

00571

CINETICA Y SOBREPOTENCIAL DE LA ELECTRODEPOSITACION
DE ZINC EN SOLUCIONES CONTENIENDO
IONES ALCALINOTERREOS

Guadalupe Alonso Viveros

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química
1982

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

R E S U M E N

En este trabajo se estudió la electrodeposición de zinc a partir de soluciones acuosas de sulfato de zinc puro y de soluciones conteniendo además de la sal anterior, iones calcio, magnesio y berilio con el objeto de esclarecer su influencia en la cinética del proceso.

La investigación se realizó utilizando como cátodo un electrodo de disco rotatorio y se aplicó a los datos el método termocinético de Gorbachev.

Los resultados indican que el proceso está controlado por un sobrepotencial de transferencia de carga cuando la solución electrolítica es pura y por un sobrepotencial de cristalización en presencia de iones magnesio y calcio. El análisis de las curvas equipotenciales permite suponer que las impurezas anteriores son adsorbidas sobre el cátodo debilitando el enlace entre éste y el hidrógeno lo cual facilita de una manera indirecta la descarga de los iones zinc.

El depósito obtenido en presencia de iones berilio resultó sumamente compacto y fuertemente adherido al cátodo, lo que puede ser el resultado de un depósito de este elemento a nivel de monocapa anterior al del zinc.

CONTENIDO

TITULO	1
RESUMEN	11
AGRADECIMIENTOS	111
LISTA DE FIGURAS	v
INTRODUCCION Y ANTECEDENTES	1
PARTE EXPERIMENTAL	5
Equipo y Material	5
Procedimiento	10
RESULTADOS	12
Parte I. Sulfato de Zinc Puro	12
Parte II. Influencia de los Iones Berilio, Magnesio y Calcio	15
DISCUSION	26
Parte I. Sulfato de Zinc Puro	26
Parte II. Influencia de los Iones Magnesio y Calcio	26
Influencia de los Iones Berilio	33
CONCLUSIONES	39
REFERENCIAS	40
APENDICE	
Método de Gorbachev	42

LISTA DE FIGURAS

Fig.		Pag.
1	Diagrama de un Potenciostato con Montaje Galvanostático	5
2	Electrodo de Disco Rotatorio	6
3	Electrodo de Disco Rotatorio con su Unidad de Control de Velocidad	7
4	Celda Electrolítica	9
5	Posición del Capilar de Luggin	9
6	Equipo Completo	10
7	Influencia de la Temperatura sobre las Curvas de Polarización Catódica en Solución 1 M de Sulfato de Zinc	13
8	Dependencia del Log i con 1/T en una Solución 1 M de Sulfato de Zinc a Potenciales de Polarización Constantes	14
9	Influencia de la Temperatura sobre las Curvas de Polarización Catódica en Solución 1 M de Sulfato de Zinc Conteniendo 0.099 g/l de Be (0.011 M)	16
10	Influencia de la Temperatura sobre las Curvas de Polarización Catódica en Solución: 1 M de Sulfato de Zinc Conteniendo 0.267 g/l de Mg (0.011 M)	17
11	Influencia de la Temperatura sobre las Curvas de Polarización Catódica en Solución 1 M de Sulfato de Zinc Conteniendo 0.44 g/l de Ca (0.011 M)	18
12	Influencia de los Iones de la Familia de los Metales Alcalinotérreos en la Electrodepositación de Zinc a 20°C	19
13	Influencia de los Iones de la Familia de los Metales Alcalinotérreos en la Electrodepositación del Zinc a 30°C	20
14	Influencia de los Iones de la Familia de los Metales Alcalinotérreos en la Electrodepositación de Zinc a 40°C	21

Fig.		Pag.
15	Influencia de los Iones de la Familia de los Metales Alcalinotérreos en la electrodepositación de zinc a 50°C	22
16	Dependencia del Log i con 1/T a Potenciales Constantes, en una Solución Conteniendo 0.267 g/l de Mg	24
17	Dependencia del Log i con 1/T a Potenciales Constantes, en una Solución Conteniendo 0.44 g/l de Ca	25

INTRODUCCION Y ANTECEDENTES

Durante los últimos cincuenta años la recuperación electrolítica del zinc, con ánodos insolubles, ha adquirido gran importancia ya que es un proceso más sencillo que el electrotérmico; permite la explotación de minerales complejos y de baja ley cuyo tratamiento sería particularmente difícil y satisface las demandas del mercado, el que día a día exige este metal con un mayor grado de pureza. Actualmente, cerca del 70% de la producción mundial se obtiene por el método electrolítico (1).

La presencia de impurezas en la solución electrolítica es uno de los problemas más importantes en esta industria, ya que el éxito en la electrorrecuperación del metal depende en gran parte de la composición de la solución que alimenta las celdas. Así, al emplear electrolitos puros la eficiencia es favorable, disminuyendo apreciablemente al utilizar soluciones impuras. Por esta razón se han realizado numerosos estudios encaminados a determinar la influencia de las impurezas presentes y así llevar un control de las mismas.

Dentro de las impurezas de una solución neutra utilizada en la carga de las celdas de trabajo es común encontrar cationes, los cuáles pueden clasificarse de acuerdo al valor de su potencial de depositación. Los cationes del níquel, cobalto, fierro, cobre, cadmio, plomo y antimonio pertenecen a un grupo con potenciales más electropositivos que el del zinc. Los cationes de los metales alcalinos, del magnesio, aluminio y manganeso pertenecen a un grupo con potenciales más electronegativos.

Los electrolitos comerciales siempre contienen aditivos en la forma de sales de metales más electronegativos que el zinc (sodio, magnesio, calcio, aluminio y manganeso) sin embargo, los resultados de las investigaciones realizadas a la fecha sobre su efecto, llevan a conclusiones discordantes. Weimer et al. (2) y Wever (3) consideran que los iones de estos metales no influyen en la electrólisis del zinc, en tanto que Izgarishev y Maiorova (4) consideran que reducen la polarización del cátodo de zinc, indicando que este fenómeno se debe a la formación de iones complejos. Pecherskaya y Stender (5) encuentran que la adición de sales de metales alcalinos y alcalinotérreos causan un incremento notable en la resistencia específica de la solución y que los iones metálicos se acumulan en las cercanías del cátodo sin depositarse, bloqueando el acceso de los iones zinc al mismo y reduciendo por lo tanto, la eficiencia de la corriente. Iofa et al. (6) al estudiar el sobrepotencial del hidrógeno encontraron que la adición de sales neutras a soluciones ácidas de zinc diluidas, trae como resultado un aumento en dicho sobrepotencial. Turomshina y Stender (7) observaron que los iones sodio, calcio, magnesio y manganeso, se depositan conjuntamente con el zinc, formando compuestos intermetálicos los que funcionan como ánodos en cortocircuito sobre la superficie del cátodo.

En trabajos posteriores, Saloma y Holtan (8), estudiaron el efecto de los iones sodio, calcio y magnesio, encontrando que su adición al baño electrolítico produce un efecto depolarizante y sugiriendo que su influencia es de carácter adsorptivo, inhibiendo el despen-

dimiento de hidrógeno.

Para demostrar esta hipótesis se consideró necesario realizar un estudio sistemático sobre la influencia de los iones de las familias de los metales alcalinos y alcalinotérreos en este proceso, teniendo en mente la utilidad que este estudio puede proporcionar para explicar la cinética del proceso que nuestro país utiliza, siendo la producción anual aproximadamente de 238,231 toneladas métricas de zinc (9).

El estudio sobre la influencia de los metales alcalinos fué realizado por Avila y Vázquez (10). El presente trabajo corresponde a la influencia de los metales alcalinotérreos: berilio, magnesio y calcio.

Debido a lo complejo del problema, es recomendable estudiar el proceso de electrodepositación bajo condiciones conocidas y controladas de transporte de masa, por lo cuál, al igual que Saloma y Holtan y Avila y Vázquez se utilizó como cátodo un electrodo de disco rotatorio (11).

Asimismo, para determinar la etapa limitante de la velocidad del proceso catódico y para elucidar el tipo de polarización, se utilizó el método de Gorbachev (12). En este método la naturaleza de la polarización puede conocerse estudiando la variación de la densidad de corriente con la temperatura a potenciales de polarización constantes. Si la polarización es por cristalización la relación entre el logaritmo de la densidad de corriente y el recíproco de la temperatura es no lineal y lineal si se trata de una polarización por concentración o por transferencia de carga.

En este último caso, un primer criterio para distinguir el sobre potencial de concentración del de transferencia de carga lo proporciona el valor de la energía de activación que puede conocerse mediante la pendiente de las líneas respectivas. Normalmente el valor de la energía de activación por concentración es menor que el de transferencia de carga.

En el Apéndice se ofrece una descripción detallada de este método.

Al analizar los resultados, se encuentra que los iones de los metales calcio y magnesio ejercen un efecto depolarizador característico de cada especie, siendo su intensidad prácticamente igual a las temperaturas estudiadas. Por el contrario, el ión berilio incrementa la polarización del cátodo y modifica las características del depósito, el que, de esponjoso y fácilmente eliminable, se transforma en compacto y sumamente difícil de eliminar.

Un estudio por espectroscopía Auger del depósito, muestra trazas de berilio; este hecho y el cambio en las propiedades del mismo, hacen suponer la electrodeposición de berilio a un potencial más positivo que el de reducción normal (13).

PARTE EXPERIMENTAL

Las curvas de polarización se determinaron utilizando el método galvanostático ya que, para el tipo de interfase en estudio, es el método que permite obtener el estado estacionario en un tiempo razonable (14). Los potenciales de polarización se midieron con respecto a un electrodo saturado de calomel.

EQUIPO Y MATERIAL UTILIZADOS

Las determinaciones corriente-potencial se realizaron con un potencióstato-galvanostato PAR modelo 173 y un voltímetro digital Fluke.

A continuación se muestra el diagrama de un potencióstato con montaje galvanostático:

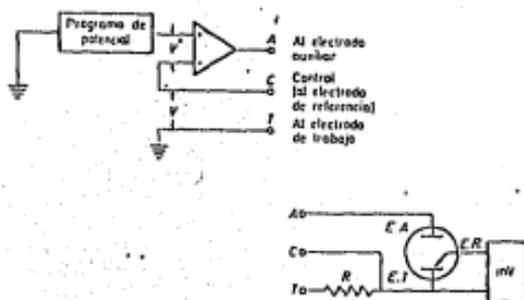


Fig. 1 Diagrama de un potencióstato con montaje galvanostático (15).

Los tres electrodos de la celda correspondiente fueron los siguientes:

Electrodo de trabajo.- Se utilizó un electrodo de disco rotatorio de aluminio, con un centro activo metálico de 0.54 cm. de diámetro, unido a una barra de latón y empotrado en una cubierta aislante de PVC, como se muestra en la figura siguiente:

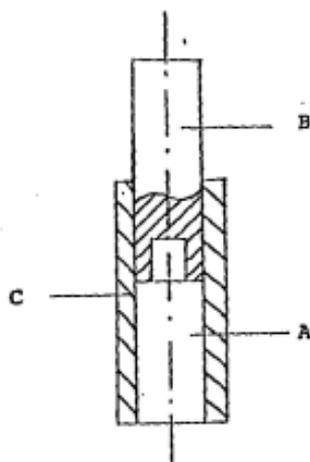


Fig. 2 Electrodo de disco rotatorio: A, aluminio; B, bronce; C, PVC.

