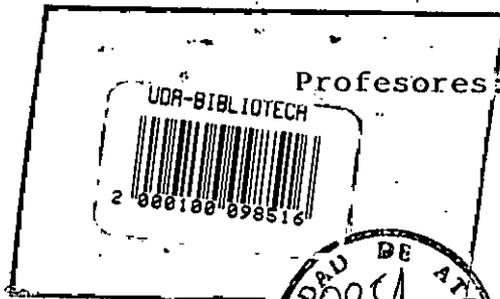


UNIVERSIDAD DE ATACAMA

541.394
C 118
C. 18

CINETICA ELECTROQUIMICA

Handwritten scribble



Profesores: Srs.

Germán CACERES ARENAS
Hugo CARCAMO GUTIERREZ
Depto. de Metalurgia
FACULTAD DE INGENIERIA



Handwritten notes:
Inv. p31 J.
16094C
In 120011

DIRECCION DE EXTENSION, COMUNICACIONES Y RELACIONES UNIVERSITARIAS
DEPARTAMENTO DE CAPACITACION

INTRODUCCION

El presente curso está dirigido a los Ingenieros, Técnicos y Profesionales de la Industria del Cobre, que utilizan la ELECTROQUIMICA en Metalurgia, como una herramienta en el **Procesamiento de Minerales y Metales**.

En efecto, en el Procesamiento de minerales y metales, los conceptos y técnicas electroquímicas, se aplican fundamentalmente en los siguientes campos: Flotación, Hidrometalurgia y Electrometalurgia. Así, el conocimiento de estos conceptos y técnicas permitirá analizar la teoría y la práctica de varios procesos metalúrgicos desde el punto de vista electroquímico.

Para su estudio; la ELECTROQUIMICA se ha dividido en dos partes: **Termodinámica Electroquímica** y **Cinética Electroquímica**. Los objetivos específicos de este curso, son entregar a los profesionales que trabajan en la **Electrometalurgia del Cobre**, los fundamentos técnicos y prácticos de la **Cinética Electroquímica**, que les permita comprender mejor y por consecuencia preveer un gran número de procesos electrolíticos de extracción de metales.

Para tal efecto, el curso comprende en primer lugar la exposición de los principios básicos y aplicaciones de la **Cinética Electroquímica**; luego, el desarrollo de experiencias de laboratorio relacionadas con los procesos de electrorefinación y electroobtención de cobre y finalmente la presentación y discusión de las aplicaciones y desarrollos recientes de la **Cinética Electroquímica** en la **Refinación Electrolítica de Cobre**.



INDICE

<u>MATERIA</u>	<u>PAGINA</u>
CINETICA ELECTROQUIMICA	1
Capítulo 1.	2
Generalidades sobre la cinética Electroquímica	2
1.1. Polarización y Sobretensión de un electrodo	2
1.2. Curvas de Polarización	8
1.3. Ley de TAFEL	15
Capítulo 2.	18
Relaciones fundamentales de la Cinética Electroquímica	18
2.1. Primera teoría de la Sobretensión de Hidrógeno	18
2.2. Teoría actual de la Sobretensión de Activación	23
2.3. Leyes límites de la Sobretensión	29
2.4. Influencia de la Concentración sobre la Densidad de Corriente de Intercambio, i_0 .	34
2.5. Factores que influyen sobre las curvas de polari- zación.	36
Capítulo 3.	
Cinética Electroquímica en Regímenes de difusión o de Cristalización	40
3.1. Régimen mixto de difusión - transferencia	40
3.2. Régimen puro de difusión	49
3.3. Régimen mixto de transferencia - cristalización	50
Capítulo 4.	
Estudio experimental de una reacción electroquímica	56
4.1. Determinación de los Parámetros Cinéticos de la reacción: i_0 , α y β .	56



CURSO:

