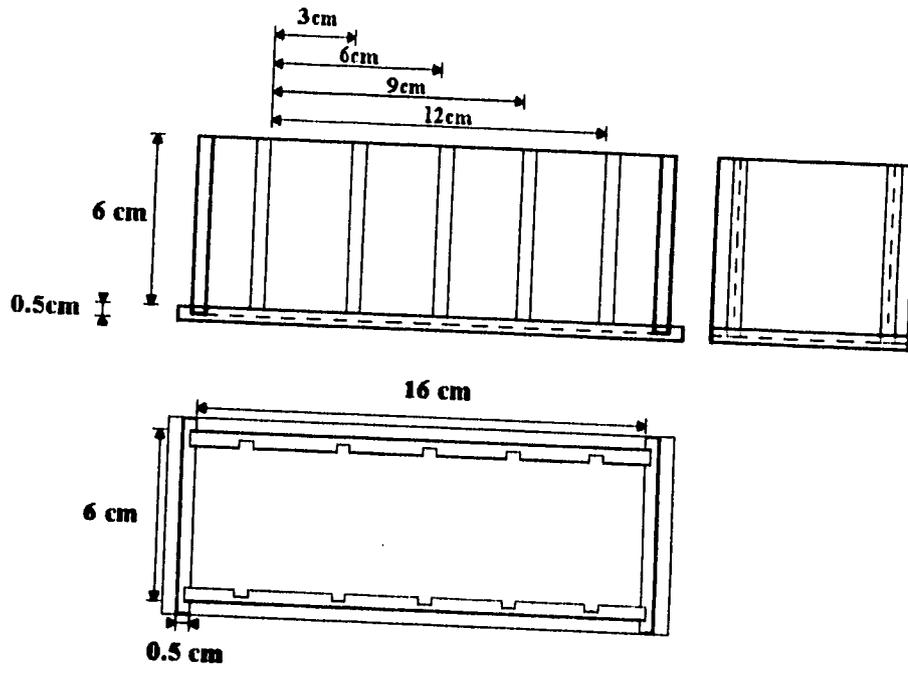
-Tapa :- 18.0cm x 7.0 cm

-Plana, con orificios para los cables de los electrodos y para el electrodo de referencia. El correspondiente a éste, a 30° permite la colocación de un electrodo de calomel comercial, con la punta adyacente al electrodo de trabajo.

- Sellada al recipiente por medio de un empaque de hule (Los orificios están dimensionados de tal modo que los cables o el electrodo sellen correctamente por medio de tapones o empaques de hule.(fig. B)

-Las paredes de la celda están provistas de ranuras para sostener los electrodos de trabajo y auxiliar, además de fijar su distancia, con opciones 3,6,9 y 12cm.(fig. A)

-Los electrodos constan de placas de acrílico con los distintos metales incrustados al centro de éstas. Un cable de cobre introducido en una perforación longitudinal, permite el contacto, ya sea por presión contra la placa de metal, o por medio de unas gotas de mercurio (fig. C).



Diseño de la celda

Figura A

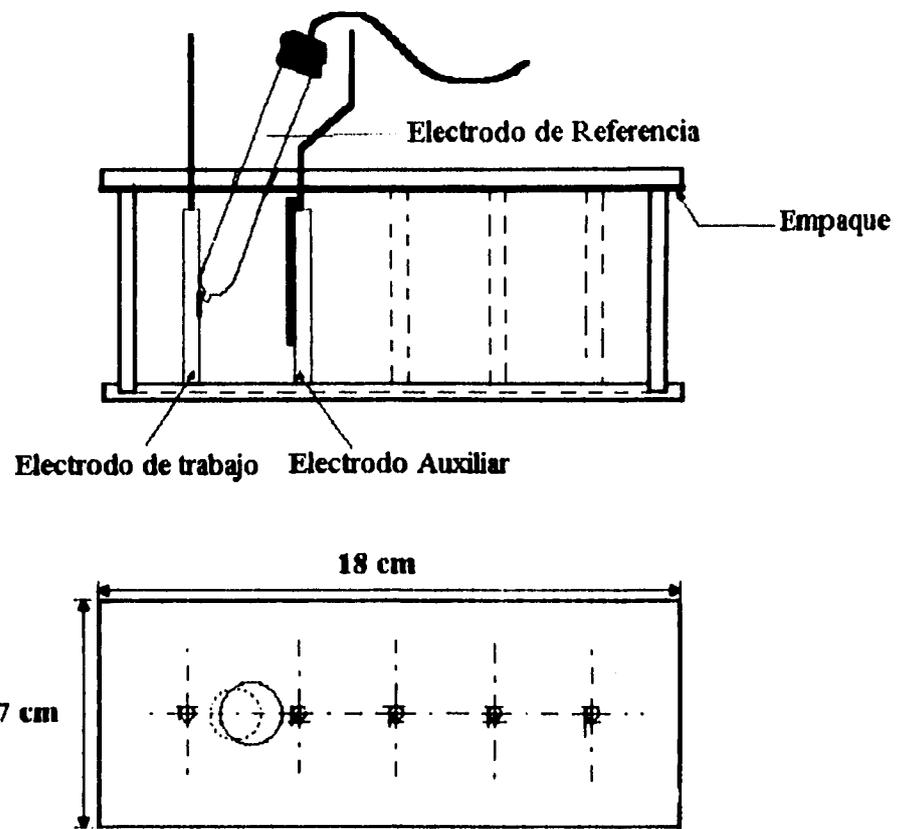


Figura B

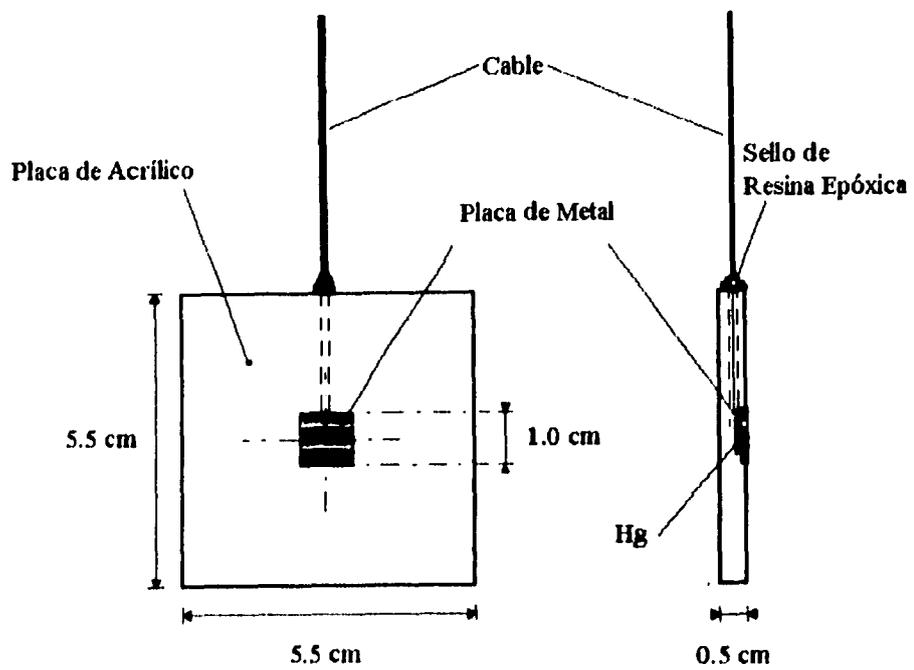


Figura C

CAPÍTULO III

MANUAL DE USO DEL POTENCIOSTATO

**MANUAL DE USO DEL POTENCIOSTATO
VIMAR MODELO PG-2EV**

POSICIÓN INICIAL DE LOS CONTROLES

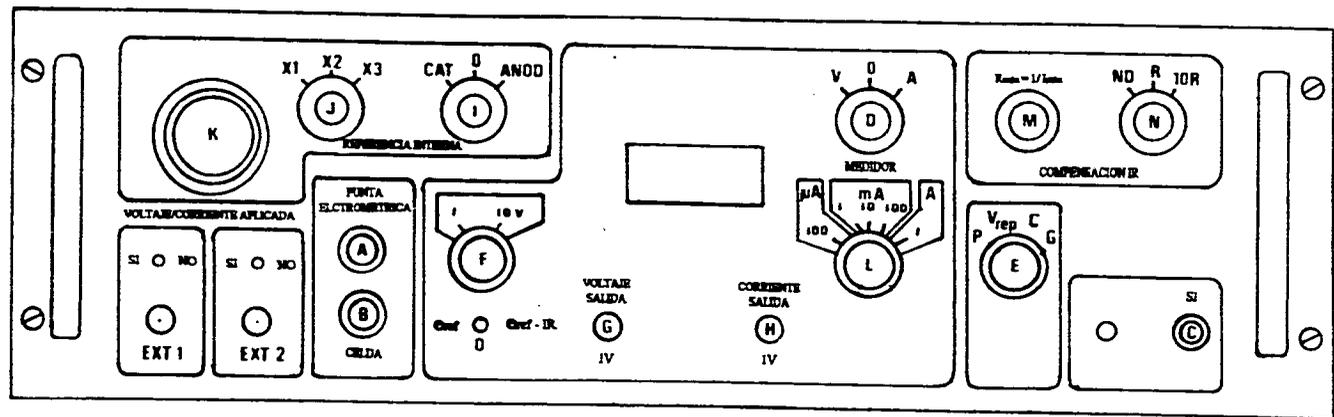
0.- Antes de conectar verificar que los distintos controles se encuentren en las siguientes posiciones:

<u>CONTROL</u>	<u>POSICIÓN</u>
C	NO
I	0
EXT 1, EXT 2	NO
E	C (Control)
D	V
L	100 mA
F	IV
N	NO

(Ver figura 1)

- 1.- Conectar el potencióstato a la fuente de corriente.
- 2.- Conectar el cable para la celda (1) al potencióstato en el conector "A" y a los electrodos. Conectar el caimán negro al electrodo de trabajo y el caimán rojo al electrodo auxiliar
(Ver figuras 2 y 3).
- 3.- Conectar la punta electrométrica al potencióstato en el conector "B" y sostenerla en un soporte (Ver figuras 2 y 3)
- 4.- Conectar el electrodo de referencia al borne ROJO de la punta electrométrica utilizando el cable correspondiente (3).
- Verificar que los electrodos estén sumergidos en el seno del electrolito.
- 5.- Encender el equipo por medio del interruptor "C" y esperar 15 minutos a que se caliente.
- 6.- Cambiar el control "D" (medidor) a la posición A (corriente). La indicación en cualquier escala debe ser inferior a 0.010.

FIGURA 1
 POTENCIOSTATO



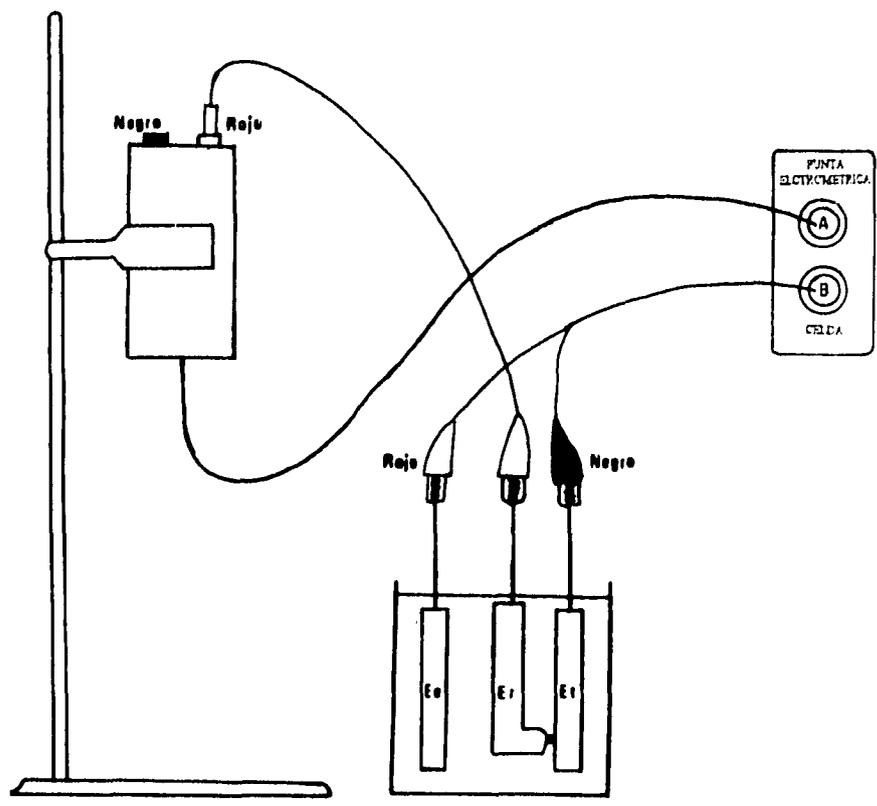


FIGURA 2
MONTAJE

FIGURA 3

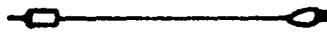
CABLES



1) CABLE PARA LA CELDA



2) PUNTA ELECTROMÉTRICA



3) CABLE PARA LA PUNTA ELCECTROMÉTRICA



4) CABLE POTENCIOSTATO/GENERADOR DE BARRIDO



5) CABLE GENERADOR/REGISTRADOR



6) CABLE POTENCIOSTATO/REGISTRADOR

USO COMO POTENCIOSTATO

A) OPERACIÓN SENCILLA

- 7.- Poner el selector "E" en posición V_{rep} (potencial de reposo).
- 8.- Seleccionar con el control "D" el signo del potencial (anódica (+) o catódica (-)).
- 9.- Con el control "K" seleccionar el potencial de trabajo que es igual a la suma del potencial de reposo y el sobrepotencial:

$$P_T = P_{rep} (+/-) \eta$$

El control "J" multiplica X1, X2 o X3 el voltaje de referencia controlado por "K". Ajustar si es necesario el control "E" de 1 a 10 V.

- 10.- Colocar el control "L" de la escala de corriente en la posición 100mV.
- 11.- Mover el selector "E" a la posición P.
- 11.- Poner el control "D" en la posición I (corriente)
- 12.- Ajustar la escala de corriente con el control "L" hasta obtener la mayor precisión.
- 13.- Tomar la lectura de corriente.
- 14.- Regresar el control "E" a la posición C y repetir el proceso desde el punto 8.