El electrodo se maquinó adecuadamente para obtener un eje de rotación correcto. Su velocidad de rotación se mantuvo en 750 rpm medida con un estroboscopio y controlándola mediante un motor conectado a una unidad de control de velocidad. La conexión de este electrodo al circuito galvanostático se realizó a través de un depósito de mercurio, colocado en la parte superior del aparato y en donde coinciden la terminal del alambre conductor y una aguja unida al eje giratorio del electrodo (Fig. 3).

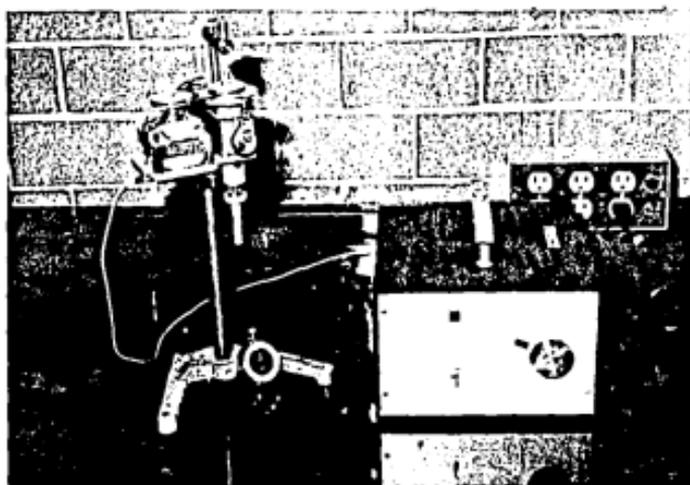


Fig. 3 Electrodo de disco rotatorio con su unidad de control de velocidad.

Tanto el electrodo de disco rotatorio como la unidad de control de velocidad fueron contruidos en el Centro de Instrumentos de la U N A M.

Para obtener resultados reproducibles se procuró que la superficie del cátodo siempre tuviera las mismas características, puliéndose antes de cada determinación con papel de carburo de silicio grado 600 de Fandeli, utilizando agua como lubricante y enjuagándolo primero con agua de la llave a presión para eliminar cualquier resto de abrasivo y posteriormente con agua destilada.

Electrodo auxiliar.- El electrodo auxiliar consistió en una placa de platino de forma circular con un diámetro de 2.6 cm. y empotrada en una pieza de acrílico. Se colocó paralelamente al electrodo

de trabajo en el fondo de la celda electrolítica.

Electrodo de referencia.- Se utilizó un electrodo saturado de calomel sumergido en una solución saturada de cloruro de potasio grado analítico, contenida dentro de un recipiente de doble pared de tamaño y forma similares a la celda electrolítica, a través del cuál circuló el agua de un termostato de precisión Haake modelo 22, con el objeto de mantener la misma temperatura que el electrolito bajo estudio (Fig. 4). El contacto con este electrolito se obtuvo a través de un puente salino lleno con la solución problema, uniendo su terminal a un capilar de Luggin cuya punta se colocó en el mismo plano que la superficie metálica del electrodo de disco rotatorio y lo más cercano posible al mismo con el objeto de minimizar la caída óhmica (16) (Fig. 5).

Celda electrolítica.- La celda de electrólisis consistió en un cilindro de vidrio de doble pared, de 8.5 cm. de diámetro y 9.5 cm. de profundidad, a través del cuál circuló agua de un termostato de precisión para mantener constante la temperatura de la solución contenida. Se tapó con una placa de acrílico provista de orificios que permitieron la entrada de las conexiones de los electrodos de trabajo y auxiliar así como la unión del electrodo de trabajo (Fig. 4). El volumen de solución empleado fué de 250 ml. La geometría y las dimensiones de la celda y del cátodo se ajustaron a los requerimientos hidrodinámicos de la teoría de Levich (17). Asimismo el volumen de electrolito y la pequeña superficie del cátodo aseguraron la composición constante de la solución durante el proceso electrolítico.

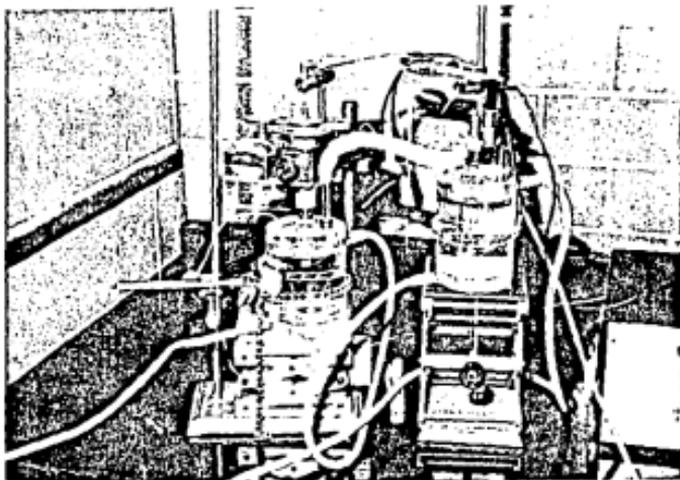


Fig. 4 Celda Electrolítica.

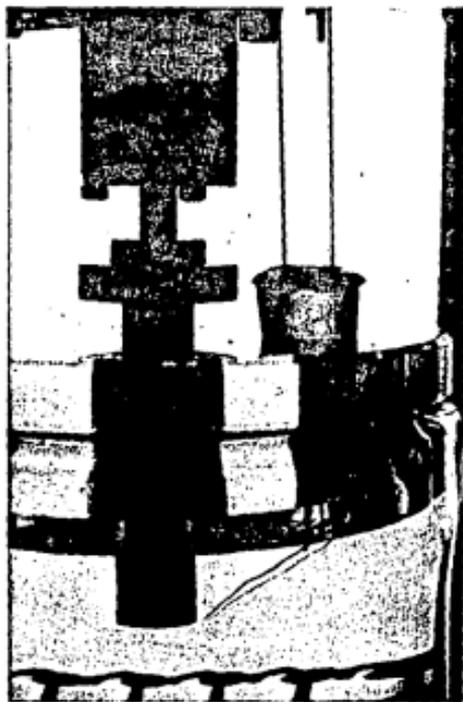


Fig. 5 Posición del Capilar de Luggin.

En la Fig. 6 se muestra el equipo completo.

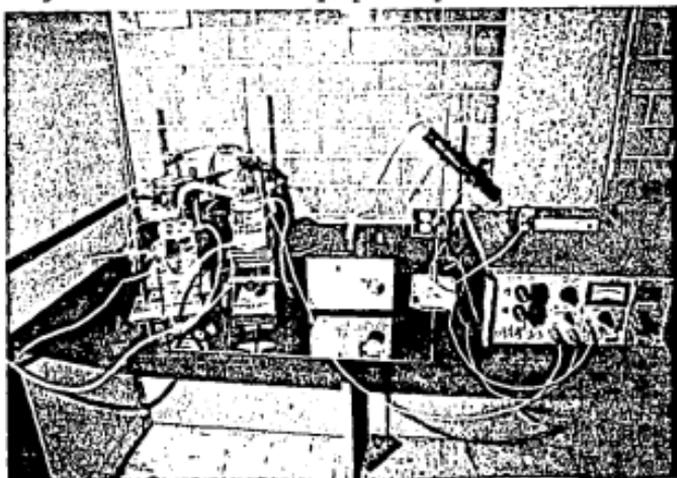


Fig. 6 Equipo Completo.

Soluciones.- Se utilizó sulfato de zinc ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) grado analítico. La concentración de la solución acuosa de este electrolito fué 1.0 M en todas las determinaciones.

Las impurezas metálicas se añadieron como sulfatos grado analítico en una concentración 0.011 M; concentración que corresponde a la solubilidad máxima del sulfato de calcio.

Debido a que al efectuar las pruebas preliminares con la solución de electrolito puro se encontraron partículas oscuras in solubles, se optó como rutina, filtrar todas las soluciones. Cada solución se estudió a cuatro temperaturas: 20, 30, 40 y 50°C.

PROCEDIMIENTO

Para cerciorarse de que la solución electrolítica tuviera la tem

peratura deseada, se colocó en la celda respectiva treinta minutos antes de llevar a cabo la determinación, circulando el agua del termostato desde un principio. Una vez alcanzada la temperatura de trabajo, con una exactitud de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$, se introdujo el electrodo de trabajo ajustando su velocidad de rotación a 750 rpm y dejando transcurrir cinco minutos más para tener la certeza de haber eliminado cualquier gradiente de temperatura. Asimismo, la parte exterior del puente salino se forró con asbesto.

Las determinaciones se realizaron pasando a través de la celda las siguientes densidades de corriente: 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 8.0, 10.0, 12.0, 20.0, 30.0, 40.0, 50.0 y 60.0 mA/cm² en el orden indicado. El potencial de respuesta de la celda se leyó a los 30, 60 y 120 segundos después de aplicada la densidad de corriente. Se encontró que el estado estacionario se alcanza al cabo de 120 segundos.

Para asegurarse de la reproducibilidad de los resultados, cada curva de polarización se determinó puliendo previamente el electrodo y repitiendo la determinación dos veces con excelente concordancia de los datos obtenidos.

RESULTADOS

Este trabajo consta de dos partes, en la primera, se estudia la naturaleza de la depositación catódica del zinc utilizando como electrolito una solución pura del sulfato de este metal. En la segunda se estudia el efecto de las impurezas metálicas sobre este proceso.

PARTE I.- SULFATO DE ZINC PURO

Se estudió la influencia de la temperatura en la velocidad de depositación del zinc a partir de una solución acuosa de sulfato de zinc puro con una concentración 1.0 M.

El potencial de polarización se midió aplicando a la solución electrolítica densidades de corriente de 0.5 a 60 mA/cm².

Las determinaciones se realizaron a 20, 30, 40 y 50°C.

En la Figura 7 se presentan las curvas de polarización; éstas muestran que la polarización catódica varía con la densidad de corriente y con la temperatura. El potencial de polarización aumenta al incrementar la densidad de corriente y es desplazado hacia valores más positivos al aumentar la temperatura.

Para determinar el tipo de polarización se construyeron gráficas de la densidad de corriente vs el recíproco de la temperatura absoluta a diferentes potenciales de polarización (método de Gorbachev).

En las gráficas equipotenciales (Fig. 8) se observa que dentro del ámbito de temperatura investigado, la relación del logaritmo de la densidad de corriente con el recíproco de la temperatura es lineal para la solución estudiada.