<u>MATERIA</u>	<u>PAGINA</u>
4.2. Corrección de Difusión	61
4.3. Estudio del Mecanismo de una Reacción Electroquímica	63
Capítulo 5.	
Aplicaciones de las curvas de Polarización	69
5.1. Procesos Concurrentes y no Concurrentes	69
5.2. Procesos no concurrentes	72
5.3. Procesos concurrentes	97
5.4. Pasivación y Pasividad de los metales	100
Capítulo 6.	
Cinética de Cadenas Electroquímicas	110
6.1. Curvas características de una cadena electroquímica	110
6.2. Características de Polarización de una cadena electroquímica	114
6.3. Características de Potencia	121
6.4. Aplicaciones. Corrosión de un electrodo bifásico	122
6.5. Pilas	130
6.6. Los Acumuladores	137
6.7. Celdas de electrólisis	141
Capítulo 7.	
Aplicaciones y Desarrollos Recientes	147
7.1. Electroobtención	147
7.2. Electrorefinación	157
7.3. Electrocrystalización	177
7.4. Desarrollos Recientes	184



CURSO:

"CINETICA ELECTROQUIMICA"

CINETICA ELECTROQUIMICA

La cinética electroquímica estudia los sistemas electroquímicos cuando éstos se encuentran fuera del equilibrio; es decir, cuando a través del electrodo circula una corriente I .



CAPITULO 1.

GENERALIDADES SOBRE LA CINETICA ELECTROQUIMICA.

1.1. Polarización y Sobretensión de un electrodo.

1.1.1. Definiciones

- Tensión al abandono, $e_{i=0}$

Se considera un metal M sumergido en una solución que contiene los iones M^{n+} , como se muestra en la figura 1.1.

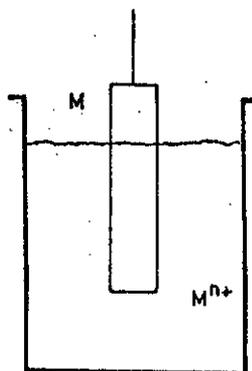


FIG.: 1.1.
SISTEMA ELECTROQUIMICO M/M^{n+}

Cuando no hay paso de corriente ($i=0$) el sistema electroquímico M/M^{n+} , toma una tensión $e_{i=0}$, llamada **Tensión al abandono**. Ahora bien, si esta tensión caracteriza el equilibrio:



obedece a la ley de NERNST y por lo tanto:

$$e_{\text{Metal}} = e_{i=0} = e_{\text{termodinámica de equilibrio}} = e_{\text{th}, M/M^{n+}} \quad (1.2)$$



$$v_i \text{ (reactantes)} > 0$$

$$v_i \text{ (productos)} < 0$$

La velocidad de reacción está definida por:

$$v = - \frac{1}{V_i} \frac{dn_i}{dt} \quad \left(\frac{\text{moles/superficie}}{\text{tpo.}} \right) \quad (1.8)$$

VOLUMEN

- Reacción Electroquímica (cinética electroquímica).

La velocidad de una reacción electroquímica es proporcional a la velocidad de transferencia de electrones en la superficie del electrodo; es decir, a la densidad de corriente de electrólisis i . Así; para la reacción electroquímica:



la velocidad estará definida por la expresión clásica en cinética química (ec.1.8):

$$v = - \frac{1}{V_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (1.10)$$

VOLUMEN

dn_i es el número de moles de la especie M_i transformados por unidad de superficie del electrodo durante el tiempo dt .

Por otra parte; esta velocidad es igual a:

$$v = - \frac{1}{n} \frac{dn_e}{dt} \quad (1.11)$$

dn_e es el número de electrones-gramos extraídos del electro-



lito durante el tiempo dt por unidad de superficie del electrodo. $\frac{dn_e}{dt}$ es proporcional a la densidad de corriente i .

Los signos quedan determinados por la convención siguiente: - las densidades de corriente correspondientes a una oxidación; es decir, a electrones extraídos del electrolito por el electrodo (Fig. 1.3-a), se consideran positivas.

- Las densidades de corriente correspondientes a una reducción; es decir, a electrones inyectados en el electrolito por el electrodo (Fig. 1.3-b), se consideran negativas.

Se tiene entonces, en ambos casos que:

$$V_{\text{oxidación}} = - V_{\text{reducción}} = \frac{1}{nF} i \quad (1.12)$$

n se toma en valor absoluto.