B) OPERACIÓN CON GENERADOR DE BARRIDO Y REGISTRADOR.

CONTROL DEL POTENCIOSTATO

- 7.- Colocar el generador de barrido sobre el potencióstato y conectarlo a la fuente de corriente verificando que el interruptor se encuentre en la posición 0, y todos los botones (A a E) estén fuera.
- 8.- Conectar el generador de barrido al potencióstato por medio del cable (4) partiendo del conector BNC salida para rampa del generador de barrido al conector BNC EXT 1 del potencióstato.
- 9.- Conectar el generador de barrido al registrador X-Y por medio del cable (5) partiendo del conector BNC que se encuentra en la parte posterior del generador de barrido y llegando al conector de una de las unidades de control X o Y. Este cable envía al registrador la señal de potencial.

10.- Conectar el potencióstato al registrador X-Y por medio del cable (6) partiendo del conector BNC "H" del potencióstato que emite la señal de corriente y llegando a la unidad de control restante X o Y.

11.- Conectar el registrador verificando que el interruptor de corriente esté apagado, la plumilla levantada, el control de operación de "stand by" y que no esté conectado el soporte magnético para el papel (si lo tiene).

GENERACIÓN DEL BARRIDO

12.- Para generar un barrido, seleccione el signo del potencial con el control "H" (anódico o catódico) del generador de barrido.

13.- Fijar el potencial inicial por medio de los controles "F" y "G".

F fija el potencial de 0 a 1 volt con G en posición 0.
" " " " " 1 " 2 " " " " " 1.
" " " " " 2 " 3 " " " " " 2.

14.- Repetir los pasos 12 y 13 para fijar el potencial final, pero esta vez utilizando los controles I, J y K.

15.- Fijar la velocidad de barrido con los controles L, N, M.

L fija el modo 100mV/min o 1mV/s.

M Proporciona factores multiplicativos 0.1, 1.0, 10, 100, 1000.

N Proporciona factores multiplicativos adicionales X1, X2, X5.

16.- Para generar el barrido, -Oprima el botón B (posición Ef).

-Oprima el botón A (comenzará el barrido partiendo de Ei y parándose en Ef).

17.- Para regresar el barrido, -Oprima de nuevo el botón B (posición Ei).

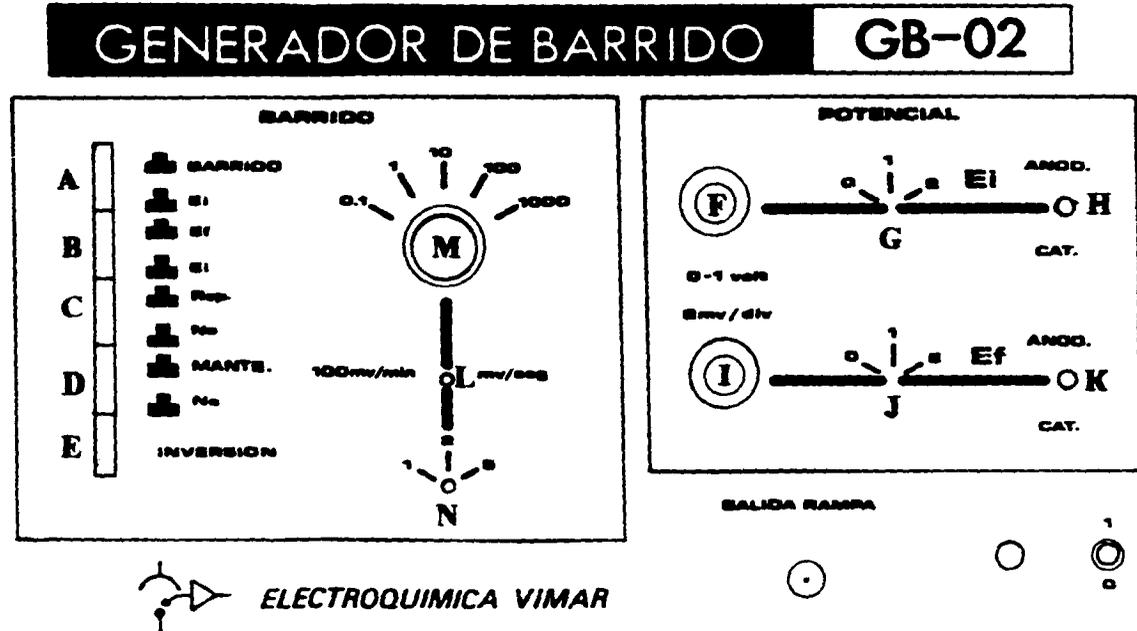
-Oprima dos veces el botón A (Comenzará el barrido partiendo de Ef y terminando en Ei).

18.- Si desea que el barrido se repita, oprima el botón "C" (repetir). El barrido se repetirá indefinidamente hasta que se oprima nuevamente el botón "C".

19.- Si se interrumpe el barrido oprimiendo el botón "A", al reiniciarlo, partirá de nuevo del potencial inicial. Si se desea mantener el potencial al que se interrumpió el barrido para continuarlo después, oprima el botón "D" (mantener) antes de parar el barrido.

20.- Si se desea invertir el sentido del barrido mientras éste se lleva a cabo, oprima el botón "E" (inversión).

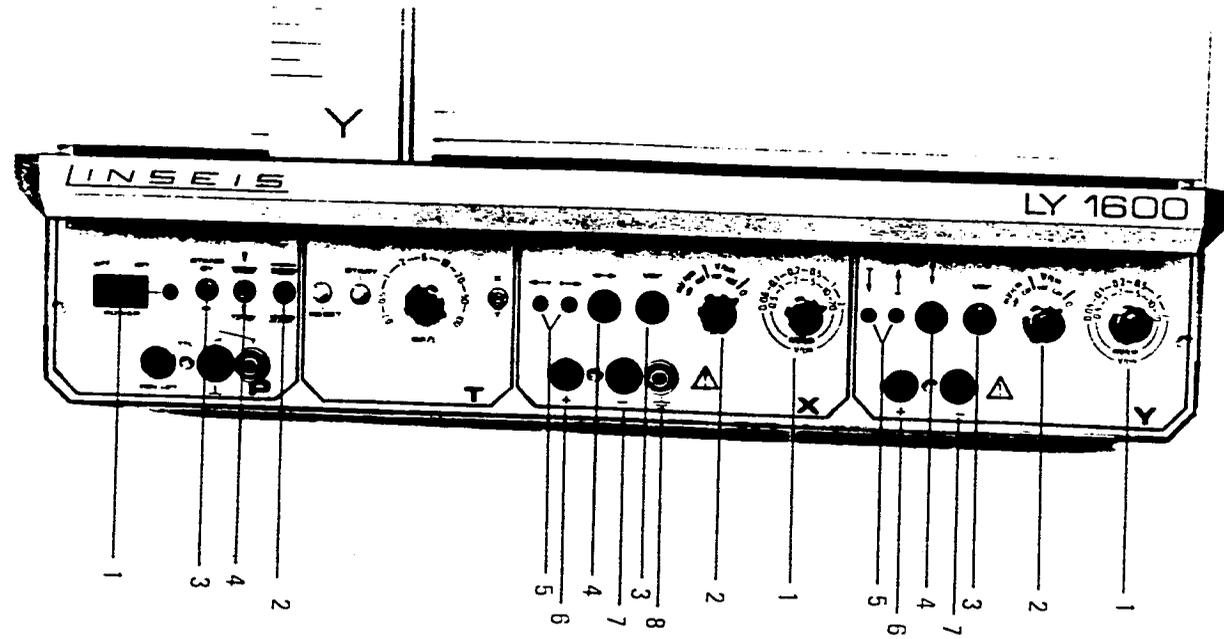
FIGURA 4
GENERADOR DE BARRIDO



USO DEL REGISTRADOR

- 21.- Encienda el interruptor "1" de la unidad de control P.
- 22.- Fijar el papel aplicando el campo electrostático por medio del interruptor "2".
- 23.- Cambiar el control de operación de la posición Stand by a M (interruptor "3").
- 24.- En las unidades de control X y Y, con los controles 1 y 2 fijar la escala de registro. Colocar los controles "2" en la posición "cal" ya que la posición "var" es un ajuste fino regulado por los controles "3" que no utilizaremos para efectos de nuestras prácticas.
- 25.- Ajustar la plumilla por medio de los controles "4" colocándola en el extremo inferior izquierdo de la página. Los indicadores "5" se prenden señalando cuando la plumilla se encuentra fuera de los márgenes de operación del registrador. Es posible que antes de que termine una corrida, la plumilla alcance dichos márgenes. En este caso es necesario ya sea cambiar la escala o realizar el barrido en dos o más etapas.
- 26.- Bajar la plumilla (Control "4").
- 27.- Iniciar el barrido (puntos 12 a 20).

FIGURA 5
REGISTRADOR X-Y



USO COMO GALVANOSTATO

En esta función, se fija la corriente y se mide el potencial.

- 7.- Con el control "I" en posición 0 cambiar el control "E" a la posición G.
Tenemos que la corriente de electrólisis se da con:

$$I_E = E_{ref} / R_{m\acute{a}x}$$

en donde $R_{m\acute{a}x}$ depende de la escala de corriente seleccionada con el control "L".

<u>Escala de I</u>	<u>$R_{m\acute{a}x}$</u>
1A	1 Ω
100mA	10 Ω
10mA	100 Ω
1mA	1K Ω
100 μ A	10K Ω

- 8.- Dependiendo del valor de la corriente de electrólisis, escoger la escala "L".

- 9.- Escoger el valor del voltaje de referencia por medio de los controles "J" y "K" de tal suerte que se obtenga el valor deseado de corriente.

Por ejemplo, si se desea obtener una corriente de 10 mA,

colocar el control "L" en posición 10mA ($R = 100\Omega$). Despejando el voltaje obtenemos:

$$E_{ref} = (10 \text{ mA})(100\Omega) = 1000 \text{ mV}$$

Los 1000 mV se seleccionan con los controles "J" y "K".

USO COMO GALVANOSTATO

En esta función, se fija la corriente y se mide el potencial.

- 7.- Con el control "I" en posición 0 cambiar el control "E" a la posición G.
Tenemos que la corriente de electrólisis se da con:

$$I_E = E_{\text{ref}} / R_{\text{máx}}$$

en donde $R_{\text{máx}}$ depende de la escala de corriente seleccionada con el control "L".

<u>Escala de I</u>	<u>$R_{\text{máx}}$</u>
1A	1 Ω
100mA	10 Ω
10mA	100 Ω
1mA	1K Ω
100 μ A	10K Ω

- 8.- Dependiendo del valor de la corriente de electrólisis, escoger la escala "L".

- 9.- Escoger el valor del voltaje de referencia por medio de los controles "J" y "K" de tal suerte que se obtenga el valor deseado de corriente.

Por ejemplo, si se desea obtener una corriente de 10 mA,

colocar el control "L" en posición 10mA ($R = 100\Omega$). Despejando el voltaje obtenemos:

$$E_{\text{ref}} = (10 \text{ mA})(100\Omega) = 1000 \text{ mV}$$

Los 1000 mV se seleccionan con los controles "J" y "K".

FAJLA DE ORO

WATER

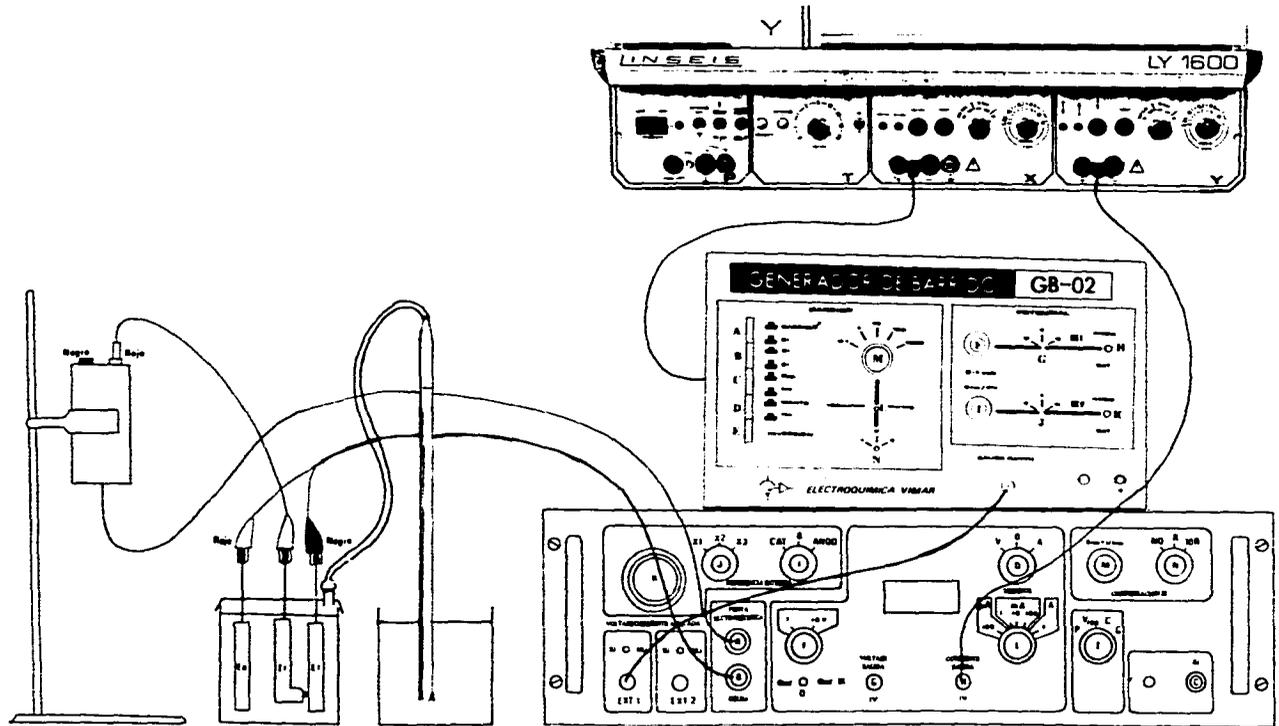


FIGURA 6

MONTAJE
POTENCIOSTATO/GENERADOR DE BARRIDO/
REGISTRADOR X-Y

CAPÍTULO IV

EXPERIMENTO 1

EXPERIMENTO N° 1

I) Objetivo:

Por medio de este experimento, el alumno se introducirá al estudio de la cinética química en un sistema de dos electrodos. Comparará la rapidez de reacción con la densidad de corriente.