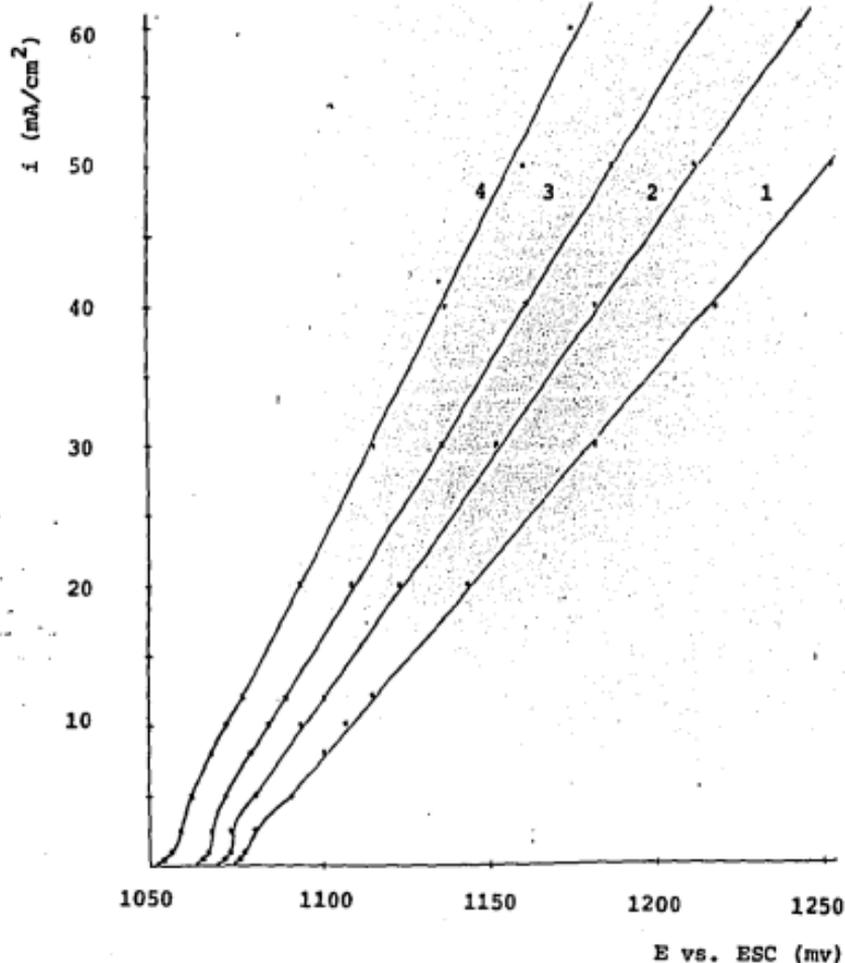


Fig. 7 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LAS CURVAS DE POLARIZACION CATODICA EN SOLUCION 1 M DE SULFATO DE ZINC; TEMPERATURA (°C): 1) 20; 2) 30; 3) 40; 4) 50.

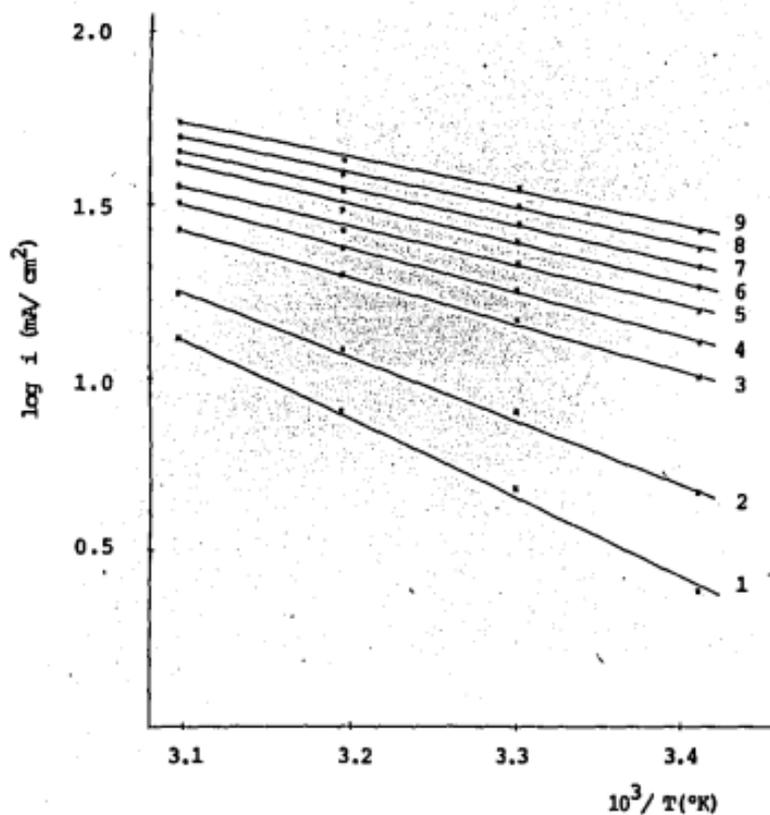


Fig. 8 DEPENDENCIA DEL LOG i CON $1/T$ EN UNA SOLUCION 1 M DE SULFATO DE ZINC A POTENCIALES DE POLARIZACION CONSTANTES (mV): 1) 1080; 2) 1090; 3) 1110; 4) 1120; 5) 1130; 6) 1140; 7) 1150; 8) 1160; 9) 1170.

PARTE II.- INFLUENCIA DE LOS IONES BERILIO, MAGNESIO Y CALCIO

Al igual que en la primera parte, se estudió el efecto de la temperatura sobre la electrodeposición del zinc, partiendo de soluciones de sulfato de zinc 1.0 M a las cuales se añadieron por separado las impurezas en forma de sulfatos y con una concentración 0.011 M.

Las densidades de corriente aplicadas y las temperaturas a las que se realizaron las determinaciones fueron las mismas de la Parte I. Asimismo se utilizó el Método de Gorbachev para obtener información sobre el tipo de polarización durante el proceso electrodiódico.

Las Figuras nos. 9, 10 y 11 muestran las curvas de polarización para las soluciones de electrolito conteniendo berilio, magnesio y calcio respectivamente. Se observa que en los dos últimos casos al igual que para el electrolito puro, la polarización aumenta al aumentar la densidad de corriente y se desplaza a valores más positivos a medida que aumenta la temperatura. En la solución que contiene berilio el comportamiento es similar al anterior, excepto a 30 y a 40°C donde a densidades de corriente menores de 5 mA/cm² la polarización disminuye con un aumento en la densidad de corriente. En las Figuras 12 a 15 se comparan estas curvas con las obtenidas para el electrolito puro. En presencia de los iones calcio y magnesio los potenciales de polarización se desplazan a valores más positivos. Se observa que el efecto depolarizante es mayor en presencia de iones calcio y que su intensidad es prácticamente la misma a las cuatro temperaturas estudiadas. Cuando la solución electrolítica contiene iones berilio sucede lo contrario, los

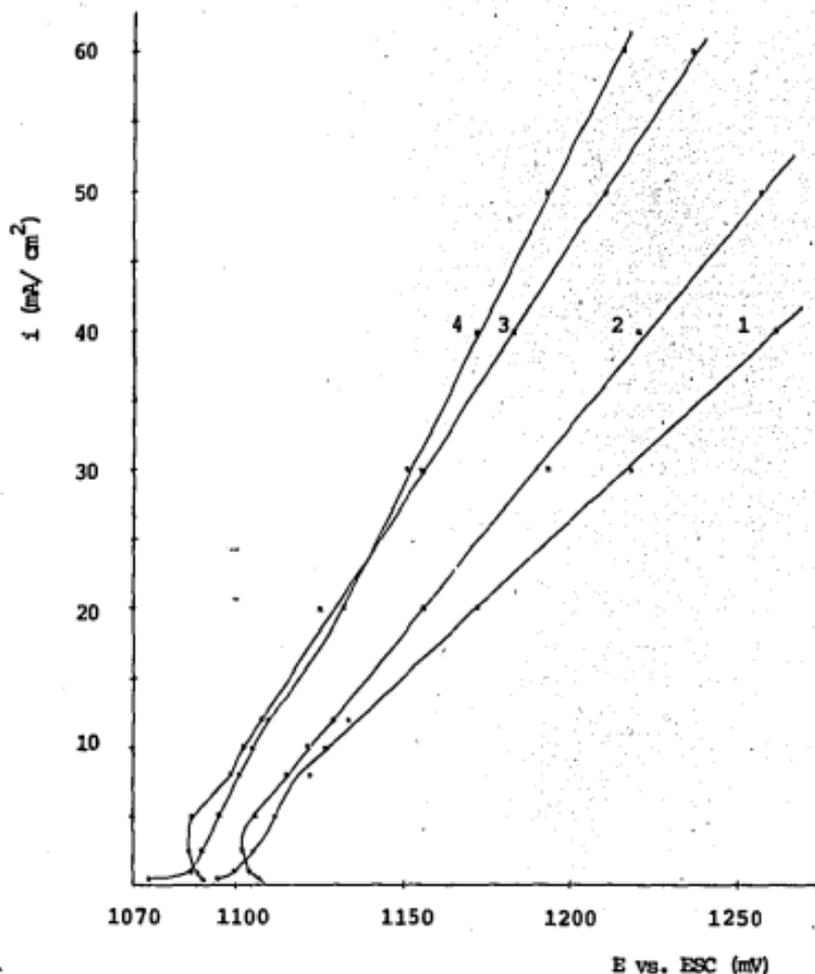


Fig. 9 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LAS CURVAS DE POLARIZACION CATODICA EN SOLUCION 1 M DE SULFATO DE ZINC CONTENIENDO 0.099 g/l DE Be (0.011 M) ; TEMPERATURA (°C): 1) 20; 2) 30; 3) 40; 4) 50.

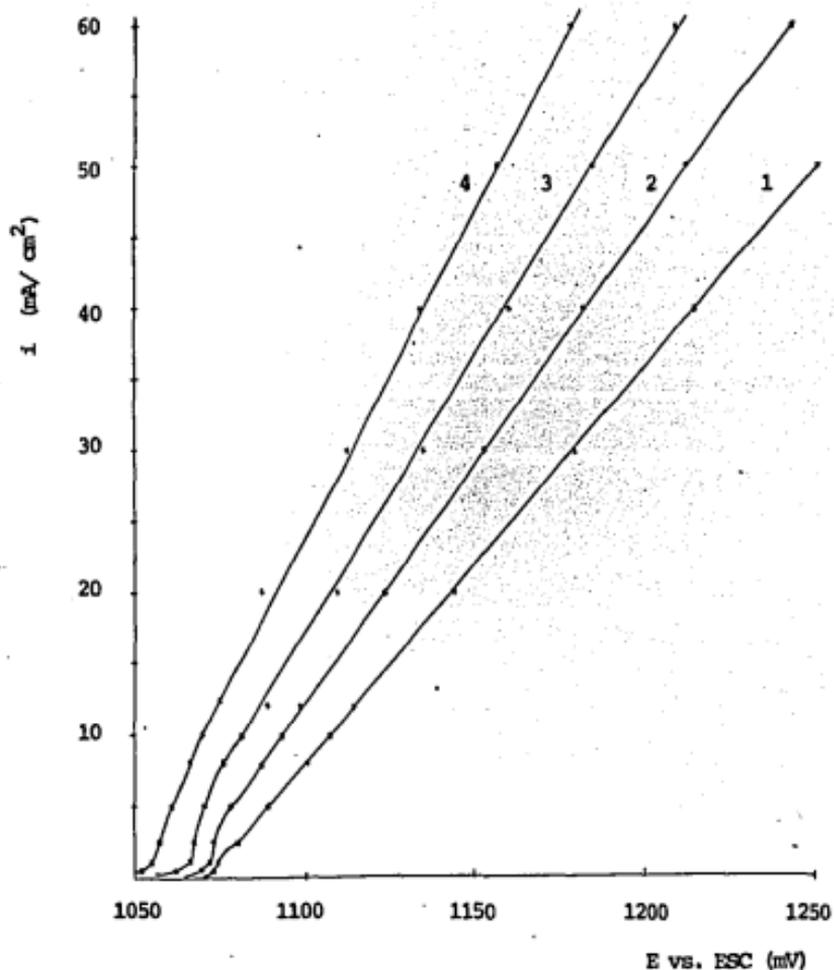


Fig. 10 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LAS CURVAS DE POLARIZACION CATODICA EN SOLUCION 1 M DE SULFATO DE ZINC CONTENIENDO 0.267 g/l DE Mg (0.011 M); TEMPERATURA (°C): 1) 20; 2) 30; 3) 40; 4) 50.