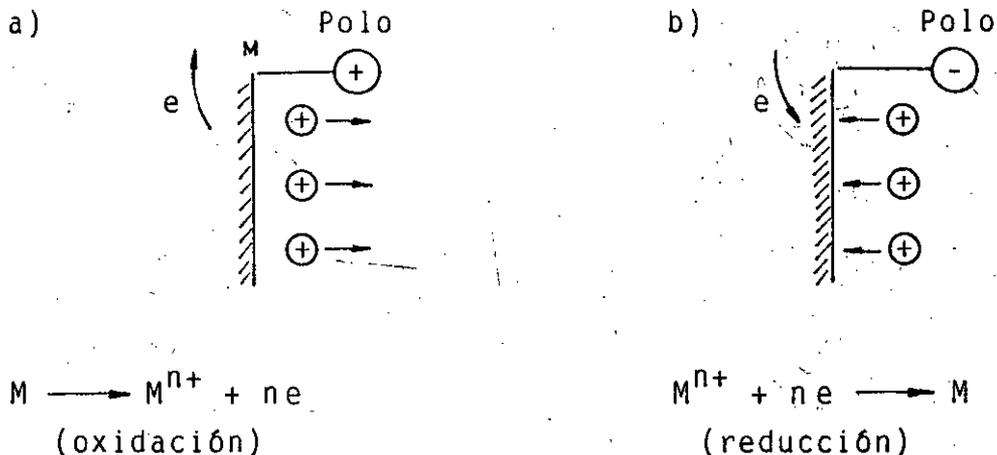


FIGURA 1.3.

COMPORTAMIENTO DEL ELECTRODO EN CONTACTO CON UN GENERADOR ELECTRICO.

1.1.3. Sobretensión y afinidad electroquímica, la relación de DE DONDER - POURBAIX.

Si se considera la sobretensión $\eta = e - e_{th}$; se verá que el signo de la sobretensión define el sentido en el cual se desarrolla la reacción electroquímica. (En efecto; este sentido es aquél para el cual la afinidad electroquímica de la reacción es positiva.) Se tiene entonces:

$$\tilde{A} = - \tilde{\Delta G} = - \Delta G - nFe \quad (1.13)$$

reemplazando $e = e_{th} + \eta$, se obtiene:

$$\tilde{A} = - \Delta G - nFe_{th} - nF \eta$$

Por otra parte; puesto que $e_{th} = - \frac{\Delta G}{nF}$,

$$\tilde{A} = - nF \eta \quad (1.14)$$

Si la reacción se efectúa en el sentido de la reducción, lo que corresponde a n positivo, se tendrá por lo tanto η negativo ($\tilde{A} > 0$). Inversamente, para una oxidación (n negativo), η será positivo.

Considerando la convención de signos establecidos para i , se ve que el producto $\eta \cdot i$ es siempre positivo (o nulo en el equilibrio):

$$\eta \cdot i \geq 0 \quad (1.15)$$

llamada desigualdad de DE DONDER-POURBAIX y que puede expresarse de la manera siguiente:



"Una oxidación se produce siempre con una sobretensión positiva y una reducción se produce siempre con una sobretensión negativa" (Fig.1.4).

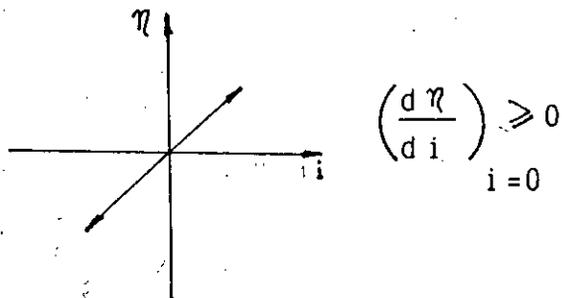


FIG.:1.4

REPRESENTACION DEL TEOREMA DE
DE DONDER-POURBAIX

$$\eta \cdot i \geq 0$$

Se observa de la figura 1,4, que las curvas de polarización están enteramente situadas en el primer y tercer cuadrante del plano $\eta - i$ y que la pendiente al equilibrio

$$\left(\frac{d\eta}{di}\right)_{i=0} \text{ o } \left(\frac{de}{di}\right)_{i=0} \text{ es siempre positiva.}$$

1.2. Curvas de Polarización.

1.2.1 Definición

El objetivo de la cinética electroquímica es el estudio de la velocidad V , por lo tanto, de la densidad de corriente i , en función de los diferentes parámetros que pueden influir sobre ella. El parámetro más importante es la tensión e del electrodo.