En este primer experimento el estudiante manejará los siguientes conceptos y/o leyes:

- Celda electrolítica
- Rapidez de reacción y Densidad de corriente
- Leyes de Faraday para la electrólisis
- Ley de los Gases Ideales

II) Variables a medir:

- Volumen desprendido de gases
- Tiempo
- Diferencia de Potencial entre dos electrodos.

III) Variables a calcular:

- Volumen producido de H_2
- Rapidez de producción de H_2 (a partir del desprendimiento de H_2)
- Rapidez de producción de H_2 (a partir de la densidad de corriente)

IV) Material necesario:

- 1 Celda de acrílico con tapa con sello
- 1 Electrodo de trabajo de Cobre
- 1 Electrodo auxiliar de Grafito
- 1 Termómetro
- 2 Multímetros
- 1 Vaso de Precipitados de 500 ml
- 1 Bureta graduada
- 1 Manguera Látex
- 1 Cronómetro
- 1 Fuente de Poder
- 1 Pinzas con soporte para bureta
- 4 Cables con conexiones caimán-caimán

V) Descripción del Experimento:

A) Montaje:

Se monta la celda como se muestra a continuación en la figura 1. Los electrodos de trabajo y auxiliar se colocan a una distancia de 3 cm.

Uno de los multimetros se conecta en paralelo a los bornes de la fuente de poder. Otro se coloca en serie en el circuito.

Se conecta la manguera de látex, por un lado al orificio de la celda, destinado a este efecto, y por el otro, a la bureta. Ésta última, se invierte con una columna de agua, sumergiendo el extremo libre en el vaso de precipitados, con agua.

Para evitar o por lo menos reducir errores experimentales, es importante considerar lo siguiente:

Se están manejando gases, por lo tanto, es necesario cerciorarse de que no se presenten fugas. En la figura 2 se presentan los posibles puntos de fugas. Es muy sencillo detectarlas en el dispositivo ya que su existencia se manifiesta el desplazamiento de la columna de agua estando el circuito eléctrico abierto.

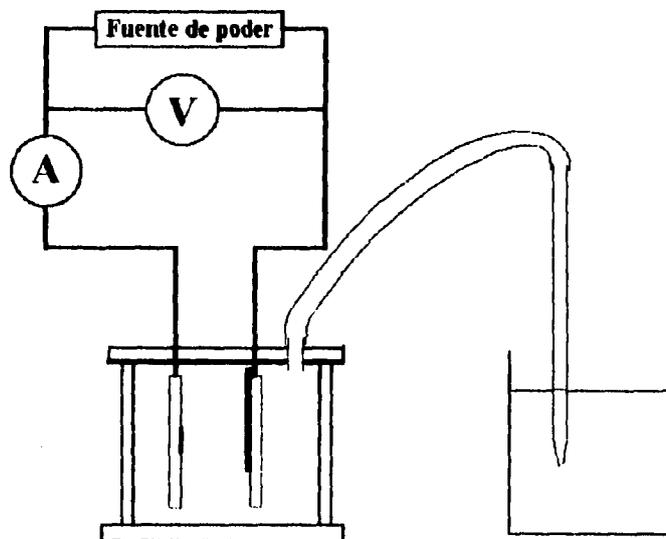


Figura 1

B) Procedimiento:

En seguida, (estando el circuito abierto) se impone una diferencia de potencial deseada entre los bornes de la fuente de poder (leída por medio del multímetro 1).

Se cierra el circuito, y simultáneamente, se arranca el cronómetro. Se toman las mediciones de intensidad de corriente (multímetro 2), y de producción de hidrógeno cada 20s intercalando cada 10s una medición de intensidad de corriente y una de volumen de hidrógeno.

Transcurridos 4 minutos, se interrumpe el paso de corriente y se procede a la siguiente corrida a un potencial mayor. Recomienda realizar corridas a 2.5, 3.0, 3.5, y 4.0V.

C) Observaciones: (cualitativas)

-Conforme se aumenta la diferencia de potencial entre los electrodos, claramente aumenta el burbujeo (producción de hidrógeno y oxígeno) en los electrodos.

-Al haberse llevado a cabo una corrida, constatamos que el potencial de reposo de la celda ha cambiado.

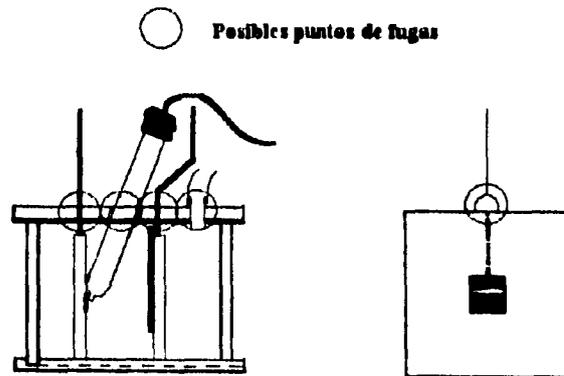


Figura 2

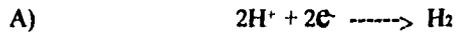
VI) Procesamiento de datos y cálculos

Para efectos de estos cálculos se supone que:

- La concentración de protones en la solución ácida es constante.
- El paso determinante de la reacción es el intercambio de carga.

Una vez tabulados los datos experimentales, se grafican por una parte las intensidades de corriente y por otro los volúmenes de hidrógeno producidos.

Estos últimos hay que calcularlos, ya que el volumen de gases producido corresponde al del hidrógeno catódico y también al oxígeno anódico. En efecto, se tienen las reacciones:



Esto, en términos de las leyes de Faraday para la electrólisis, significa que son necesarias dos moles de electrones para reducir dos protones y formar una mol de hidrógeno molecular, y que se producen cuatro moles de electrones al oxidar los iones hidroxilo y formar una molécula de oxígeno. Dicho de otro modo, por cada molécula de oxígeno producida, se forman dos moléculas de hidrógeno.

Por otro lado, sabemos que el volumen total de una mezcla de gases es igual a la suma de los volúmenes parciales de éstos:

$$1) \quad V_t = \sum_{i=1}^n V_i$$

$$2) \quad V_t = V_{\text{O}_2} + V_{\text{H}_2}$$

$$3) \quad 2V_{\text{O}_2} = V_{\text{H}_2}$$

Combinando las ecuaciones 2 y 3 queda:

$$4) \quad V_{\text{H}_2} = 2/3 V_t$$

De este modo obtenemos las tablas A - F de este experimento así como las gráficas 1a - 6a y 1b - 6b. (Anexo A)

Experimento nº 1

Tabla nº7 Volúmenes desprendidos de H₂ y cálculo de rapidez de producción de H₂

t(s)	V(I12)1	V(I12)2	V(I12)3	V(I12)4	V(I12)5
20	0	0	0.03	0.1	0.13
40	0	0.07	0.07	0.13	0.23
60	0	0.07	0.1	0.17	0.33
80	0	0.07	0.13	0.23	0.4
100	0	0.07	0.13	0.3	0.53
120	0	0.1	0.17	0.33	0.63

Rapidez de reacción en el intervalo [20;120] s expresada en ml/s de hidrógeno	0	0.001	0.0014	0.0023	0.005
---	---	-------	--------	--------	-------

Rapidez de reacción en el intervalo [20;120] s expresada en mmol/s de hidrógeno	0.00E+00	3.18E-05	4.45E-05	7.31E-05	1.59E-04
---	----------	----------	----------	----------	----------

Tabla nº 8 Intensidades de corriente e Intensidades de corriente promedio

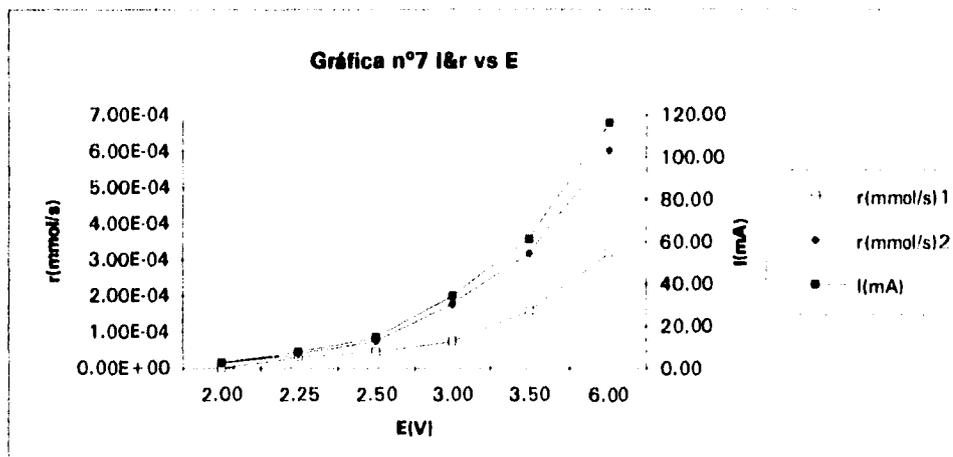
t(s)	I(mA)1	I(mA)2	I(mA)3	I(mA)4	I(mA)5
30	4	11.2	20.8	39.6	63.8
50	3	9	17.1	35.2	61.7
70	2.5	7.7	14.7	34	61.1
90	2.3	6.8	12.7	33.1	61.7
110	2.1	6.1	11.2	32.4	60.3
130	1.9	5.5	10.8	32.3	60.6

Intensidad de corriente media expresada en mA	2.63	7.72	14.55	34.43	61.53
---	------	------	-------	-------	-------

Experimento n° 1

Tabla n°9
Intensidad de corriente y rapidez de reacción contra Potencial

Eapl(V)	r(mmol/s)1	r(mmol/s)2	I(mA)	Ef.
2.00	0.00E+00	1.36E-05	2.63	0.00
2.25	3.18E-05	4.00E-05	7.72	0.80
2.50	4.45E-05	7.54E-05	14.55	0.59
3.00	7.31E-05	1.78E-04	34.43	0.41
3.50	1.59E-04	3.19E-04	61.53	0.50
6.00	3.18E-04	6.05E-04	116.68	0.53



Observaciones: Podemos ver claramente que la rapidez de producción de H₂ se comporta de la misma manera que la intensidad de corriente medida. Esto confirma que la intensidad de corriente es una medida de la rapidez de reacción.

En seguida, apartir del desprendimiento de hidrógeno en función del tiempo, procedemos a calcular la rapidez de producción de éste:

a) En (ml/s):

Seleccionamos el intervalo de tiempo de 20 a 120s, que es cuando el valor de intensidad de corriente se ha estabilizado.

$$6) \Gamma_{(ml/s)} = (V_{(t=120s)} - V_{(t=20s)}) / (120 - 20)$$

b) En (mmol/s)

De la ley de los gases ideales tenemos que:

$$7) \quad P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$8) \quad V/n = R \cdot T/P$$

Sabiendo que se trabajó a $T = 22^\circ\text{C}$ y que en el D.F. $P = 0.770 \text{ atm}$ y $R = 0.082 \text{ l}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K}$, tenemos:

$$V/n = 31.43 \text{ l/mol} = 31.43 \text{ ml/mmol}$$

Tenemos por lo tanto que:

$$9) \quad \Gamma_{(mmol/s)} = \Gamma_{(ml/s)} \cdot V/n$$

Tomando los valores obtenidos por la ecuación 6 y resolviendo la ecuación 9 obtenemos los valores de rapidez de reacción $r(\text{mmol/s})$ 1. (tabla 9)

Se calcula también el promedio de las intensidades de corriente en el mismo intervalo en que se calculó la rapidez de producción de hidrógeno a partir del volumen producido de éste.

Ahora bien, empleando las leyes de Faraday para la electrólisis, sabemos que al pasar 1F es decir 96500 C se produce 1 mol de electrones. Podemos calcular ahora, sabiendo la intensidad de corriente, la rapidez de producción de hidrógeno.

Para obtener 1 mol de hidrógeno molecular, se necesitan reducir dos moles de protones (ecuación A), es decir dos moles de electrones, o sea 2 F. Por lo tanto tenemos:

$$10) \quad \Gamma_{(mol/s.cm^2)} = j_{(C/s.cm^2)} / 2 \cdot 96500$$

Multiplicando la ecuación 10 por el área del electrodo de cobre, obtenemos la rapidez de reacción en mol/s. De este modo obtenemos los valores correspondientes a $r(\text{mmol/s})$ 2 (tabla 9).

VII) Análisis de resultados:

De las gráficas generadas podemos observar:

-Al aumentar la diferencia de potencial entre los dos electrodos, aumenta la intensidad y por lo tanto la densidad de corriente (Gráficas 1a-6a).

-Aunque este experimento no es de cronoamperometría, podemos observar cualitativamente que al cerrar el circuito, la corriente toma en un instante un valor máximo y disminuye hasta un valor estable. Este pico es tanto más marcado como es grande la diferencia de potencial entre los electrodos (Gráficas 1a-6a).

-Por otro lado, se alcanza en menor tiempo el valor de intensidad de corriente estable a mayor diferencia de potencial (Tablas 1a-6a).

-Conforme aumenta la diferencia de potencial entre los electrodos, también aumenta la producción de gases en función del tiempo (Gráficas 1b-6b).

-Esta producción muestra una tendencia lineal (Gráficas 1b-6b).

-La intensidad de corriente se comporta del mismo modo que la rapidez de reacción de los gases.(Gráfica 7).

-La rapidez de reacción calculada a partir de los volúmenes de hidrógeno molecular producido es inferior a la calculada (Gráfica 7).

VIII) Conclusiones:

De este primer experimento podemos concluir:

-La rapidez de reacción y la intensidad de corriente aumentan en función de la diferencia de potencial entre los electrodos.

-Se confirma que densidad de corriente es una medida de la rapidez de reacción en reacciones de electrólisis. A un área constante, la intensidad de corriente es una medida de la rapidez de reacción.

-No todo el Hidrógeno molecular producido por el paso de una corriente eléctrica en una solución diluida de ácido sulfúrico se desprende en forma de gas. (Esto se ve en la ineficiencia (tabla 9).

-Las lecturas de desprendimiento de Hidrógeno son poco precisas en relación a las lecturas de intensidad de corriente. (Esto también puede explicar en parte la diferencia entre la rapidez calculada a partir de los volúmenes de gas y la calculada a partir de la densidad de corriente.