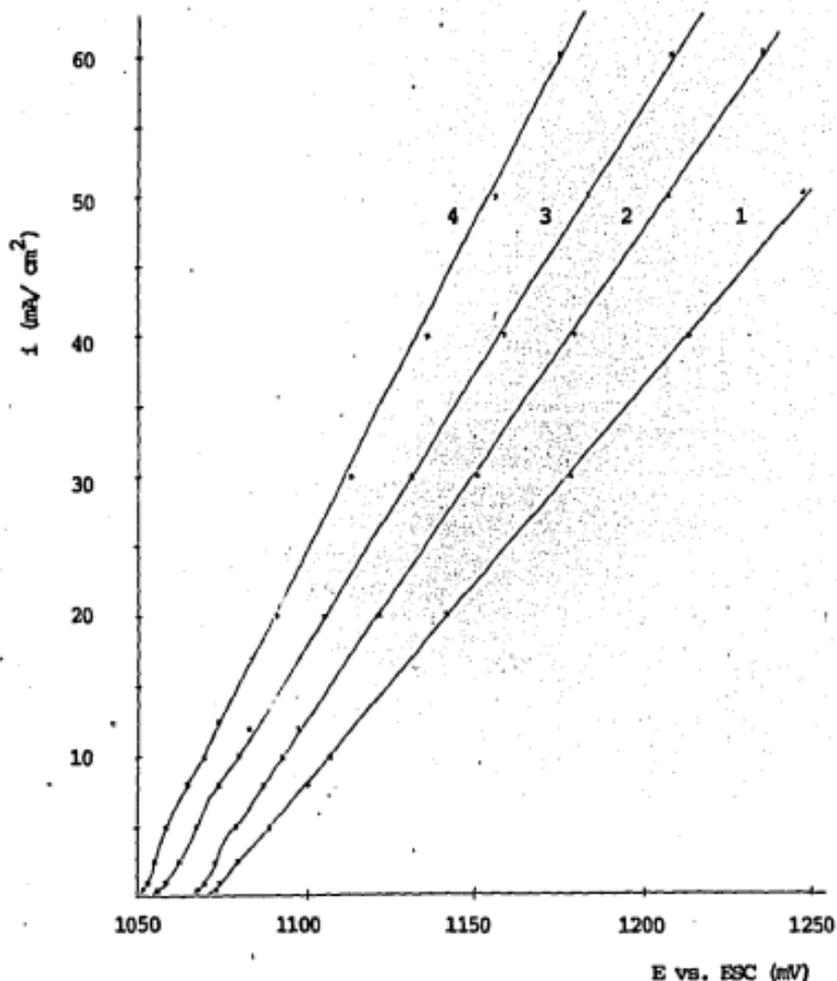


Fig. 11 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LAS CURVAS DE POLARIZACION CATORICA EN SOLUCION 1 M CONTIENIENDO 0.44 g/l DE Ca (0.011 M); TEMPERATURA (°C): 1) 20; 2) 30; 3) 40; 4) 50.

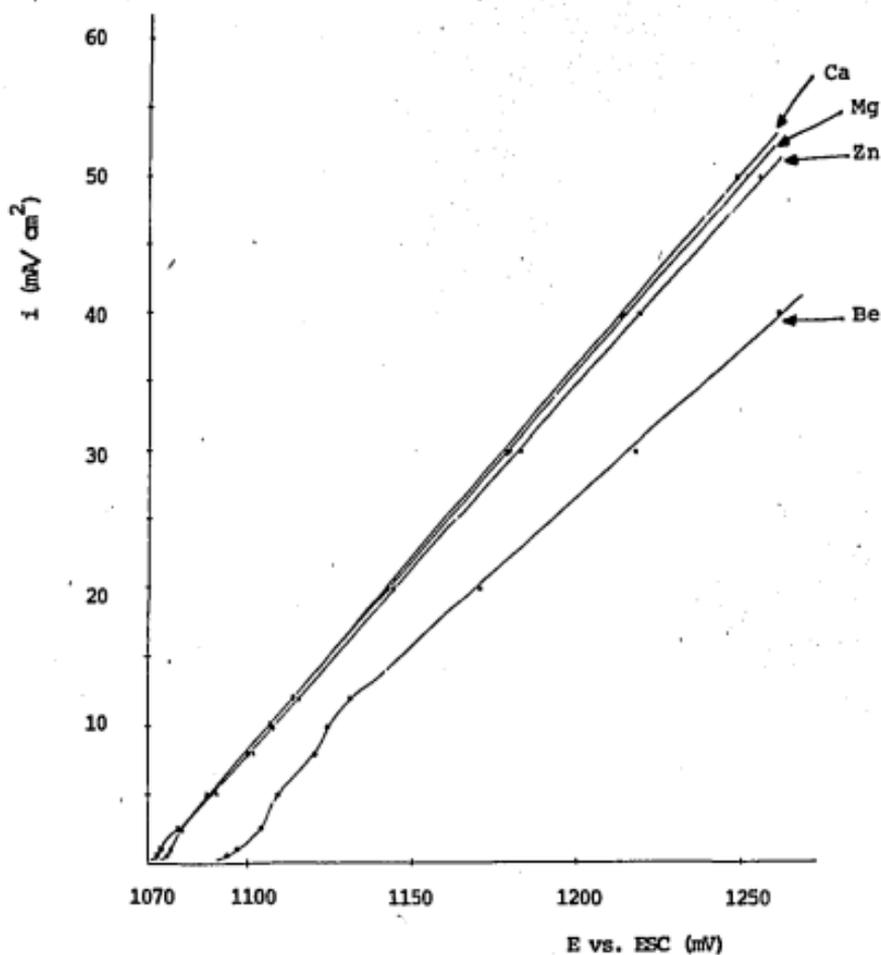


Fig. 12 INFLUENCIA DE LOS IONES DE LA FAMILIA DE LOS METALES ALCALINOTERREOS EN LA ELECTRODEPOSITACION DE ZINC A 20°C. ESPECIES IONICAS: x) Zn; •) Mg; Δ) Ca; ◊) Be.

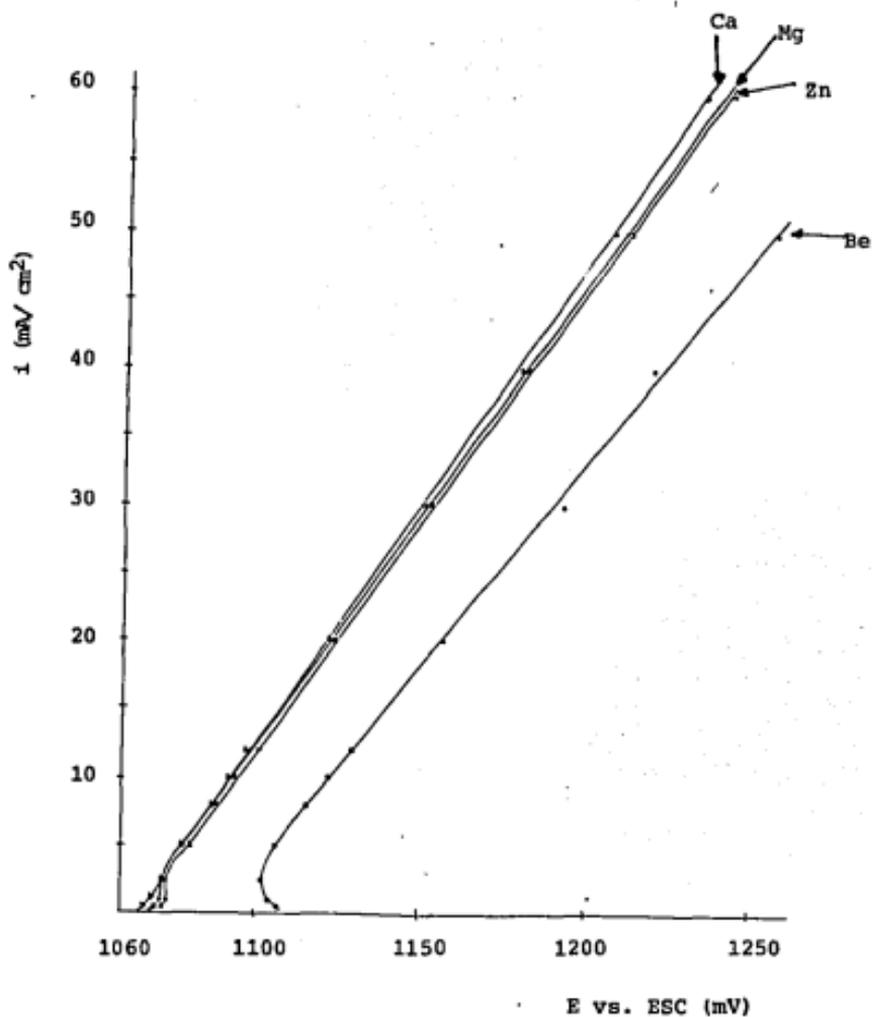


Fig. 13 INFLUENCIA DE LOS IONES DE LA FAMILIA DE LOS METALES ALCALINOTERREOS EN LA ELECTRODEPOSITACION DE ZINC A 30°C. ESPECIES IONICAS: x) Zn; •) Mg; Δ) Ca; ◊) Be.

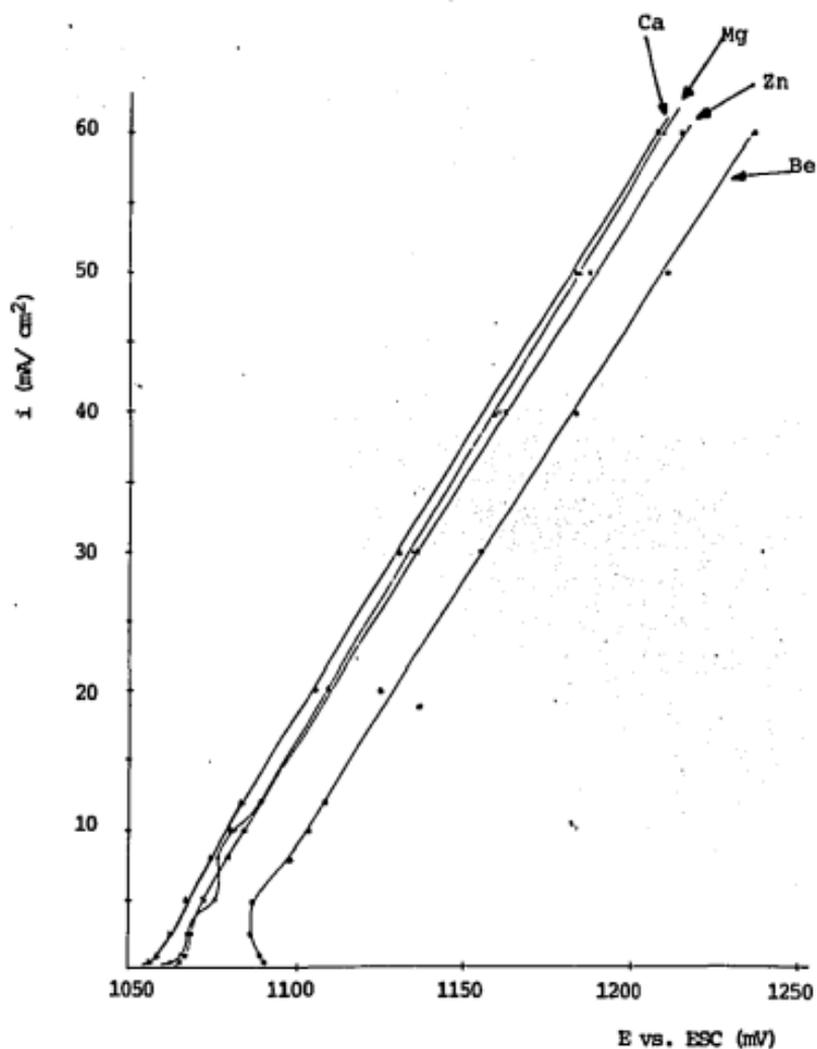


Fig. 14 INFLUENCIA DE LOS IONES DE LA FAMILIA DE LOS METALES ALCALINOTERREOS EN LA ELECTRODEPOSITACION DE ZINC A 40°C. ESPECIES IONICAS: x) Zn, ●) Mg; ▲) Ca; °) Be.