En efecto; si $e = e_{th}$, la corriente que circula es nula; si $e \neq e_{th}$, la corriente circula en un sentido bien determinado.

Se tendrá entonces información sobre la velocidad de



una reacción electroquímica estudiando la variación de la densidad de corriente en función de la tensión o viceversa. Estas variaciones se representan por curvas $e = f(i)$ o $i = f(e)$, llamadas **Curvas de Polarización**, correspondientes a la reacción considerada.

La curva $\eta = f(i)$ se llama igualmente, curva de polarización de la reacción. Pasa por el origen y sólo se diferencia por una traslación de la curva $e = f(i)$.

1.2.2. Trazado de las curvas de Polarización.

Para el trazado de las curvas de polarización existen fundamentalmente dos tipos de montajes:

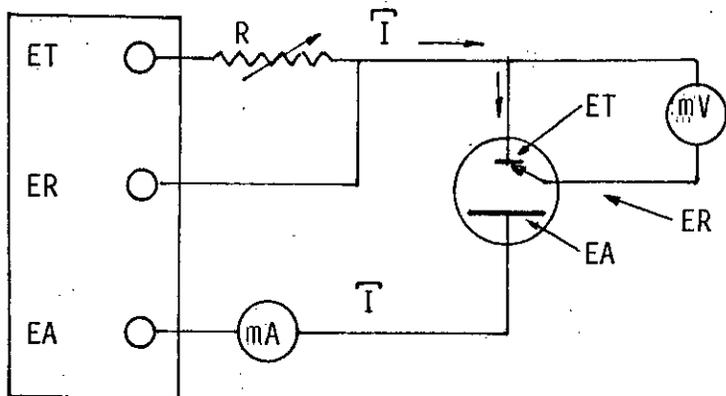
- **Montaje intensiostático:** Es aquel en el cual la intensidad de corriente I que circula a través del electrodo es impuesta por un intensiostato (Fig. 1.5). Prácticamente, un circuito que comprende una resistencia mucho más grande que la resistencia interior de la celda estudiada es intensiostático. La densidad de corriente, impuesta se representa por el símbolo \bar{i} . Se hace variar esta intensidad de manera discontinua o continua y se registra $e = f(\bar{i})$. El trazado de la curva de polarización así obtenida se llama **Intensiodinámico** o **Intensiocinético**.

El montaje intensiostático es el único de aplicación industrial por cuanto la disposición en serie de un gran número de celdas de electrólisis constituye una resistencia importante.

- **Montaje Potenciostático:** Es aquel en el cual la



tensión \bar{e} del electrodo es impuesta por un potencio-
 stato (Fig. 1.6). El trazado obtenido $i = f(\bar{e})$, de manera dis-
 continua o continua, se llama Potenciodinámico o Potencioci-
 nético.