EXPERIMENTO 2

Experimento n°2

I) Objetivo:

Por medio de este experimento, el alumno estudiará un sistema con tres electrodos, y estudiará la relación que existe entre la rapidez de reacción (medida a partir de la densidad de corriente) y el sobrepotencial. También se comparará este proceso con el del experimento 1 en el que se utilizaron sólo dos electrodos.

Aquí se manejarán además de los conceptos vistos en el experimento 1:

- Sobrepotencial
- Curvas de polarización

II) Variables a medir:

- Potencial aplicado (entre bornes de la fuente de poder)
- Diferencia de potencial entre los electrodos de calomel y de cobre.
- Intensidad de corriente

III) Variables a calcular:

- Sobrepotencial
- Densidad de corriente de intercambio
- Coeficiente de transferencia.

VI) material necesario:

- 1 Celda de acrílico con tapa con sello
- 1 Electrodo de trabajo de Cobre
- 1 Electrodo auxiliar de Grafito
- 1 Electrodo de referencia de calomel
- 1 Termómetro
- 3 Multímetros
- 1 Cronómetro
- 1 Fuente de Poder
- 4 Cables con conexiones caimán-caimán

V) Descripción del Experimento:

A) Montaje: Se monta la celda como se muestra a continuación en la figura 1. Los electrodos de trabajo y auxiliar se colocan a una distancia de 3 cm y el de referencia lo más cerca posible del electrodo de trabajo.

Uno de los multimetros de conecta en paralelo a los bornes de la fuente de poder. Otro se coloca en serie en el circuito y el último en paralelo entre el electrodo de referencia y el de trabajo (figura 1).

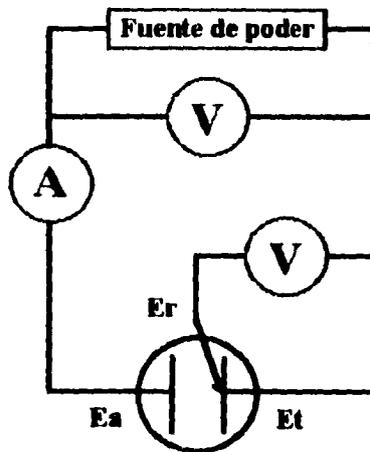


Figura 1

B) Procedimiento:

En seguida, (estando el circuito abierto) se impone una diferencia de potencial deseada entre los bornes de la fuente de poder (leída por medio del multímetro 1).

Se cierra el circuito, y simultáneamente, se arranca el cronómetro. Se toman las mediciones de intensidad de corriente (multímetro 2) y de la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el de trabajo (multímetro 3) transcurridos 120 s.

En seguida se interrumpe el paso de corriente y se procede a la siguiente corrida a un potencial mayor. Se realizan corridas a 2.0, 2.25, 2.5, 3.0, 3.5, y 4.0V.

VI) Procesamiento de datos y cálculos.

Para efectos de los cálculos siguientes se considera que:

- La concentración de protones en la solución es constante.
- El paso determinante de la reacción es la transferencia de carga.

El sobrepotencial está dado por:

$$1) \quad \eta = E - E_{eq}$$

Este valor de sobrepotencial se obtiene de la lectura con el multímetro 3.

Se tabulan y grafican estos valores contra la intensidad de corriente para las tres corridas (tabla y gráfica 2.1).

De este modo obtenemos la curva de polarización del electrodo de cobre.

Ahora bien, para calcular los parámetros cinéticos tenemos:

La expresión de Tafel para un proceso catódico está dada por:

$$2) \quad \ln j = \ln j_0 - \alpha \eta F / RT$$

Calculamos la densidad de corriente:

$$3) \quad j = I / A$$

Donde A es el área del electrodo de trabajo.

Se tabulan los valores del logaritmo de la densidad de corriente j contra el sobrepotencial η . De este modo se obtienen la tabla 2.2 y la gráfica.2.2 de este experimento.

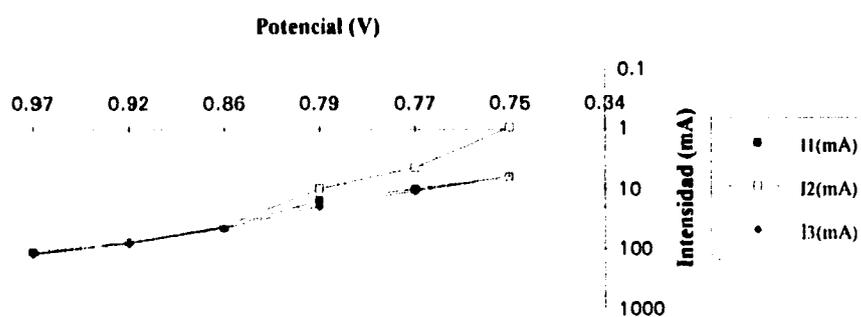
Curvas de Polarización del electrodo de cobre

E apl.	Corrida n°1		Corrida n°2		Corrida n°3	
	E1(V)	I1(mA)	E2(V)	I2(mA)	E3(V)	I3(mA)
0	0.34		0.34		0.34	
2.0	0.75	6.3	0.7	0.9	0.6	6.1
2.3	0.77	10.1	0.8	4.3	0.8	10.7
2.5	0.79	15.0	0.8	9.9	0.9	18.9
3.0	0.86	43.2	0.9	40.6	0.9	43.9
3.5	0.92	76.0	0.9	78.7	0.9	78.4
4.0	0.97	112.3	1.0	122.8	1.0	118.2

$E_{rep}=0.38V$

Dif. de Potencial $E_{ref}/E_{Cu}=-0.05V$

Gráfica 2.1: Representación de Tafel para el electrodo de cobre



Curvas de Polarización del electrodo de cobre

TABLA 2.2

E apl.	Corrida n°1		Corrida n°2		Corrida n°3	
	E1(V)	lnj1	E2(V)	lnj2	E3(V)	lnj3
0	0					
2.0	0.70	1.8	0.70	-0.1	0.70	1.8
2.3	0.72	2.3	0.72	1.5	0.72	2.4
2.5	0.74	2.7	0.73	2.3	0.73	2.9
3.0	0.81	3.8	0.81	3.7	0.81	3.8
3.5	0.87	4.3	0.87	4.4	0.87	4.4
4.0	0.92	4.7	0.92	4.8	0.92	4.8

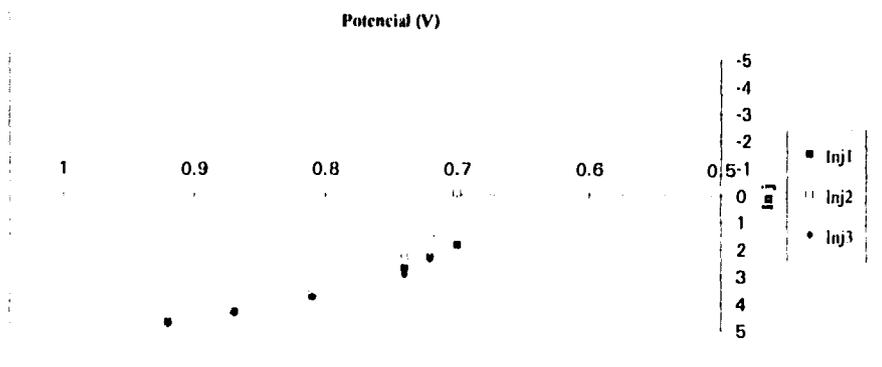
De la regresión lineal se obtiene:

$\rho = 8.89 \times 10^{-4}$ $\alpha = 0.33$

$i_{rep} = 0.38V$

Dif. de Potencial $E_{ref}/ECu = -0.05V$

Gráfica 2.2: Polarización del electrodo de cobre contra ENC



La gráfica 2.2 se presenta en semi-log . De este modo es sencillo ver la tendencia lineal descrita por el modelo de Tafel.

Para el cálculo de los parámetros cinéticos se tomaron los valores de la tabla 2.2 y se realizó una regresión lineal. Su ordenada al origen es $\ln j_0$ y su pendiente es $\alpha F/RT$.

Por lo tanto:

$j_0 = \exp(i)$ donde i es la ordenada al origen de la recta.
y

$\alpha = mRT/F$ donde m es la pendiente de la recta.

$j_0 = 8.89 \text{ E-}04 \quad \alpha = 0.33$

VII) Análisis de resultados:

De las gráficas 2.1 y 2.2 podemos ver que la corrida 2 se desvía de las otras. Esto se debe ciertamente a algún error experimental.

Por otro lado, constatamos que el comportamiento del $\ln j$ con el sobrepotencial es lineal.

El sobrepotencial aumenta al aumentar la diferencia de potencial entre los bornes de la fuente de poder.

VIII) Conclusiones:

De este experimento y comparando con el anterior, podemos concluir que:

-Con sólo dos electrodos, es decir sin uno de referencia, si bien podemos estudiar la rapidez de reacción como en el experimento anterior, imponiendo diferentes diferencias de potencial entre los electrodos, no es posible determinar el potencial al que se lleva a cabo la reacción ya que tanto el electodo auxiliar como el de trabajo se polarizan. Es decir que una parte no despreciable del potencial aplicado se "gasta" en la polarización de los electrodos, y en la resistencia de la solución. Sólo una parte de este potencial es el que produce el pso de corriente en el circuito.

-Es necesario emplear un electrodo adicional de referencia para realizar un estudio de cinética electroquímica.

EXPERIMENTO 3

EXPERIMENTO 3

I) Objetivo:

En esta ocasión se pretenden estudiar tres efectos:

- El efecto de la concentración del electrolito en la rapidez de reacción
- El efecto de la distancia entre los electrodos de trabajo y auxiliar, en la rapidez de reacción
- El efecto del área del electrodo de trabajo en la rapidez de reacción.

Por medio de tres experimentos de potenciometría.

II) Variables a medir: (para los tres experimentos)

- Sobrepotencial
- Intensidad de corriente.

III) Variables a calcular:

- Densidad de corriente y densidad de corriente de intercambio
- Coeficiente de transferencia.

IV) Material necesario:

- 1 Celda de acrílico con tapa con sello
- 4 Electrodo de trabajo de Cobre de 0.5, 1.0, 1.7 y 2.6 cm².
- 1 Electrodo auxiliar de Grafito
- 1 Electrodo de referencia de calomel
- 1 Termómetro
- 1 Potenciostato
- 1 Generador de barrido
- 1 Registrador X-Y
- 1 Cronómetro
- 4 Cables con conexiones caimán-caimán
- Soluciones 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, y 1.0M de ácido sulfúrico

V) Descripción del experimento:

A) Montaje:

La celda y los electrodos se montan como en el experimento anterior. Para conectar y montar el Potenciostato, el generador de barrido y el registrador X-Y, referirse al manual. El montaje se muestra en la figura 6 del mismo.

B) Procedimiento:

Como en el punto anterior, nos referimos a la operación descrita en el manual del potenciostato.

Para el estudio de los tres efectos, se relizan registros de intensidad de corriente-potencial.

Para estudiar el efecto de la concentración en la rapidez de reacción, se prepararon soluciones 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, y 1.0 M. y se realizaron las corridas correspondientes

Para estudiar el efecto de la distancia entre el electrodo de trabajo y el auxiliar, se diseñó la celda cuyas especificaciones se muestran en el Anexo C

El electrodo auxiliar en las ranuras que se encuentran a 3, 6, 9 y 12 cm de distancia del electrodo de trabajo.

Por último, para el estudio del efecto del área en la rapidez de reacción, se construyeron electrodos de cobre de 0.5, 1.0, 1.7 y 2.6 cm².

A) Efecto de la concentración del electrólito:

VI) Procesamiento de datos y cálculos:

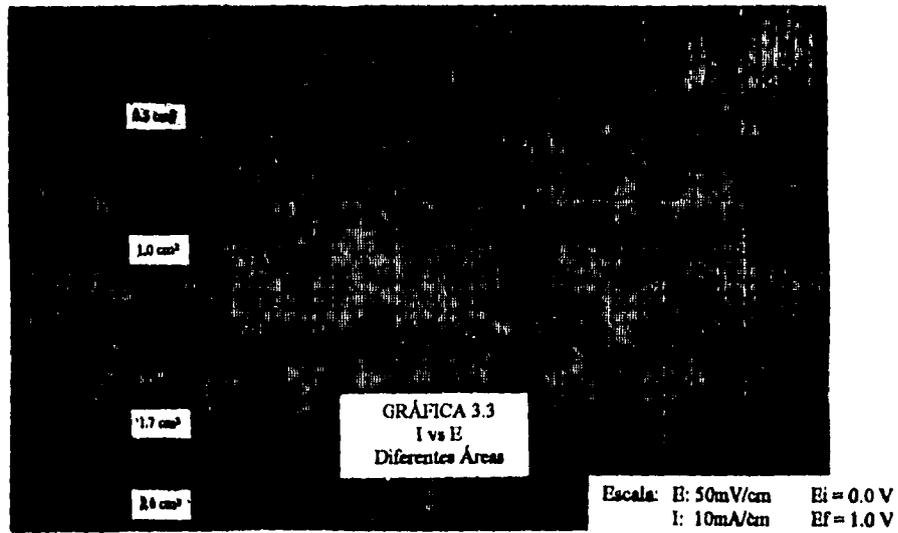
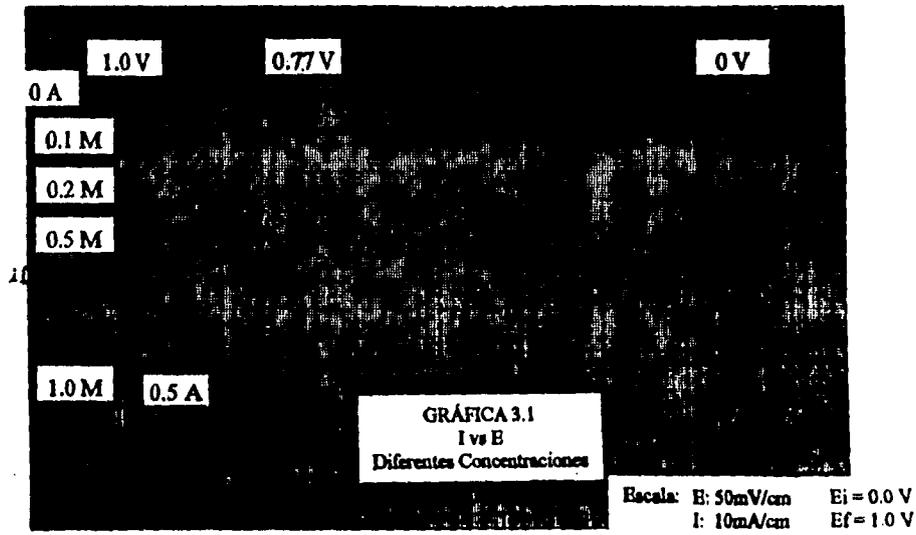
En este experimento, y en los subsecuentes los datos se obtienen de las curvas trazadas por el registrador X-Y del barrido de potencial.