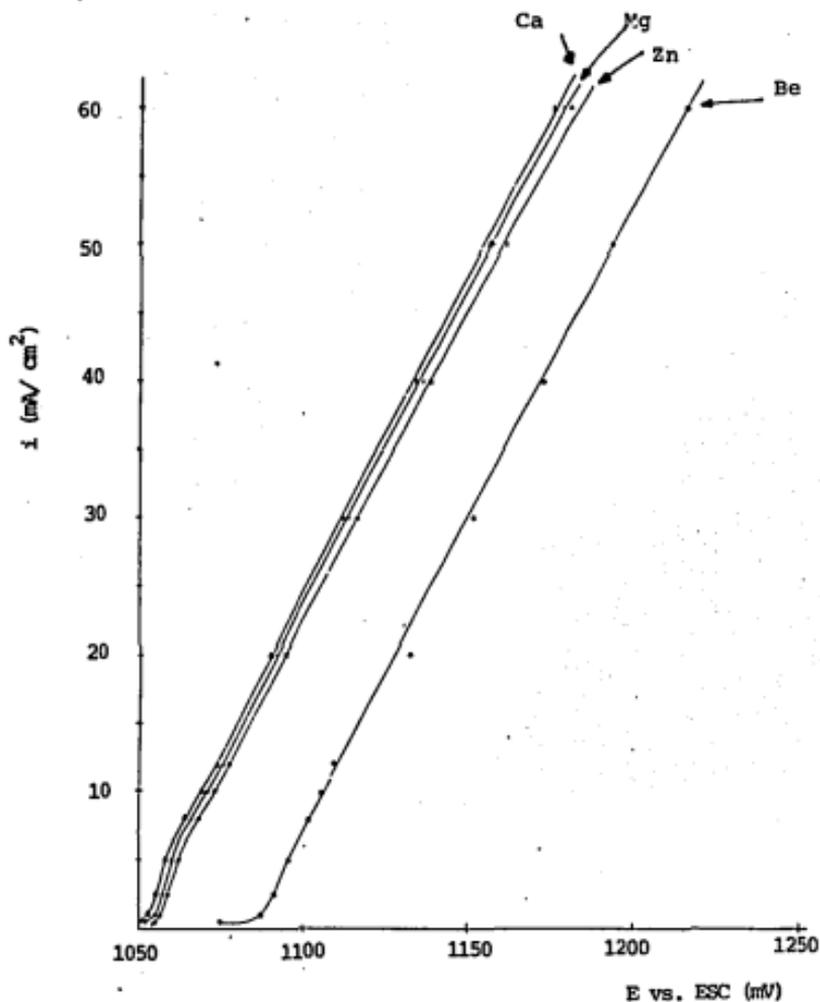


Fig. 15 INFLUENCIA DE LOS IONES DE LA FAMILIA DE LOS METALES ALCALINOTERRROS EN LA ELECTRODEPOSITACION DE ZINC A 50°C. ESPECIES IONICAS: *) Zn; *) Mg; A) Ca; °) Be.

potenciales de polarización son desplazados en forma notoria a valores más negativos.

Las gráficas equipotenciales para el magnesio y el calcio (Figuras 16 y 17) son no lineales a potenciales de polarización bajos y lineales a medida que este potencial aumenta su valor. Para el berilio, se hicieron los cálculos respectivos, los cuáles no permitieron obtener ninguna conclusión.

El depósito metálico producido en presencia de iones calcio y magnesio es similar al obtenido con el electrolito puro: esponjoso y fácil de eliminar en tanto que en presencia de berilio es sumamente compacto y difícil de eliminar.

Al observar los resultados obtenidos en las curvas de polarización en presencia de berilio así como las características del depósito, se consideró necesario un estudio por espectroscopía Auger del mismo. Este estudio fué realizado en el Instituto Mexicano del Petróleo, dando los siguientes resultados:

NUMERO DE ELEMENTO, ALTURA, FACTOR

PESO ATOMICO (BE) = 9.01 PICO AUGER EN 104. SENSIBILIDAD = .100
PESO ATOMICO (S) = 32.06 PICO AUGER EN 152. SENSIBILIDAD = .750
PESO ATOMICO (CL) = 35.45 PICO AUGER EN 181. SENSIBILIDAD = 1.000
PESO ATOMICO (C) = 12.01 PICO AUGER EN 272. SENSIBILIDAD = .135
PESO ATOMICO (O) = 16.00 PICO AUGER EN 503. SENSIBILIDAD = .400
PESO ATOMICO (ZN) = 65.37 PICO AUGER EN 994. SENSIBILIDAD = .200

ELEMENTO	ALTURA	%ATOM	%PESO
BE	.120	2.726	.731
S	.600	1.817	1.735
CL	1.500	3.408	3.596
C	2.500	42.070	15.041
O	2.200	12.495	5.951
ZN	3.300	37.484	72.945

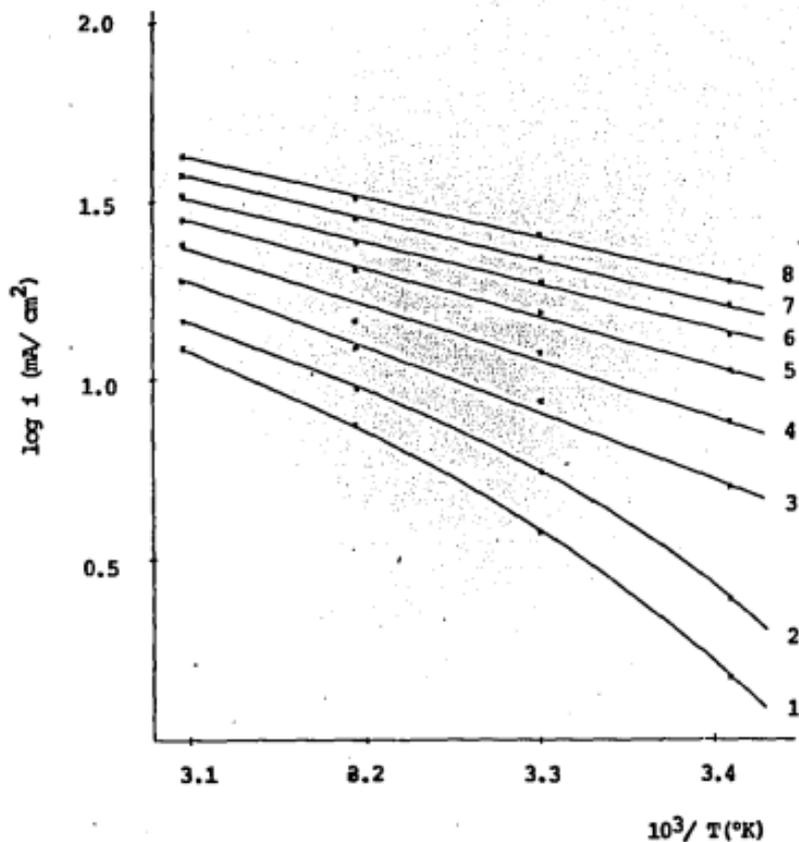


Fig. 16 DEPENDENCIA DEL LOG i CON $1/T$ A POTENCIALES CONSTANTES, EN UNA SOLUCION 1 M DE SULFATO DE ZINC CONTENIENDO 0.267 g/l DE Mg. POTENCIAL (mV): 1) 1075; 2) 1080; 3) 1090; 4) 1100; 5) 1110; 6) 1120; 7) 1130; 8) 1140.

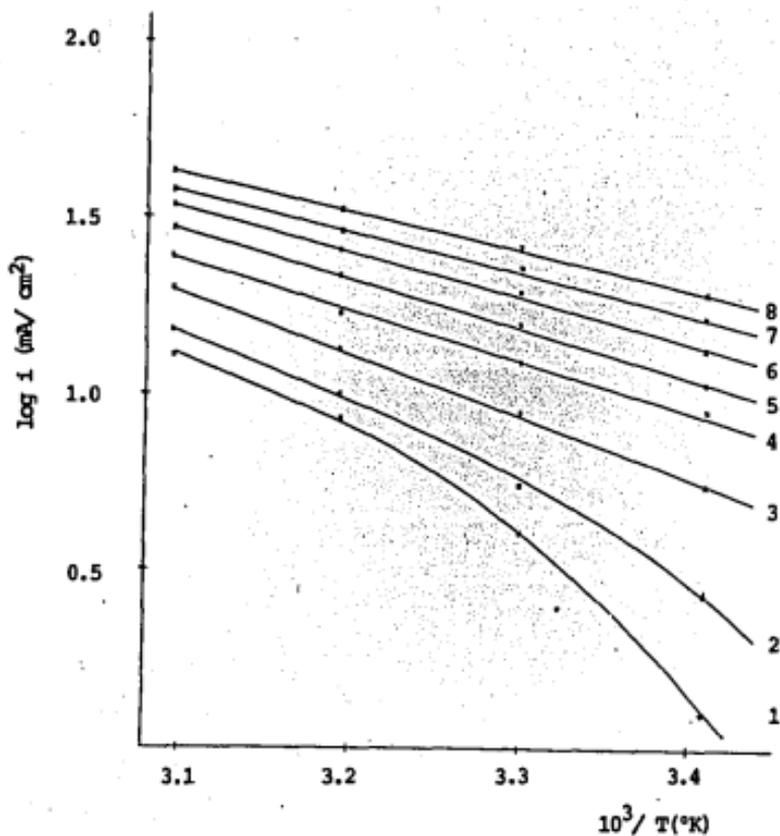


Fig. 17 DEPENDENCIA DEL LOG i CON $1/T$ A POTENCIALES CONSTANTES, EN UNA SOLUCION 1 M DE SULFATO DE ZINC CONTENIENDO 0.44 g/l DE Ca. POTENCIAL (mV): 1) 1075; 2) 1080; 3) 1090; 4) 1100; 5) 1110; 6) 1120; 7) 1130; 8) 1140.