$$e = f(\bar{I})$$

\bar{I} : manual

\bar{I} : $f(t)$

POTENCIOSTATO

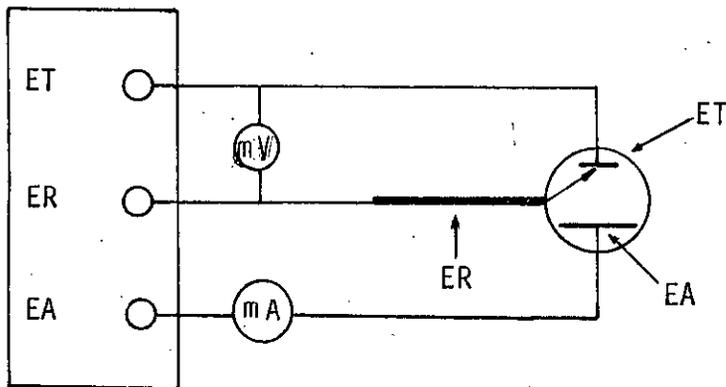
ET = Electrodo de Trabajo

ER = Electrodo de Referencia

EA = Electrodo de Auxiliar

FIG.: 1.5

MONTAJE INTENSIOSTATICO



$$i = f(\bar{e})$$

\bar{e} : manual

\bar{e} : $f(t)$

POTENCIOSTATO

FIG. 1.6.

MONTAJE POTENCIOSTATICO

1.2.3 Formas de las Curvas de Polarización.

Dado que una curva de polarización representa la variación de la velocidad de la reacción electroquímica correspondiente en función de la tensión; su forma va a depender de esta velocidad.

Se presenta en la figura 1.7, de manera general, la forma de la curva $e = f(i)$, según si la reacción es rápida o lenta.

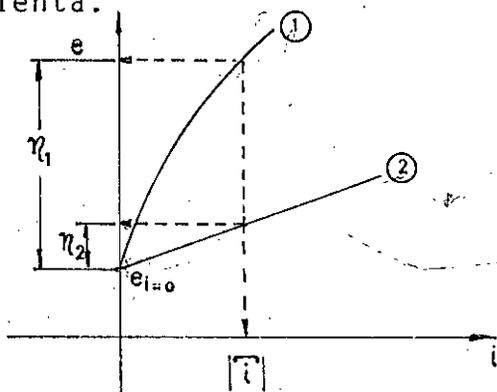


FIG.: 1.7
FORMAS DE LA CURVA DE POLARIZACION, SEGUN SI LA REACCION ES RAPIDA 2 (1) O LENTA 1 (2).

Para una densidad de corriente impuesta (en valor absoluto) $|i|$, si:

1. η es elevada (η_1 , reacción 1), implica que la reacción de electrodo es lenta.
2. η es pequeña (η_2 , reacción 2), implica que la reacción de electrodo es rápida.

Se tiene entonces, diferentes tipos de curvas de polarización, según la cinética de la reacción (Fig. 1.8) y se distinguen los casos siguientes:



a) La reacción es rápida en los dos sentidos, Fig. 1.8-b:

Se dice que el sistema es reversible, o mejor cuasireversible. Una pequeña sobretensión positiva o negativa es suficiente para provocar el flujo de una corriente importante. La pendiente de la curva en el origen $(\frac{de}{di})_{i=0}$ es pequeña

y en el caso límite, si el sistema es perfectamente reversible, desde el punto de vista termodinámico, $\frac{de}{di}$ es cero en la vecindad del origen y la curva de polarización es una horizontal (fig. 1.8-a).

Como ejemplos de sistemas cuasireversibles se puede considerar el depósito o la disolución anódica de ciertos metales, llamados normales (Cd, Sn, Pb).

b) La reacción es lenta en los dos sentidos, Fig. 1.8-d:

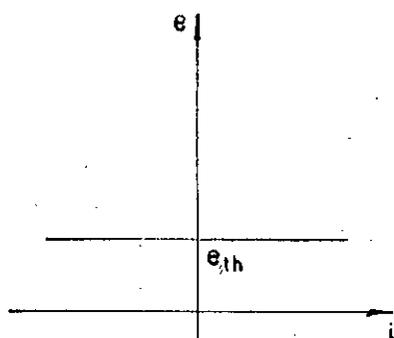
Se dice que el sistema es irreversible. Se requiere una sobretensión mínima η_m en ambos sentidos, para hacer circular una corriente que se pueda detectar. Esta sobretensión mínima no se puede definir bien, puesto que depende de la sensibilidad de los instrumentos de medición.