De estas curvas (gráfica 3.1) se seleccionaron distintos sobrepotenciales (abscisas) y se leyeron los valores de intensidad de corriente (ordenadas). Se calculan los valores de densidad de corriente:

$$j = I/A$$

En este caso, como el área del electrodo de trabajo es igual a 1 cm², la densidad de corriente es por lo tanto igual a la intensidad de corriente.

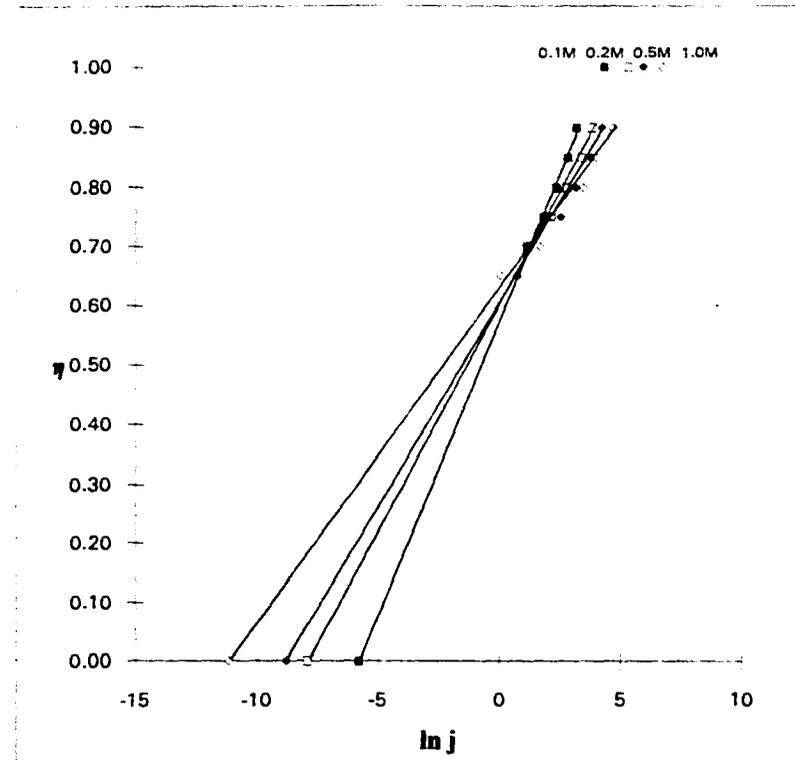
Estos valores para las distintas soluciones a diferentes concentraciones se muestran en la tabla 3.1.



TABLAS 3.1 Y 3.2

j a Diferentes concentraciones				
η	0.1	0.2	0.5	1.0
0.60	0.00	0.00	0.00	0.00
0.65	0.00	0.00	2.23	1.12
0.70	3.34	3.34	3.34	5.58
0.75	6.69	8.92	13.38	8.92
0.80	11.15	16.73	24.53	33.30
0.85	17.84	31.22	45.71	55.75
0.90	25.65	49.06	71.36	113.73
ln(j)a Diferentes concentraciones				
η	0.1	0.2	0.5	1.0
0.60				
0.65			0.80	0.11
0.70	1.21	1.21	1.21	1.72
0.75	1.90	2.19	2.59	2.19
0.80	2.41	2.82	3.20	3.51
0.85	2.88	3.44	3.82	4.02
0.90	3.24	3.89	4.27	4.73
1.00	4.35	5.36	5.96	6.74
ln(j ₀)	-5.76	-7.89	-8.77	-11.16
m	10.12	13.25	14.73	17.90
α	0.26	0.34	0.37	0.46

GRÁFICA 3.1.B
ln(j) vs η
Diferentes Concentraciones



En seguida, para aplicar la expresión de Tafel, como en el experimento anterior se calcula el logaritmo natural de la densidad de corriente en función del sobrepotencial. (Tabla 3.2)

A partir de estos últimos datos, se obtiene la regresión lineal de la que se extraen los parámetros cinéticos (Tabla 3.3), y la gráfica 3.2.

VII) Análisis de Resultados:

En la gráfica 3.1 podemos observar que entre 0 y 0.73 V (aproximadamente) de sobrepotencial, no se aprecia corriente alguna. No es sino a partir de éste último valor que se genera el paso de corriente entre los electrodos de trabajo y auxiliar. La primera parte no se observa paso de corriente ya que el potencial que se está aplicando, produce la polarización del electrodo de trabajo.

Podemos ver claramente, como a mayor concentración de electrolito la respuesta en la intensidad de corriente a un potencial dado es mayor.

Al trazar las representaciones de Tafel, (gráfica 3.2) podemos observar:

-La pendiente m de la recta aumenta.

-La densidad de corriente de intercambio disminuye y su valor es muy cercano a cero.

-Las curvas se cruzan a un sobrepotencial entre 0.70 y 0.74. Esto parece coincidir con el punto a partir del cual aparece el paso de corriente.

B) Efecto de la distancia entre los electrodos de trabajo y auxiliar.

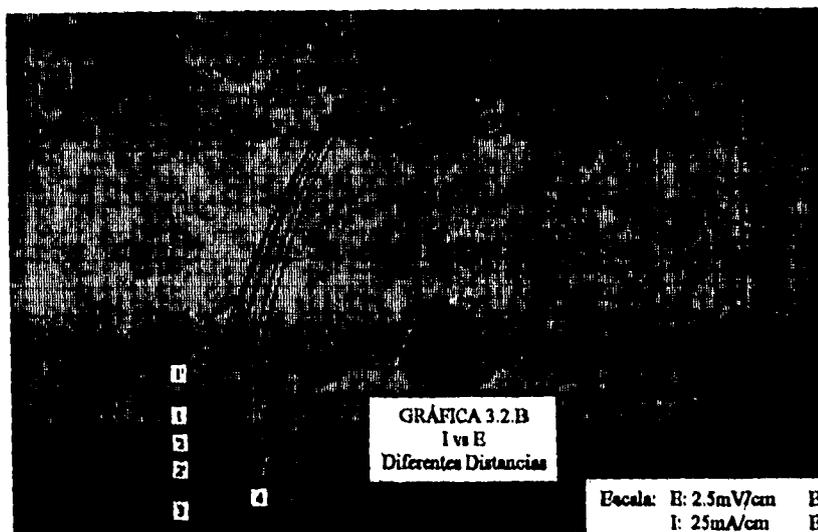
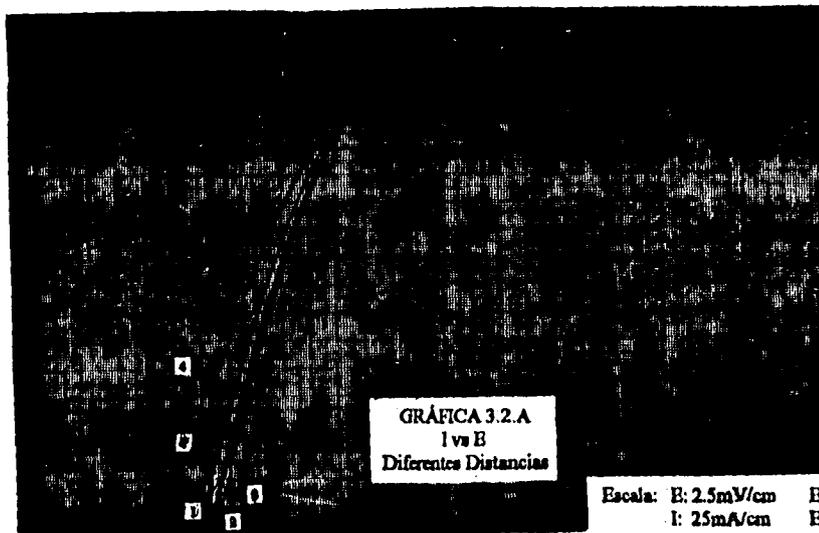
VI) Procesamiento de datos y cálculos:

En el estudio de este efecto no realizamos ningún cálculo ya que como veremos más adelante basta observar las curvas Intensidad-Potencial para emitir conclusiones.

VII) Análisis de Resultados

En las gráficas 3.2.A y 3.2.B los números de las curvas 1,2,3 y 4 corresponden respectivamente a las corridas realizadas a 3, 6, 9, y 12 cm de distancia entre los electrodos.

En la gráfica 3.2.A podemos ver que la respuesta de corriente a un potencial dado no se ve muy afectado en las corridas a 3, 6 y 9 cm. Sobre la misma gráfica, se realizaron



dos corridas para 12 cm de distancia. Las dos curvas resultantes son notoriamente distintas. Pareciera sin embargo que a mayor distancia menor es la respuesta de intensidad de corriente a un potencial dado.

Ahora bien, en la gráfica 3.2.B el comportamiento es exactamente inverso.

Es lógico que al aumentar la distancia entre los electrodos un ión se tarde más en llegar a la superficie del electrodo sea adsorbido y reaccione. Esto se debe no a la distancia en sí, sino a la resistencia a vencer para la migración de dichos iones que aumenta al aumentar la distancia entre los electrodos.

En este experimento no se pudo evaluar ni siquiera cualitativamente el efecto de la distancia con la rapidez de reacción, ya que el error experimental es superior al efecto medido. Esto se ve en la incongruencia de las gráficas 3.2.A y 3.2.B

C) Efecto del área del electrodo de trabajo.

VI) Procesamiento de datos

En este experimento se realizaron las cuatro corridas correspondientes a los electrodos de áreas diferentes obteniendo así la gráfica 3.3.

Se miden las intensidades de corriente a un sobrepotencial de 0.95V. En seguida, se calcula la densidad de corriente dividiendo estos valores por el área correspondiente al electrodo de trabajo. se obtienen los resultados enlistados en la tabla siguiente:

Área	0.5	1.0	1.7	2.6
I (A)	0.027	0.060	0.102	0.156
j(A/cm ²)	0.054	0.060	0.060	0.058

VII) Análisis de Resultados:

Este experimento, si bien parece no presentar mayor interés ya que es evidente que si aumenta el área del electrodo de trabajo aumenta también la cantidad de hidrógeno producido, es importante detenerse en dos puntos:

El primero que no debe presentar problema alguno para el estudiante, es que como lo muestra la tabla, la densidad de corriente es independiente del área del electrodo.

El segundo punto, más sutil, reside en el hecho de que el electrodo auxiliar que para este experimento fue de platino, tiene una área de sólo 1 cm². Surge la siguiente pregunta: ¿Porqué al utilizar un electrodo de trabajo de área superior, no se ve limitada la reacción por el electrodo auxiliar?

VIII) Conclusiones:

a) Efecto de la concentración de electrólito

- Cuando predomina el efecto de polarización del electrodo de trabajo, es decir a sobrepotenciales relativamente bajos, al aumentar la concentración de electrólito, aparentemente, la rapidez de reacción disminuye.

- Cuando por el contrario, se manifiesta el paso de corriente, es decir a sobrepotenciales relativamente altos, la rapidez de reacción aumenta al aumentar la concentración del electrólito. Esto es coherente ya que al haber en solución más iones por unidad de volumen, es más fácil que alguno alcance el electrodo de trabajo, sea adsorbido y reaccione.

b) Efecto de la distancia entre el electrodo de trabajo y auxiliar:

-A las distancias manejadas, el efecto de las mismas es inapreciable. Sería recomendable realizar corridas a mucho mayor distancia, para observar cómo la transferencia de materia puede volverse el paso determinante de la reacción.

-Un estudio de cronoamperimetría nos permitiría también estudiar la rapidez con la que se forman perfiles de concentración en función de esta distancia.

c) Efecto del área del electrodo de trabajo:

-La densidad de corriente es una variable intensiva. Esto es obvio y sólo se confirmó experimentalmente.

-La rapidez de reacción en el electrodo auxiliar (de platino) es superior a la del electrodo de trabajo (de cobre) . De lo contrario, al ser superior el área del electrodo de trabajo, la reacción se vería limitada por el electrodo auxiliar.

-Esta última observación da lugar al siguiente experimento: Estudio del efecto de diferentes metales en la rapidez de reacción.

EXPERIMENTO 4

EXPERIMENTO 4

I) Objetivo:

En este experimento se estudia el efecto de diferentes metales en la rapidez de reacción (Electrocatalisis).

II) Variables a medir:

- Sobrepotencial
- Intensidad de corriente.

III) Variables a calcular:

- Densidad de corriente y densidad de corriente de intercambio
- Coeficiente de transferencia.

IV) Material necesario:

- 1 Celda de acrílico con tapa con sello
- 5 Electrodo de trabajo de diferentes metales:
 - Cobre
 - Plata
 - Níquel
 - Oro
 - Platino
- 1 Electrodo auxiliar de Grafito
- 1 Electrodo de referencia de calomel
- 1 Termómetro
- 1 Potenciostato
- 1 Generador de barrido
- 1 Registrador X-Y
- 1 Cronómetro
- 4 Cables con conexiones caimán-caimán
- Solución 0.1M de ácido sulfúrico.

V) Descripción del experimento:

A) Montaje:

Aquí como en los dos experimentos anteriores, se utiliza el potencióstato, el generador de barrido y el registrador X-Y, cuyo manejo se describe en el manual. El montaje se muestra en la figura 6 del mismo.

B) Procedimiento:

Se realizaron varias corridas para cada metal.

En estas corridas se observaron cualitativamente:

- El efecto del pulido de los electrodos
- El comportamiento de la solución al agitarla entre cada corrida.

VI) Procesamiento de datos y cálculos:

Se obtienen las curvas trazadas por el registrador que corresponden a las gráficas 4.1 a 4.5. Del mismo modo que para el experimento anterior, se seleccionan diferentes sobrepotenciales y se leen las intensidades de corriente correspondientes. En este caso, como se tienen curvas diferentes para cada metal, se escogió para cada uno de éstos, aquella cuyos valores de intensidad de corriente fueran los más grandes. A partir de éstas se calcularon las densidades de corriente y sus logaritmos correspondientes. Se obtiene así la tabla 4.1.