DISCUSION

PARTE I.- SULFATO DE ZINC PURO

El desplazamiento del potencial de polarización hacia valores más positivos, obtenido al incrementar la temperatura (Fig. 7) es debido a un aumento en la velocidad de depositación del zinc, ya que la viscosidad del electrolito disminuye y la movilidad de los iones aumenta.

Las gráficas equipotenciales (Fig. 8) indican que la velocidad de depositación catódica del metal está limitada a potenciales de polarización bajos, ámbito controlado cinéticamente, por un proceso de transferencia de carga. A potenciales mayores, ámbito controlado por el fenómeno de difusión, el proceso está gobernado por un sobrepotencial de concentración (12). Los valores de las respectivas energías de activación pueden conocerse mediante la pendiente de las rectas, de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$\ln i = - \frac{\Delta E^\ddagger}{RT} + \text{constante}$$

donde ΔE^\ddagger es la energía aparente de activación, el resto de las literales tiene el significado usual.

Para el primer caso el valor oscila entre 43.68 y 34.89 x 10³ J/mol y para el segundo entre 25.89 y 19.1 x 10³ J/mol; valores que se aproximan a los registrados en la literatura (12).

PARTE II.- INFLUENCIA DE LOS IONES MAGNESIO Y CALCIO

En función de los resultados obtenidos, la discusión sobre la influencia del ión berilio se hace por separado.

Al aplicar el método de Gorbachev, a los datos experimentales, se

observa que en presencia de iones magnesio y calcio la electrodeposición está regida por dos tipos de sobrepotencial: de cristalización a bajos voltajes y de concentración a medida que el voltaje aumenta (12). La aparición de una polarización por cristalización es indicio de que las impurezas añadidas al electrolito estorban el proceso mediante el cual los iones zinc se incorporan a la malla cristalina, probablemente a través de un mecanismo que involucra su adsorción en sitios de crecimiento (18, 19). Estos resultados concuerdan con lo obtenido por Avila y Vázquez (10) al estudiar la influencia de los iones de la familia de los metales alcalinos.

Las curvas de polarización (Figs. 12 a 15) muestran que la presencia de los iones bajo estudio causa un efecto depolarizante, efecto similar al producido por los iones alcalinos. Sin embargo, en el caso del calcio y del magnesio, la intensidad es menor y prácticamente igual a las temperaturas estudiadas, a diferencia de los alcalinos en donde la intensidad es mayor y varía con la temperatura.

Avila y Vázquez encuentran que la depolarización del electrodo aumenta de acuerdo a la secuencia: Cs, K, Na, Li; lo cual coincide con el aumento de los radios de estos iones hidratados.

Bockris (20) establece que para determinar si un ión va a ser adsorbido sobre un electrodo, es necesario hacer un balance de las energías libres asociadas a las interacciones de las moléculas de agua con el electrodo, del ión con el electrodo y del ión con las moléculas de agua, siendo esta última interacción el factor determinante en el balance energético. Así, si los iones están fuertemente hidratados, los cambios energéticos para lograr su deshidra

tación, aún parcial, serán considerables y como consecuencia no estarán en contacto directo con el electrodo. Por otro lado es conocida la correlación entre la adsorción por contacto y el radio iónico en el cristal: a mayor radio iónico mayor probabilidad de ser adsorbido por contacto.

Asimismo, los hechos experimentales demuestran que existe una tendencia a una baja adsorción de los iones con energías de hidratación elevadas (21) y con números de hidratación primarios altos (22). En el caso de los metales alcalinos, si bien existen diferencias notables en los valores de estos últimos, dependiendo del método utilizado para su determinación (23), es aparente un patrón general en el que el número de hidratación disminuye de acuerdo a la secuencia Li, Na, K y Cs.

Se han hecho cálculos aproximados del cambio energético involucrado durante la adsorción de los metales alcalinos, siendo el cesio el que presenta un valor mínimo, lo que hace suponer que es adsorbido por contacto sobre el sustrato en mayor grado que los demás iones. Además es notoria la tendencia de este ión a presentar este fenómeno, ya que aún sobre mercurio, donde la adsorción de cationes es escasa, este fenómeno se presenta (22).

Por otro lado Ravina y Gur (24) al calcular la adsorción de los iones alcalinos sobre arcilla, mediante la ecuación de Poisson-Boltzman, corregida al tomar en cuenta efectos de polarización y de hidratación, encuentran que la adsorción de estos cationes sobre superficies cargadas negativamente aumenta de acuerdo a la secuencia: Li, Na, K, Rb y Cs y que esta adsorción disminuye al aumentar la concentración. Estos resultados son opuestos a lo pre

dicho por la ecuación de Gouy-Chapman para la cuál no existe diferencia entre la adsorción de estos iones.

Los hechos anteriores apoyan lo encontrado por Avila y Vázquez respecto a un incremento en la adsorción de acuerdo a la secuencia anteriormente mencionada. Si bien el cesio es el que más se adsorbe es el que depolariza en menor grado al cátodo y por el contrario el litio, adsorbiéndose menos, lo depolariza en mayor grado.

Chauhan et al. (25) determinaron el calor de activación para la electroreducción del catión hidrógeno y del anión peryodato sobre mercurio, en soluciones acuosas conteniendo cloruros de sodio, potasio y cesio como electrolitos soporte en una concentración 0.1 M. Su finalidad fué investigar con mayor detalle lo encontrado por Frumkin y Nikolaeva-Fedorovich (26) quienes al determinar el calor de activación para la electroreducción del anión peroxidisulfato encontraron que su valor dependía del ión alcalino presente, el que como cloruro se usó en el electrolito soporte. En presencia de cloruro de sodio el valor obtenido fué negativo y pequeño en tanto que con cloruro de cesio fué elevado y positivo. Explicaron este efecto atribuyéndolo a la formación de puentes iónicos entre el anión bajo estudio y el catión en la doble capa y también a la adsorción del catión, la cual debe aumentar al aumentar su número atómico.

Los datos que obtuvieron utilizando polarografía de corriente directa muestran que el calor aparente de activación en la electroreducción del ión hidrógeno es independiente de la naturaleza del electrolito soporte, mientras que en la electroreducción del peryodato su valor disminuye cuando el catión sodio es sustituido

por potasio, atribuyendo esta variación a interacciones iónicas específicas que alteran el potencial en el sitio donde se lleva a cabo la reacción. En la reducción del hidrógeno suponen que no hay adsorción de los metales alcalinos o bien que el proceso es independiente de la naturaleza del catión presente en el electrolito soporte.

La suposición de estos autores respecto a la ausencia de adsorción de los iones alcalinos es opuesta a los resultados de Avila y Vázquez, sin embargo puede explicarse al tomar en cuenta los hallazgos de Ravina Y Gur en los que se pone de manifiesto que la adsorción de los cationes alcalinos, sobre una superficie cargada negativamente, depende de la concentración, disminuyendo a medida que ésta aumenta. La concentración de las soluciones utilizadas por Chauhan et al. (25) fué 0.1 M, aproximadamente diez veces mayor a la usada por Avila Y Vázquez 0.011 M.

Es un hecho conocido que la adsorción de sustancias activas que bloquean los sitios activos de descarga pueden causar un aumento en la polarización del electrodo o aún eliminar totalmente la reacción (21). Sin embargo, en los experimentos realizados en este trabajo y en el de Avila y Vázquez, en los que se demuestra que hay adsorción de las impurezas, el resultado durante la depositación del zinc es una depolarización del cátodo. Este fenómeno puede explicarse si se toma en cuenta que el proceso de depositación del zinc es simultáneo a la evolución del hidrógeno debido a su electronegatividad con respecto a los iones hidrógeno, y la cual solamente es despreciable cuando se trabaja a pH elevados (27).

Se han realizado estudios que indican que el efecto del ión hidró

geno durante el proceso electrolítico está relacionado con su adsorción como adátomo en la superficie del cátodo, lo cual retarda la reducción del zinc. Esto hace suponer que la presencia de los iones alcalinos y alcalinotérreos, adsorbidos en mayor o menor grado, debilita el enlace electrodo-hidrógeno eliminando en esta forma la acción retardante del hidrógeno, dejando libres mayor número de sitios activos para la descarga del zinc.

El planteamiento anterior se apoya en los resultados obtenidos por Ramírez (28) al depositar zinc sobre un cátodo de cobre a partir de una solución ácida de sulfato de zinc puro (60 gramos de sulfato de zinc y 100 gramos de ácido sulfúrico por litro) y de soluciones con las mismas características de la anterior pero conteniendo por separado iones sodio y cesio como sulfatos en una concentración 0.011 M. Al analizar los resultados de acuerdo al método propuesto por Kir'yakov (29), es notorio que la presencia de estas impurezas dificulta el desprendimiento de hidrógeno, haciendo que su evolución se inicie a potenciales más elevados.

Al tomar en cuenta el radio de los iones hidratados y las energías libres de hidratación del calcio y del magnesio, menor radio iónico y menor ΔG de hidratación para el primero, era de esperarse que éste tendría más probabilidades de ser adsorbido sobre el electrodo y así depolarizar el cátodo en menor proporción. Sin embargo las determinaciones experimentales muestran que en su presencia la depolarización es ligeramente más notoria que en presencia de magnesio. Fleszar et al. (30), al investigar el efecto de los iones alcalinotérreos sobre la reducción polarográfica del nitrobenzono en soluciones acuosas, encuentran que su presencia provoca un despla

zamiento en el potencial de media onda de la segunda onda polarográfica a valores más positivos, respecto a potenciales determinados en soluciones conteniendo cloruro de potasio, de acuerdo a la secuencia siguiente:

$$\Delta E_{Mg}^{1/2} > \Delta E_{Ca}^{1/2} \gg \Delta E_{Sr}^{1/2} \approx \Delta E_{Ba}^{1/2}$$

Las determinaciones polarográficas las efectuaron en soluciones acuosas conteniendo los cloruros de los iones alcalinotérreos en una concentración 0.015 M.

La secuencia anterior corresponde a la secuencia que era de esperarse en el presente estudio siendo la concentración bastante similar en ambos casos. Si bien Fleszar et al. explican este hallazgo argumentando que la presencia de los iones alcalinotérreos aumenta la velocidad de la protonación del radical $C_6H_5NO_2^-$, intermediario en la reducción del nitrobenzeno, cuya reducción es más fácil que la del radical sin protonar; sin mencionar si existe o no adsorción catódica de estos iones, la naturaleza química del nitrobenzeno y el mecanismo del proceso de reducción son diferentes a los del zinc, pudiéndose presentar interacciones reactivo-electrodo totalmente diferentes a las del presente estudio.

Si se analizan los valores de los números de hidratación de los iones alcalinotérreos se observa que, como en el caso de los alcalinos, su valor depende del método utilizado para su determinación, pero el patrón en el cuál el número de hidratación disminuye de acuerdo al aumento del radio iónico en el cristal no se presenta para el calcio y el magnesio, siendo éstos iguales o poco diferentes.(23).

Respecto a los cambios de energía libre de hidratación, tanto en el caso de los iones alcalinos como alcalinotérreos su valor es más negativo a medida que el tamaño del ión en el cristal disminuye, siendo notablemente mayores para el último grupo.