Se calculan los parámetros cinéticos a partir de la regresión lineal de estos datos y se trazan las representaciones de Tafel (Gráfica 5.1).

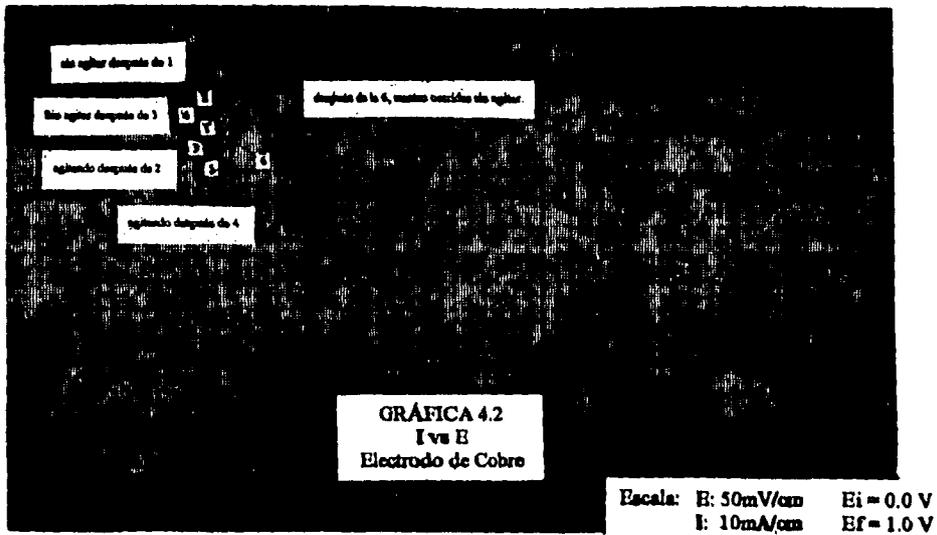
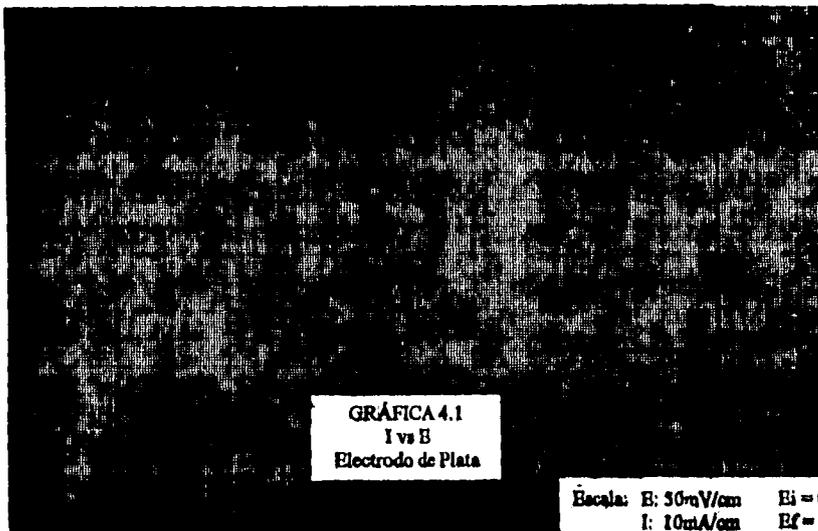
VII) Análisis de resultados:

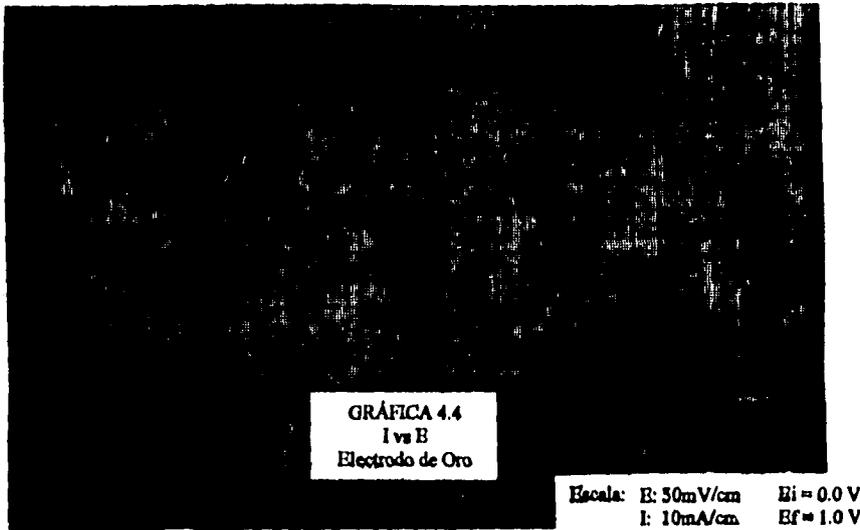
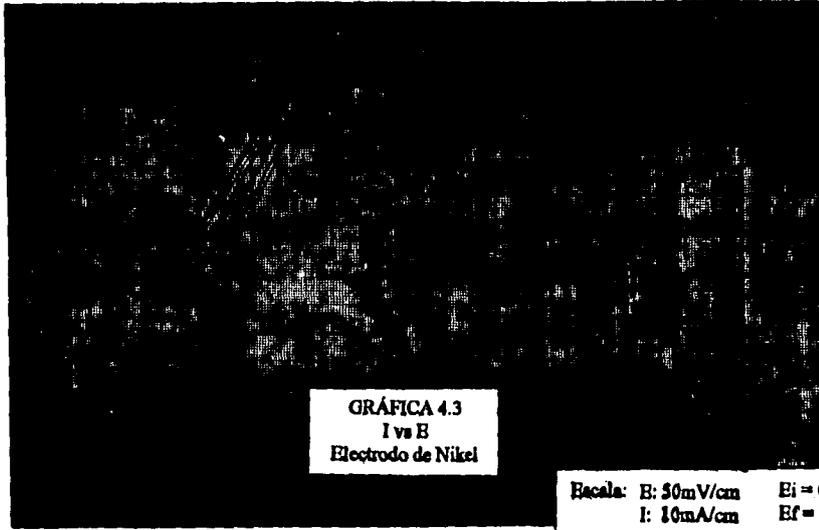
A un mismo sobrepotencial, vemos que en orden decreciente de densidad de corriente tenemos: Platino, Níquel, Oro, Cobre y Plata.

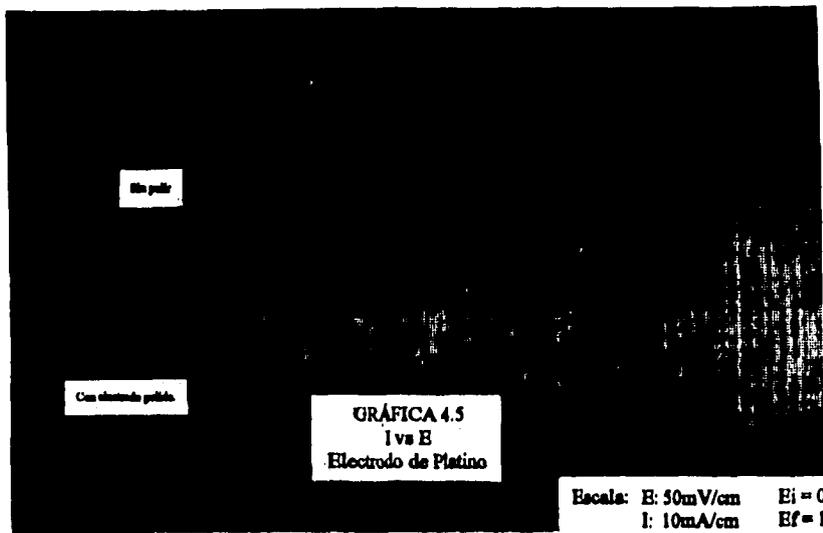
Constatamos que a partir de aproximadamente 0.7V de sobrepotencial, se invierten en el orden anterior el Cobre y el Oro. (se intersectan las curvas ya que la pendiente de la del cobre es superior a la del oro. Asimismo, aunque no se distingue en la gráfica, también la curva de la plata tiende a intersectar la del oro.

Cabe notar que las curvas del platino, el oro y el níquel son prácticamente iguales.

Si no se limpia y pule el electrodo de trabajo, la respuesta de intensidad de corriente será inferior (gráfica 4.5).







Densidades de Corriente para electrodos de:					
η	Pt	Ni	Au	Cu	Ag
0.1	2.5	0	0	0	0
0.2	10	0.5	0	0	0
0.3	26	1	0.5	0	0
0.4	50	2	1	0	1
0.5	78	3	1	0	1
0.6	103	7	1	0.5	1
0.7	137	24.5	2	1.5	1
0.8		57.5	4	9	1.5
0.9		96.5	15	34	7
1			41		19
1.1			78		

Logaritmo de las densidades de corriente					
η	Pt	Ni	Au	Cu	Ag
0	0.40206	-2.8846	-5.6689	-9.4787	-9.6601
0.1	0.916291				
0.2	2.302585				
0.3	3.258097				
0.4	3.912023	0.693147			
0.5	4.356709	1.098612			
0.6	4.634729	1.94591	0	-0.693147	
0.7		3.198673	0.693147	0.405465	
0.8		4.051785	1.386294	2.197225	0.405465
0.9		4.569543	2.70805	3.526361	1.94591
1			3.713572		2.944439
1.1			4.356709		
0.75	6.769764	3.435638	1.223917	1.358976	-0.13896

Estos valores fueron calculados para trazar la regresión lineal. No son datos experimentales

Parámetros Cinéticos Calculados					
	Pt	Ni	Au	Cu	Ag
j₀	0.402059	-2.88456	-5.66892	-9.478736	-9.660111
m	8.490274	8.426931	9.19045	14.45028	12.69487
α	0.215975	0.214364	0.233786	0.367586	0.322932

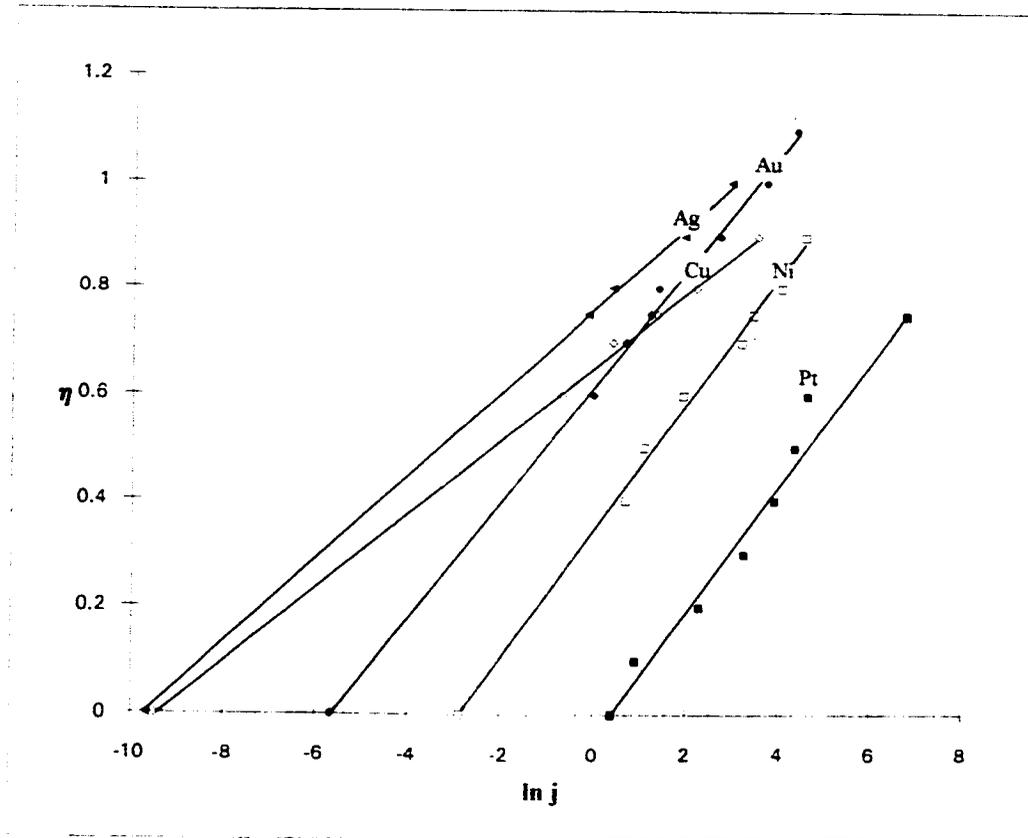
Densidades de Corriente para electrodos de:					
η	Pt	Ni	Au	Cu	Ag
0.1	2.5	0	0	0	0
0.2	10	0.5	0	0	0
0.3	26	1	0.5	0	0
0.4	50	2	1	0	1
0.5	78	3	1	0	1
0.6	103	7	1	0.5	1
0.7	137	24.5	2	1.5	1
0.8		57.5	4	9	1.5
0.9		96.5	15	34	7
1			41		19
1.1			78		

Logaritmo de las densidades de corriente					
η	Pt	Ni	Au	Cu	Ag
0	0.40206	-2.8846	-5.6689	-9.4787	-9.6601
0.1	0.916291				
0.2	2.302585				
0.3	3.258097				
0.4	3.912023	0.693147			
0.5	4.356709	1.098612			
0.6	4.634729	1.94591	0	-0.693147	
0.7		3.198673	0.693147	0.405465	
0.8		4.051785	1.386294	2.197225	0.405465
0.9		4.569543	2.70805	3.526361	1.94591
1			3.713572		2.944439
1.1			4.356709		
0.75	6.769764	3.435638	1.223917	1.358976	-0.13896

Estos valores fueron calculados para trazar la regresión lineal. No son datos experimentales

Parámetros Cinéticos Calculados					
	Pt	Ni	Au	Cu	Ag
j_0	0.402059	-2.88456	-5.66892	-9.478736	-9.660111
m	8.490274	8.426931	9.19045	14.45028	12.69487
α	0.215975	0.214364	0.233786	0.367586	0.322932

GRÁFICA 4.6
ln(j) vs η
Diferentes Metales



Después de realizar diversas corridas, se ve la formación de un intervalo en la respuesta en la intensidad de corriente.

Al agitar la solución entre cada corrida, se obtiene una mayor respuesta de intensidad de corriente.

VIII) Conclusiones:

-Diferentes metales pueden "catalizar" más o menos la reacción estudiada.

-Este efecto de catálisis está relacionado con la polarización del electrodo de trabajo:
entre más polarizable sea el electrodo de trabajo, más lenta será la reacción.

-El mejor catalizador es en este caso el Platino, y le siguen el Níquel, el Oro, el Cobre y la Plata. (esto corresponde con la literatura*).

-Se forman perfiles de concentración que entorpecen la reacción pero que se deshacen al agitar la solución.

-Si no se pule y limpia la superficie del electrodo de trabajo, se entorpece la reacción. Si no se tiene un buen pulido, la superficie que interactúa con el electrolito no es la que aparentemente se está midiendo.

PROPUESTA DE SOLUCIÓN AL PROBLEMA PLANTEADO

PROPUESTA DE SOLUCIÓN AL PROBLEMA PLANTEADO:

1.- Se escoge una solución 0.1 M. Esto es para efectos del laboratorio de Cinética Electrónica. Si se deseara escalar a nivel industrial, habría que completar el presente estudio con una evaluación de costos, que a su vez podría estar sujeta también a la disponibilidad de la materia prima.

2.- Escogemos como electrodo auxiliar uno de grafito ya que resulta mucho más económico que el de platino, es poco polarizable y lo suficientemente rápido para llevar a cabo las reacciones. Ahora bien, a nivel industrial sólo éste y el electrodo de trabajo son necesarios ya que no se van a realizar medidas, sino que se va a mantener una corriente eléctrica constante para asegurar la producción continua.

3.- Como electrodo de trabajo, es evidente que el electrodo de Platino es el que produciría una mayor cantidad de hidrógeno. Sin embargo el costo de éste es demasiado elevado. Por esta razón escogemos al Niquel que le sigue en eficiencia y cuyo costo es inferior.

4.- Escogemos un sobrepotencial de 0.9 V en forma arbitraria. Aquí también es necesario realizar un estudio de costos ya que a menor sobrepotencial se tiene un menor costo variable pero aumenta el costo fijo por la inversión ya que para producir la misma cantidad de hidrógeno es necesario aumentar el área de los electrodos.

5.- El área correspondiente a dicho sobrepotencial de 0.9V es de 125.5 cm².

6.- La distancia entre los electrodos será de aproximadamente 5cm.

CONCLUSIONES GENERALES

Conclusiones generales

En cuanto al aspecto pedagógico de esta tesis podemos concluir que:

La dinámica de esta propuesta de fases pedagógicas promueve la reflexión y la participación activa del estudiante en el laboratorio y desarrolla en él actitudes analíticas indispensables tanto para la investigación científica como para la resolución de problemas.

Esta propuesta es también una guía para el profesor joven de laboratorio que se inicia a la labor docente.

Como toda propuesta, puede y debe ser enriquecida por la experiencia de los profesores que la adopten y por los estudiantes con los que se aplique.

Los resultados que se obtengan, como en cualquier metodología, dependen en mucho de la forma en que se aplique. Estos serán evaluados en el transcurso de los próximos semestres.

Por último, se desarrollaron herramientas de apoyo a la enseñanza que son:

- El manual de uso del Potenciostato Galvanostato 2-PG , del Generador de Barrido GB-02 y del Registrador X-Y Lynesis.
- Un video del manejo de éstos y del trabajo experimental

En cuanto al aspecto experimental:

Se generaron cuatro experimentos cuyo contenido:

- Introduce al estudiante a los procesos de electrodo.
- Le permite manipular, medir y calcular las variables más significativas de éstos.
- Le ayudan a asimilar los conceptos teóricos fundamentales de la Cinética Electrónica, así como la técnica de potenciometría.

Por medio de estos experimentos se logra elaborar una solución al problema planteado al inicio.

Sin embargo, en estos experimentos no se manipularon todas las variables posibles, se utilizó únicamente una técnica y se estudió una sola reacción. Queda pues mucho por realizar para enriquecer el trabajo experimental.

ANEXO A

Tabla A Experimento n°1

$E_{apl}=2.0V$

t (seg)	Corrida n°1a			Corrida n° 2a			Corrida n°3a		
	Vt1(ml)	VH21(ml)	I1(mA)	Vt2(ml)	VH22(ml)	I2(mA)	Vt3(ml)	VH23(ml)	I3(mA)
0	0.00	0.00				47.5	0.00	0.00	56.0
10			8.0	0.00	0.00				
20	0.00	0.00				6.1	0.00	0.00	8.2
30			4.0	0.00	0.00				
40	0.00	0.00				3.8	0.00	0.00	5.2
50			3.0	0.00	0.00				
60	0.00	0.00				3.0	0.05	0.03	4.1
70			2.5	0.00	0.00				
80	0.00	0.00				2.7	0.05	0.03	3.5
90			2.3	0.00	0.00				
100	0.00	0.00				2.3	0.05	0.03	2.9
110			2.1	0.00	0.00				
120	0.00	0.00				2.1	0.05	0.03	2.7
130			1.9	0.00	0.00				
140	0.00	0.00				1.7	0.10	0.07	2.5
150				0.00	0.00				
160						1.6	0.10	0.07	2.3
170				0.00	0.00				
180						1.5	0.10	0.07	2.1
190				0.00	0.00				
200						1.4	0.15	0.10	2.0
210				0.00	0.00				
220						1.4	0.15	0.10	1.9
230				0.00	0.00				
240						1.3	0.15	0.10	1.8

Tabla B Experimento n°1

$E_{apl}=2.25V$

t (seg)	Corrida n°1b			Corrida n° 2b			Corrida n°3b		
	Vt1(ml)	VH21(ml)	I1 (mA)	Vt2(ml)	VH22(ml)	I2(mA)	Vt3(ml)	VH23(ml)	I3(mA)
0	0.00	0.00		0.00	0.00		0.00	0.00	
10			18.0			14.5			11.1
20	0.00	0.00		0.05	0.03		0.00	0.00	
30			11.2			9.9			9.2
40	0.10	0.07		0.10	0.07		0.05	0.03	
50			9.0			8.1			8.0
60	0.10	0.07		0.10	0.07		0.10	0.07	
70			7.7			7.1			7.3
80	0.10	0.07		0.15	0.10		0.10	0.07	
90			6.8			6.4			6.7
100	0.10	0.07		0.20	0.13		0.15	0.10	
110			6.1			5.8			6.1
120	0.15	0.10		0.20	0.13		0.20	0.13	
130			5.5			5.4			5.8
140	0.15	0.10		0.25	0.17		0.25	0.17	
150			5.0			5.0			5.5
160	0.20	0.13		0.25	0.17		0.25	0.17	
170			4.6			4.7			5.2
180	0.20	0.13		0.30	0.20		0.30	0.20	
190			4.5			4.4			5.0
200	0.20	0.13		0.30	0.20		0.30	0.20	
210						4.2			4.8
220				0.30	0.20		0.35	0.23	
230						4.0			4.6
240				0.25	0.17		0.35	0.23	

Tabla C Experimento n°1

$E_{apl}=2.5V$

t (seg)	Corrida n°1c			Corrida n° 2c			Corrida n°3c		
	Vt(ml)	VH21(ml)	I1(mA)	Vt2(ml)	VH22(ml)	I2(mA)	Vt3(ml)	VH23(ml)	I3(mA)
0	0.00	0.00		0.00		30.5	0.00	0.00	67.9
10			29.5	0.05	0.03		0.05	0.03	
20	0.05	0.03				22.1			17.6
30			20.8	0.10	0.07		0.10	0.07	
40	0.10	0.07				17.7			15.6
50			17.1	0.20	0.13		0.15	0.10	
60	0.15	0.10				15.5			14.5
70			14.7	0.20	0.13		0.20	0.13	
80	0.20	0.13				14.1			13.7
90			12.7	0.25	0.17		0.25	0.17	
100	0.25	0.17				13.0			13.1
110				0.30	0.20		0.30	0.20	
120						12.3			12.7
130				0.35	0.23		0.35	0.23	
140						11.7			12.4
150				0.40	0.27		0.40	0.27	
160						11.3			12.1
170				0.40	0.27		0.45	0.30	
180						10.9			11.8
190				0.45	0.30		0.50	0.33	
200						10.6			11.6
210				0.50	0.33		0.55	0.37	
220						10.3			11.4
230				0.50	0.33		0.60	0.40	
240						10.0			11.2

Tabla D Experimento n°1

$E_{apl}=3.0V$

t (seg)	Corrida n°1d			Corrida n° 2d			Corrida n°3d		
	Vt(ml)	VH21(ml)	I1(mA)	Vt2(ml)	VH22(ml)	I2(mA)	Vt3(ml)	VH23(ml)	I3(mA)
0	0.00	0.00		0.00	0.00	88.1	0.00	0.00	88.7
10			55.1	0.10	0.07		0.10	0.07	
20	0.15	0.10				43.1			46.5
30			39.6	0.20	0.13		0.20	0.13	
40	0.20	0.13				42.1			45.7
50			35.2	0.30	0.20		0.35	0.23	
60	0.25	0.17				41.4			45.1
70			34.0	0.40	0.27		0.50	0.33	
80	0.35	0.23				40.9			44.9
90			33.1	0.50	0.33		0.60	0.40	
100	0.45	0.30				40.9			44.7
110			32.4	0.60	0.40		0.75	0.50	
120	0.50	0.33				40.9			44.8
130			32.3	0.70	0.47		0.90	0.60	
140	0.55	0.37				40.5			44.4
150			31.6	0.80	0.53		1.05	0.70	
160	0.65	0.43				40.4			44.0
170			31.2	0.95	0.63		1.20	0.80	
180	0.75	0.50				39.9			43.9
190			31.1	1.05	0.70		1.35	0.90	
200	0.80	0.53				40.2			43.6
210			30.7	1.20	0.80		1.50	1.00	
220	0.85	0.57				40.0			43.6
230			30.5	1.30	0.87		1.65	1.10	
240	0.90	0.60				39.8			43.4

Tabla E Experimento nº1

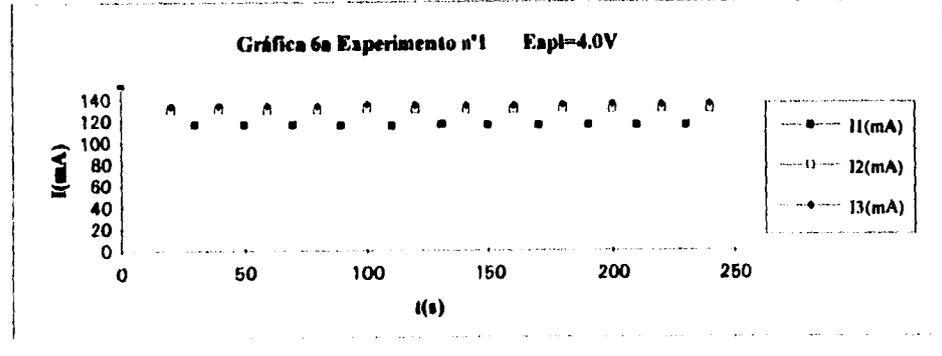
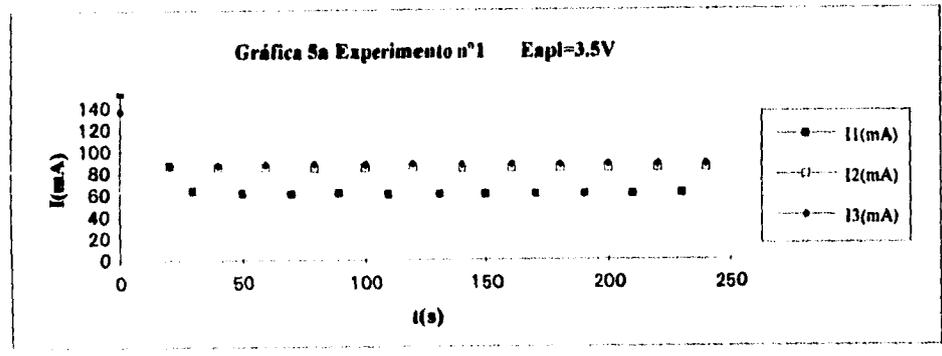
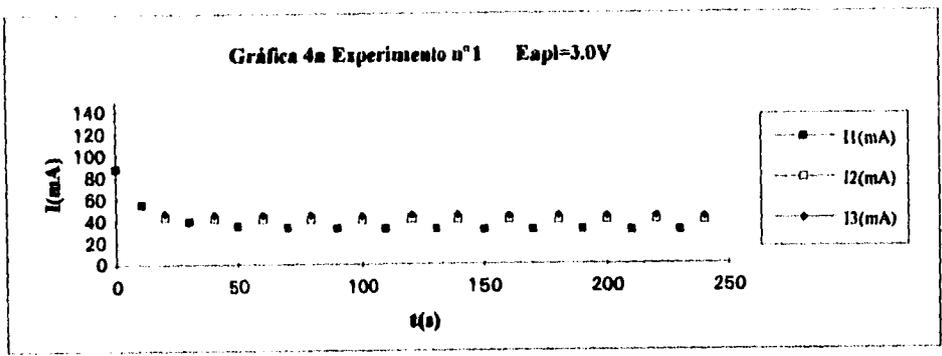
$E_{apl}=3.5V$