Tomando en cuenta los números de hidratación y los cambios energéticos de hidratación, puede suponerse que la adsorción catódica de los iones calcio y magnesio se realiza en menor grado que los iones alcalinos lo que explica que el efecto depolarizante de ambos cationes sea menos intenso. Además puede suponerse que son adsorbidos en la misma proporción ya que el grado de polarización producido por ellos es prácticamente el mismo.

De acuerdo a lo encontrado por Ravina y Gur (24) la concentración es un parámetro que determina la posibilidad de diferenciar el grado de adsorción de los iones alcalinos; si esto es válido para los metales alcalinotérreos es posible que la concentración usada en esta investigación haya sido tal que impide diferenciar el grado de adsorción entre ambos cationes, es decir, que en estas condiciones de concentración su comportamiento obedezca el predicho por la ecuación de Gouy-Chapman. Por lo anterior se recomienda continuar este estudio utilizando las concentraciones de las impurezas en un valor menor de 0.011 M.

INFLUENCIA DE LOS IONES BERILIO

Como se mencionó en el capítulo de Resultados, las características del depósito de zinc y de las curvas de polarización a diferentes temperaturas obtenidas en presencia de iones berilio son bastante peculiares. En el caso del depósito éste fue compacto y difícil de

eliminar y las curvas de polarización muestran que los potenciales son desplazados notoriamente a valores más negativos. Este último resultado puede interpretarse pensando en que fué más difícil la electrodepositación de los iones zinc en presencia de berilio.

Los hechos anteriores hicieron suponer que sobre el electrodo de trabajo hubiera un depósito de berilio a nivel de monocapa, anterior al del zinc, aún cuando el ámbito de potencial en el que se efectuaron las determinaciones no incluyó su potencial normal de reducción. Este fenómeno, conocido como depositación a potencial bajo (underpotential deposition) y que consiste en la depositación de una monocapa o submonocapa de un metal sobre un sustrato metálico de mayor nobleza a un potencial más positivo que el potencial normal predicho por la ecuación de Nernst, ha sido encontrado en diferentes pares metálicos (31) y también en las especies H, OH y O sobre platino y oro (32).

Existe un fenómeno químico similar que consiste en la adsorción intensa de átomos metálicos sobre sustratos metálicos de naturaleza diferente, como por ejemplo la adsorción de átomos de metales alcalinos sobre tungsteno. Los experimentos realizados mediante "desorción cuasinstantánea" y "emisión de campo" han demostrado que la energía del enlace formado entre los átomos de la monocapa y el sustrato excede en valores mayores de 1 ev a la energía del enlace cuando el sustrato es de la misma naturaleza que el adátomo. Esto explicaría la gran adherencia al cátodo del depósito de zinc en presencia de berilio.

Durante los últimos años se ha dedicado una atención considera-

ble a este fenómeno, tratando de establecer un modelo que explique de manera cuantitativa por qué la adsorción de una monocapa de átomos metálicos sobre un sustrato extraño es en muchos casos favorecida energéticamente, comparada con el depósito metálico. Para lograr lo anterior, se han tratado de correlacionar los cambios energéticos existentes con otros parámetros físicos del sistema. Un modelo generalmente aceptado del enlace metal - adátomo es aquél en el que la cantidad de carga transferida del adátomo al metal es proporcional a la diferencia de electronegatividades entre ambos, ganando el enlace químico una polaridad en la distribución electrónica.

La electronegatividad absoluta, puede aplicarse al sólido y al átomo y se define como:

$$X_M = 1/2 (I_A + E_A) \approx \Phi$$

donde I_A y E_A son el potencial de ionización y la afinidad electrónica respectivamente, las cuáles son aproximadamente iguales a la función trabajo en el metal.

Se ha demostrado que existe una relación entre la electronegatividad de un átomo y la función trabajo del sólido (Φ en ev):

$$X_P = 0.5 \Phi - \text{CTE.}$$

Además se sabe que el enlace químico de los átomos adsorbidos, tiene un carácter polar que aumenta al aumentar la diferencia en la función trabajo y disminuye al aumentar el cubrimiento.

Teniendo presentes estos hechos Kolb et al. (31) correlacionaron la diferencia en las funciones trabajo del sustrato y del adsor-

bato con la variación en el potencial al que se deposita la monocapa y al que se forma el depósito metálico, ΔU_p , obteniendo la siguiente relación:

$$\Delta U_p = 0.5 \Phi$$

Los potenciales se determinaron utilizando el método de barrido de potencial (voltametría cíclica) debido a la capacidad de esta técnica para detectar microcantidades de material que atraviesa la doble capa (33).

Establecieron la relación anterior con la función trabajo, debido a que sus valores han sido determinados con mayor exactitud que los valores de las electronegatividades. Suponen que el carácter iónico del enlace metal - adátomo debe aumentar al aumentar la diferencia en la función trabajo y que la contribución iónica al enlace químico del complejo metal - adátomo, consecuencia de la transferencia de carga parcial, es responsable del depósito de la monocapa.

De 24 pares metálicos estudiados, únicamente el comportamiento de tres se desvió de lo predicho. En estos casos los valores de ΔU_p experimentales fueron mayores que los calculados mediante la ecuación respectiva pudiendo atribuirse a que dichos pares muestran una fuerte tendencia a formar aleaciones.

Finalmente, el modelo implica que el metal adsorbido está prácticamente descargado, conservando únicamente una carga parcial que depende del potencial, la que es responsable de la formación de una capa de dipolos sobre la superficie. Esta suposición se ve

apoyada por lo encontrado por Hammond y Winogard (34) al estudiar el depósito de cobre sobre platino obtenido por depositación a potencial bajo. Al analizar este depósito y el metálico mediante espectrometría fotoelectrónica de rayos X se nota un desplazamiento negativo en la energía del enlace en el primer caso, lo que sugiere que el cobre de la monocapa no se encuentra oxidado, sino en estado metálico.

Debe aclararse que en la literatura actual existe controversia sobre la naturaleza de esta monocapa, no obstante se acepta que posee propiedades esencialmente metálicas (33).

Recientemente se han utilizado técnicas ópticas para estudiar las superficies de los metales en los que se ha depositado una monocapa de un metal de naturaleza diferente. Dentro de estas técnicas, la espectroscopía de electrones Auger (AES) ha surgido como una de las más utilizadas para conocer su composición química. Su sensibilidad es elevada, permitiendo analizar la región comprendida entre los 5 y 20 Å sobre la superficie y proporciona en muchos casos información sobre la naturaleza del enlace químico (35).

Por las razones anteriores, el depósito de zinc obtenido en presencia de berilio se sometió a un análisis por espectroscopía Auger. El análisis se realizó en el Instituto Mexicano del Petróleo y los resultados muestran la existencia de berilio, azufre, cloro, carbón y oxígeno además de zinc; encontrándose al berilio en estado metálico. La presencia de S, Cl y C puede explicarse debido a que son sustancias comunmente encontradas como impurezas en los reactivos.

El análisis al que se sometió el depósito no fué completo ya que con la información que se obtuvo, únicamente se sabe que el berilio se encuentra en estado metálico, desconociéndose el tipo de enlace con el sustrato así como la distancia entre dicho sustrato y el depósito de berilio metálico.

Por esta razón no puede asegurarse que la reducción de berilio se haya efectuado a potenciales bajos aún cuando la diferencia entre las funciones trabajo del aluminio y del berilio: 0.31 por el método de diferencia de potencial de contacto y 0.60 por el método fotoeléctrico (36), tiene valores similares a los existentes en pares metálicos donde el fenómeno ha sido observado.

Este trabajo debe continuar con un análisis completo del depósito por espectroscopía Auger u otra técnica espectroscópica de superficie, así como con un estudio por voltametría cíclica para conocer en detalle la cinética y el mecanismo del proceso.

CONCLUSIONES

La aplicación del método de Gorbachev pone de manifiesto que la velocidad de depositación catódica durante la electrólisis de soluciones de sulfato de zinc a potenciales bajos, está controlada por un sobrepotencial de transferencia de carga. A potenciales mayores el proceso está gobernado por un sobrepotencial de concentración.

En presencia de los iones alcalinotérreos (calcio y magnesio) el control del proceso electrolítico a bajos potenciales se realiza mediante un sobrepotencial de crystalización, causado por la adsorción de estos iones en sitios de crecimiento. Esta adsorción debilita el enlace metal - hidrógeno disminuyendo en esta forma la acción retardante del hidrógeno. En la región de potenciales mayores el proceso está controlado por un sobrepotencial de concentración.

Es muy probable que las características del depósito obtenido en presencia de berilio se deban a la electrodeposición de este ión, previa a la descarga del zinc, a un potencial más positivo que el de equilibrio predicho por la ecuación de Nernst.

REFERENCIAS

1. Non Ferrous Metal Data. American Bureau of Metal Statistics Inc. 1976.
2. F. S. Weimer, G. T. Wever, R. J. Lapee. Zinc. The Science and Technology of the Metal, Its Alloys and Compounds. C. H. Mathewson Reinhold. New York. 1964.
3. G. T. Wever. J. Metals. 130, (1959).
4. N. A. Izgaryshev, E. Y. Maiorova. J. Gen. Chem. USSR. 6, (1936) 1298.
5. A. G. Pecherskaya, V. V. Stender. J. Appl. Chem. USSR. 23, (1950) 920.
6. Z. A. Iofa, et al. Doklady Akad. Nauk. USSR. 84, (1952) 543.
7. U. F. Turomshina, V. V. Stender. J. Appl. Chem. USSR. 28, (1955) 151.
8. M. Saloma, H. Holtan Jr. Acta Chem. Scand. A28, (1974) 86.
9. Anuario Estadístico de la Minería Mexicana - 1980. Consejo de Recursos Minerales. México, D.F. 1981.
10. J. Avila, M. E. Vázquez. Tesis Profesional. Facultad de Química. UNAM. 1976.
11. Y. V. Pleskov, V. Y. Filinovski. The Rotating Disc Electrode. Consultants Bureau. New York. 1976.
12. S. V. Gorbachev. Soviet Electrochemistry. (proceedings of the Fourth Conference on Electrochemistry). Vol. 1 p. 63. Consultants Bureau. New York.
13. H. Gerischer, D.M. Kolb, M. Przasnysky. Surface Science. 43, (1974) 662.
14. C. Gabrielli, M. Ksouri, R. Wiart. Electrochim. Acta. 22, (1977) 261.
15. J. M. Costa. Fundamentos de Electrónica. Editorial Alhambra. Madrid. 1981.
16. D. D. Mac Donald. Transient Techniques in Electrochemistry. Plenum Press. New York. 1977.
17. V. G. Levich. Physicochemical Hydrodynamics. Prentice Hall. Englewood Cliff. N. J. 1962.
18. H. Gerischer. Electrochim. Acta. 2, (1960) 1.

19. W. E. Ranz. *J. Am. Chem. Soc.* 80, (1958) 3846.
20. J. O'M. Bockris, A. K. Reddy. *Modern Electrochemistry*. Plenum Press. New York. 1973.
21. F. C. Anson. *Accounts of Chemical Research*. 8, (1975) 400.
22. R. González-Maroto, D. Posadas, A. J. Arvia. *Anal. Acad. Nac. Ci. Ex. Fis. Nat.* Tomo 30 (1978) 67.
23. J. Burgess. *Metal Ions in Solution*. Ellis Horwood Limited. Sussex. 1978.
24. I. Ravina, Y. Gur. *Soil Science*. 125, (1978) 204.
25. B. C. Chauhan, W. R. Fawcett, T. A. McCarrick. *J. Electroanal. Chem.* 58, (1975) 275.
26. A. N. Frumkin, N. V. Nikolaeva-Fedorovich. *En* (25).
27. D. M. Dražić, S. Harzi Jordanov. *Z. Nagy. Croatica Chemica Acta.* 45, (1973) 199.
28. A. Ramírez. *Comunicación personal*.
29. G. Z. Kir'yakov. Translated from *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 35, (1962) 2661.
30. B. Fleszar, J. Kowalski, A. Sobowiak. *J. Ploszyńska. Ann. Soc. Chim. Polonorum.* 49, (1975) 589.
31. D. M. Kolb, M. Prazasnyski, H. Gerischer. *J. Electroanal. Chem.* 54, (1974) 25.
32. B. E. Conway, H. Angerstein-Kosłowska, W. B. A. Sharp. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge* Bd. 98, (1975) 61.
33. R. R. Adzić, A. R. Despić. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge* Bd. 98, (1975) 95.
34. J. S. Hammond, N. Winograd. *J. Electroanal. Chem.* 80, (1977) 123.
35. A. Joshi, L. E. Davis, P. W. Palmberg. *En J. R. Lumsden. Estudio de Superficies, Propiedades y Técnicas de Análisis. Parte II.* Buenos Aires. 1977.
36. *American Institute of Physics Handbook*. D. E. Gray Ed. Mc Graw Hill Book Co. New York. 1972.

METODO DE GORBACHEV

En años recientes y después de una gran cantidad de trabajo en el cual se intentaba establecer una relación entre la teoría de la cinética electroódica y la práctica de la cinética general de las reacciones químicas, Gorbachev mostró que utilizando la dependencia de la temperatura con la densidad de corriente a un potencial de polarización constante, es posible determinar la energía de activación aparente para un proceso electroquímico. La determinación de la energía de activación depende de la existencia de una relación lineal entre el logaritmo de la densidad de corriente y el inverso de la temperatura. Esta relación lineal se observa únicamente cuando el sobrevoltaje es por concentración y por transferencia de carga. En el caso de un sobrepotencial por cristalización la relación no es lineal.

Como se observa en la Fig. A el primer criterio que permite distinguir entre polarización por concentración y polarización por transferencia de carga es el valor de la energía de activación el cuál está dado por la pendiente de las líneas. Se ha encontrado que la energía de activación para una polarización por concentración coincide con la energía de un flujo viscoso, es decir, con la energía de activación del proceso difusional. Normalmente su valor es de 17×10^3 J/mol para soluciones acuosas. La energía de activación de una polarización por transferencia de carga es del mismo orden que la energía de activación de reacciones en solución. Esto significa que su valor frecuentemente es igual a $(42 - 84) \times 10^3$ J/mol en este caso.

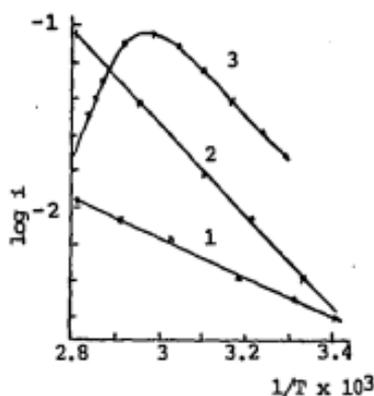


Fig. A Ejemplos característicos de la dependencia de la temperatura con la densidad de corriente para : sobrevoltaje por concentración, curva 1 (de las mediciones de A. V. Izmailov¹² para el proceso catódico en CuSO_4 0.1 M + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0.3 M); sobrevoltaje por transferencia de carga curva 2 (de las mediciones de A.V. Izmailov¹² para el proceso catódico en CuSO_4 0.1 M + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ 0.1 M); sobrevoltaje por cristalización, curva 3 (de las mediciones de E.P. starostenko¹² para el proceso catódico en CuSO_4 0.1 M).

La diferenciación de polarización por concentración y por transferencia de carga mediante el valor de su energía de activación, es un método valioso, pero tiene ciertas limitaciones. La comparación de las energías de activación es impedida en algunas ocasiones por el hecho de que las viscosidades de soluciones diferentes pueden variar de una manera importante y como resultado de esto, la energía de activación de una polarización por concentración, en casos diferentes, puede cambiar considerablemente. De la misma manera, la energía de activación de reacciones diferentes en solución puede variar dentro de un ámbito amplio.

La posibilidad de utilizar un segundo método para diferenciar polarización por concentración y por transferencia de carga es por lo tanto de suma importancia. La Fig B muestra líneas rectas que corresponden a la relación entre el $\log i$ y $1/T$ a varios potenciales de polarización para un sistema en el cuál existe polarización por concentración. Esto significa que la energía de activación es independiente del potencial. Tal resultado es físicamente comprensible; si la etapa limitante de la velocidad es la transferencia de sustancia desde el volumen de la solución, el potencial no afectará la energía de activación del proceso.

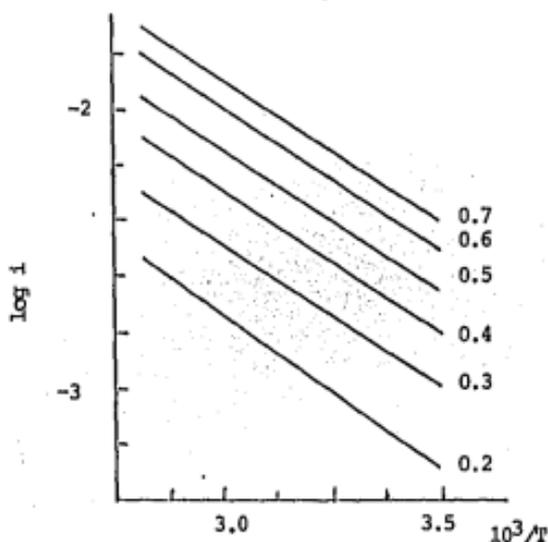


Fig. B Un ejemplo de sobrevoltaje por concentración. Las líneas rectas correspondientes a diferentes potenciales de polarización son paralelas. (de las mediciones de E.V. Izmailov¹² para CuSO_4 0.1M + $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

La situación es diferente para el caso de polarización por transferencia de carga. La Fig. C muestra la naturaleza de la relación entre $\log i$ y $1/T$ a varios potenciales para el caso de po

larización por transferencia de carga. El arreglo de las líneas respectivas en forma de abanico es bastante notable. La energía de activación de la reacción electroquímica disminuye al aumentar el potencial de polarización. El resultado obtenido puede considerarse también como físicamente comprensible.

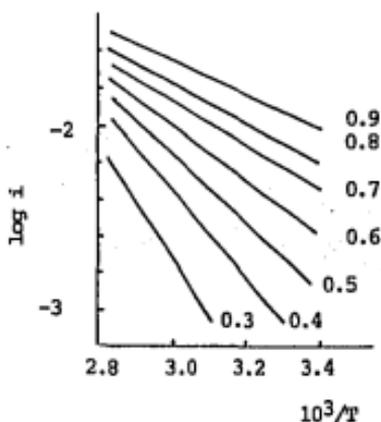


Fig. C Un ejemplo de sobrevoltaje por transferencia de carga. Las líneas corresponden a diferentes potenciales de polarización (de las mediciones de A.V. Izmailov para CuSO_4 0.1 M + $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ 2 M).

En las reacciones electroquímicas, la barrera de potencial, caracterizada por la energía de activación, es vencida no únicamente por el movimiento térmico de las moléculas o iones, sino también mediante la energía adicional que la partícula reaccionante adquiere cuando pasa a través de la doble capa eléctrica en la superficie del electrodo. La naturaleza de la relación entre la energía de activación de la reacción electroquímica y el poten

cial durante la polarización por transferencia de carga, se muestra en las figuras D y E. Estas figuras muestran claramente que el sobrepotencial por transferencia de carga cambia gradualmente a sobrepotencial por concentración.

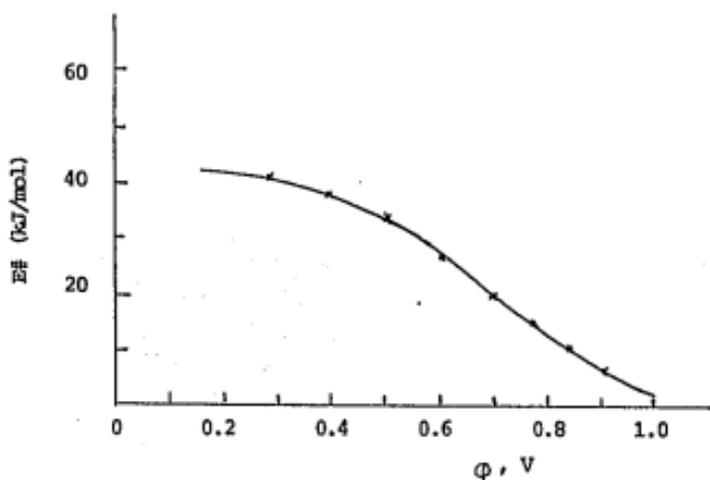


Fig. D Relación entre la energía de activación aparente y el potencial de polarización para polarización por transferencia de carga. (De las mediciones de I.P. Zhuk¹² para NaCl 1 N).

Ya que la velocidad de la reacción electroquímica es en sí el factor limitante a bajas densidades de corriente, la importancia de la transferencia de sustancia del volumen de la solución a la superficie del electrodo, aumenta al aumentar la densidad de corriente.

Así, un examen de la relación entre la energía de activación y el potencial de polarización proporciona un segundo método para diferenciar la polarización por concentración de la de trans

ferencia de carga. No existe un método análogo en la cinética de las reacciones puramente químicas.

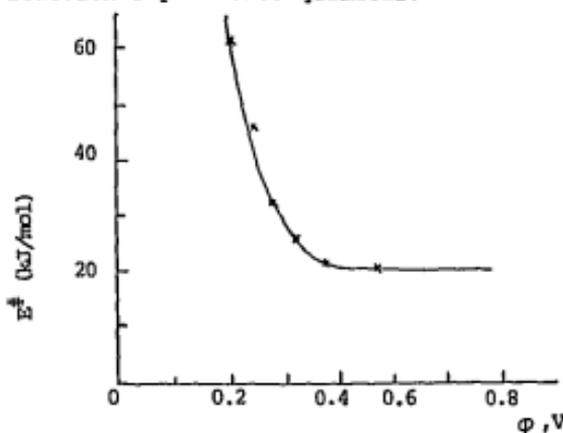


Fig. E Relación entre la energía de activación aparente y el potencial, para un cambio de polarización de transferencia de carga a polarización por concentración. (De las mediciones de A.V.Izmailov¹² para CuSO_4 0.5 M + $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.5 M).

Existe un último método para diferenciar éstos dos tipos de polarización, basado en el examen de la influencia de la agitación sobre la densidad de corriente a un potencial constante. Una agitación considerable acelera el proceso en el caso de una polarización por concentración, en tanto que su influencia es muy leve si la polarización es por transferencia de carga.

Por lo anterior, se ha demostrado, que la combinación de estos tres métodos hace posible diferenciar las reacciones que ocurren con polarizaciones por concentración, por transferencia de carga y por cristalización.