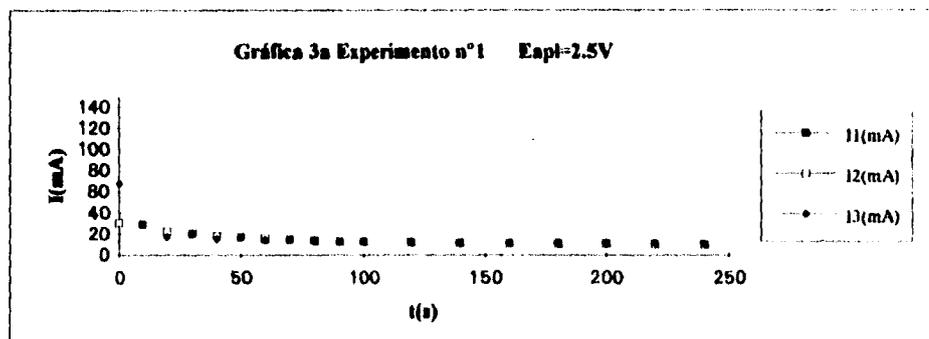
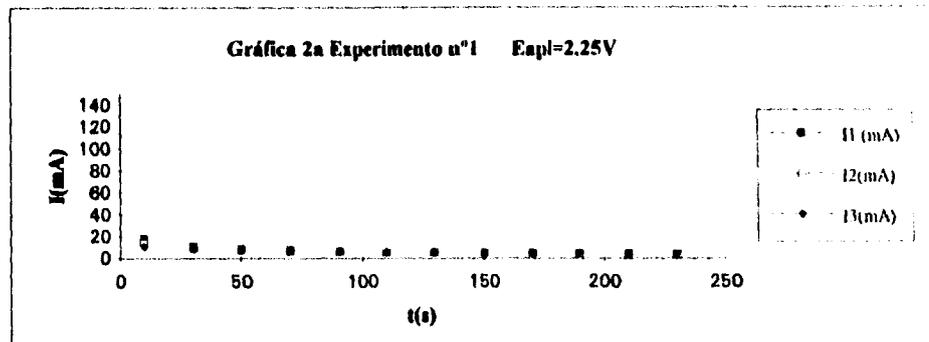
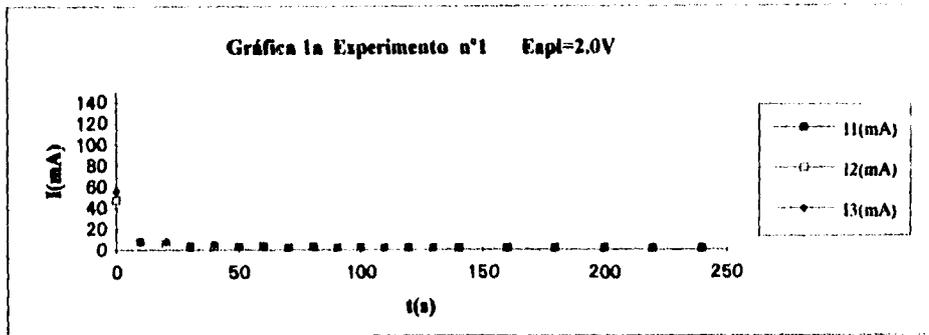
t (seg)	Corrida nº1e			Corrida nº 2e			Corrida nº3e		
	Vt(ml)	VH21(ml)	I1(mA)	Vt2(ml)	VH22(ml)	I2(mA)	Vt3(ml)	VH23(ml)	I3(mA)
0	0.00	0.00	154.0	0.00	0.00	159.0	0.00	0.00	137.0
10				0.15	0.10		0.20	0.13	
20	0.20	0.13				86.7			87.4
30			63.8	0.40	0.27		0.50	0.33	
40	0.35	0.23				85.2			87.4
50			61.7	0.65	0.43		0.75	0.50	
60	0.50	0.33				84.7			87.3
70			61.1	0.90	0.60		1.00	0.67	
80	0.60	0.40				84.1			88.2
90			61.7	1.10	0.73		1.30	0.87	
100	0.80	0.53				84.5			87.9
110			60.3	1.35	0.90		1.60	1.07	
120	0.95	0.63				84.3			87.6
130			60.6	1.65	1.10		1.90	1.27	
140	1.10	0.73				84.0			87.4
150			60.3	1.90	1.27		2.10	1.40	
160	1.20	0.80				83.7			87.6
170			60.4	2.10	1.40		2.40	1.60	
180	1.35	0.90				83.8			87.5
190			60.7	2.35	1.57		2.65	1.77	
200	1.50	1.00				83.9			87.6
210			60.8	2.60	1.73		2.95	1.97	
220	1.60	1.07				84.1			87.7
230			61.1	2.90	1.93		3.15	2.10	
240	1.80	1.20				84.1			87.7

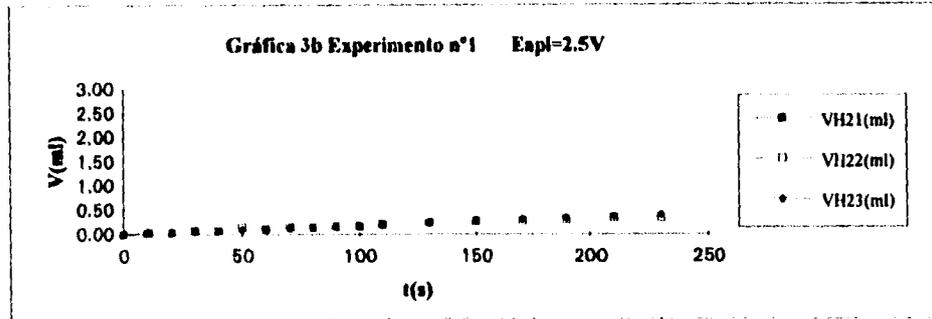
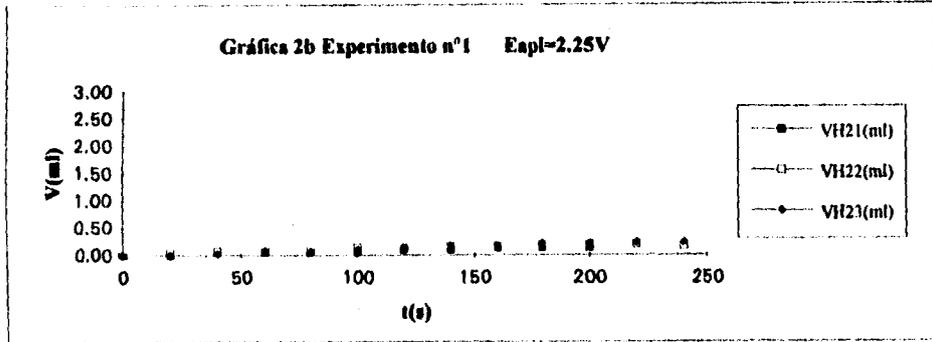
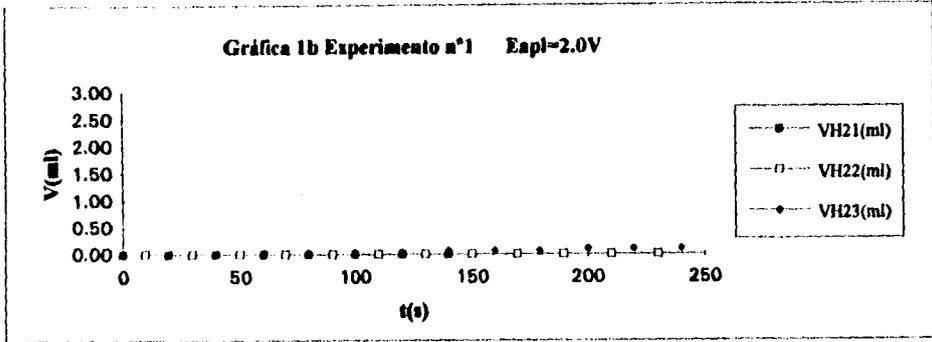
Tabla F Experimento n°1

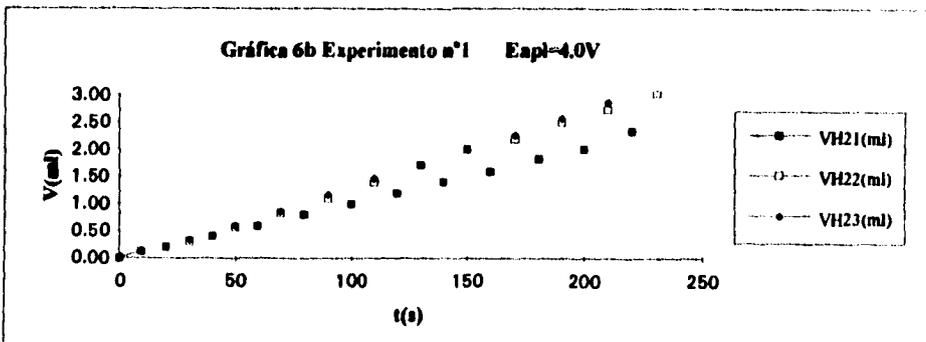
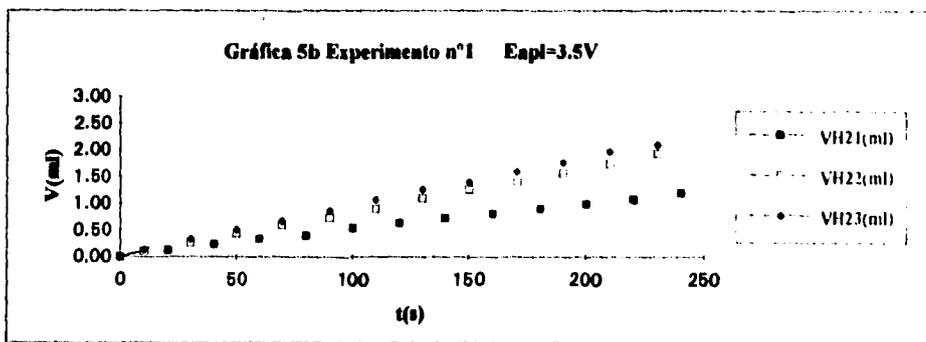
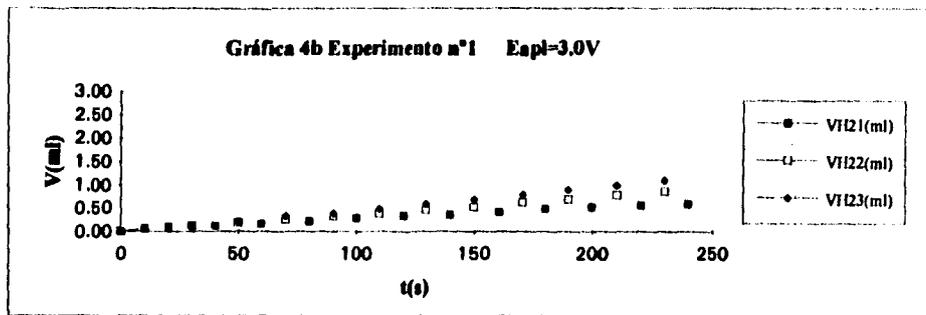
$E_{apl}=4.0V$

t (seg)	Corrida n°1f			Corrida n° 2f			Corrida n°3f		
	Vt(ml)	VH21(ml)	I1(mA)	Vt2(ml)	VH22(ml)	I2(mA)	Vt3(ml)	VH23(ml)	I3(mA)
0	0.00	0.00	153.8	0.00	0.00	166.7	0.00	0.00	155.0
10				0.20	0.13		0.20	0.13	
20	0.30	0.20				130.5			133.8
30			117.3	0.45	0.30		0.50	0.33	
40	0.60	0.40				130.5			134.3
50			116.8	0.85	0.57		0.90	0.60	
60	0.90	0.60				129.5			134.0
70			117.0	1.25	0.83		1.30	0.87	
80	1.20	0.80				130.2			134.1
90			116.1	1.65	1.10		1.75	1.17	
100	1.50	1.00				131.0			135.1
110			116.1	2.10	1.40		2.20	1.47	
120	1.80	1.20				129.9			134.7
130			116.8	2.60	1.73		2.60	1.73	
140	2.10	1.40				130.4			134.5
150			116.1	3.00	2.00		3.00	2.00	
160	2.40	1.60				130.4			133.9
170			115.9	3.30	2.20		3.40	2.27	
180	2.75	1.83				130.8			134.8
190			116.0	3.75	2.50		3.85	2.57	
200	3.00	2.00				130.4			135.1
210			115.9	4.10	2.73		4.30	2.87	
220	3.50	2.33				130.9			134.2
230			115.9	4.55	3.03		4.70	3.13	
240						130.5			135.4









ANEXO B

Questionario

- 1.-¿Qué es la densidad de corriente?
- 2.-¿Cómo se expresa la rapidez de reacción, en función de la densidad de corriente?
- 3.-¿Porqué se utiliza la densidad de corriente y no la intensidad de corriente en esta expresión?
- 4.-¿Qué enuncian las leyes de Faraday para la electrólisis?
- 5.-¿De qué consta una celda electroquímica?
- 6.-Enuncie los fenómenos por los que pasa un catión en el seno de una solución, para llegar al cátodo y reducirse.
- 7.-Explique el modelo de la doble capa propuesto por Bockris Davanathan y Muller. Haga un esquema.
- 8.-¿Qué es el sobrepotencial?
- 9.-¿Qué sucede cuando en una celda electrolítica se llega al equilibrio?
- 10.-¿A qué se le llama sobrepotencial?
- 11.-Escriba la ecuación de Butler-Volmer.
- 12.-¿Qué es la representación de Tafel?
- 13.-Escriba las expresiones de Tafel para los procesos anódico y catódico.
- 14.-¿Qué variables afectan los procesos electroquímicos?
- 15.-¿Porqué se utilizan tres electrodos y no dos en los experimentos de Potenciometría?
- 16.-¿A qué se le llama "Caida Ohmica"?
- 17.-¿Porqué se recomienda utilizar un puente salino entre el electrodo de referencia y la celda?
- 18.-¿Para qué sirve el capilar de Luggin?
- 19.-¿A qué se le llama paso lento o paso determinante de una reacción?
- 20.-Proponga cuatro experimentos definiendo las variables que se mantendrán constantes, las variables manipuladas y las variables medidas. Justifique su selección.

BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía

Allen J. Bard
Larry R Faulker
ELECTROCHEMICAL METHODS,
FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS
Wiley 1980

José M. Costa
FUNDAMENTOS DE ELECTRÓDICA.
CINÉTICA QUÍMICA Y SUS APLICACIONES
Alhambra 1981

J. O'M Bockris
N. Bonciocat
F. Gutmann
AN INTRODUCTION TO ELECTROCHEMICAL SCIENCE
Wykeham Publications, London 1974

B. Mehta (Electric Power Research Institute. Palo Alto CA)
ON-SITE PRODUCTION OF ELECTROLITIC HYDROGEN
FOR GENERATOR COOLING
IECEC '82 17th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference
Volume 3 Pages 1147-1149.

T.N. Veziroglu, H.J. Plass, Jr, and F. Babir
(Clean Energy Research Institute, University of Miami, Coral Gables, Florida)
COMPARISON OF HYDRDOGEN WITH COAL AND SYNTHETIC FOSSIL FUELS
Electrochemistry in Transition, Pages 325-338.
Edited by Oliver J. Murphy et al. Plenum Press,
New York, 1992.