En toda la zona, donde la corriente permanece prácticamente nula; el electrodo es indiferente respecto al sistema considerado y se llama electrodo idealmente polarizable. Se puede citar como ejemplo, el sistema H_2/H^+ sobre un electrodo de mercurio.

c) La reacción es lenta en un sólo sentido, (Fig. 1.8-e):

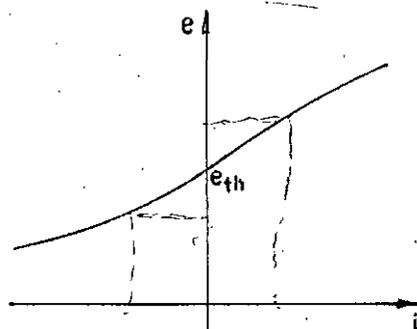
Existe una sobretensión mínima catódica o anódica (fig. 1.8-e) y la curva de polarización es asimétrica. Como





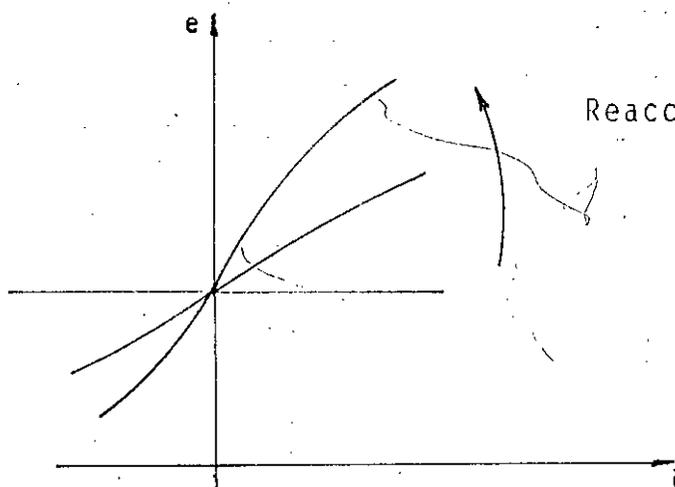
(a)

Reacción infinitamente rápida
en ambos sentidos.
(sistema reversible)



(b)

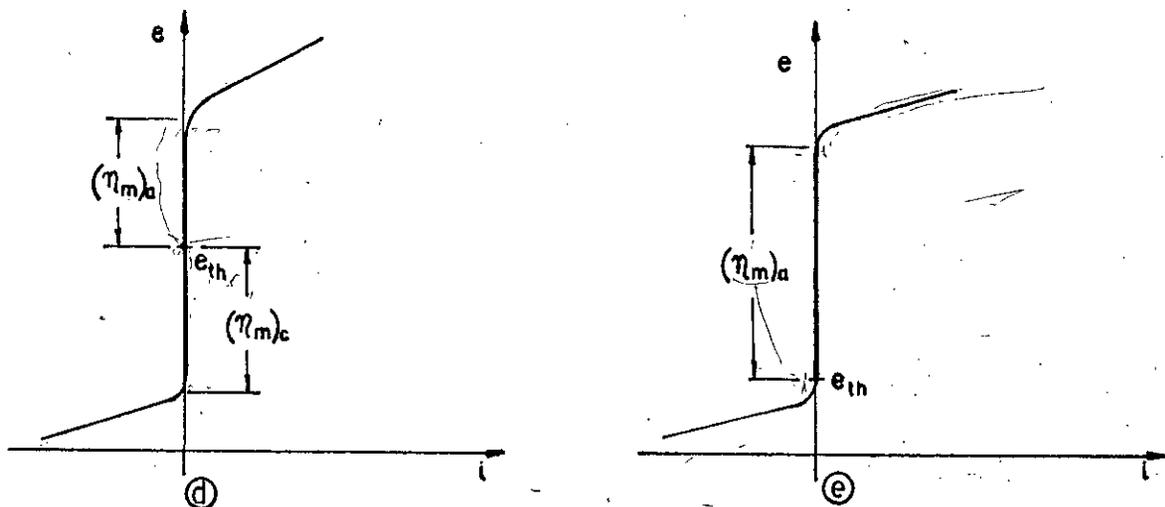
Reacción rápida en ambos
sentidos.



(c)

Reacción es más lenta.





Reacción lenta en los dos sentidos

Reacción lenta en un sólo sentido. (lenta en el sentido de la oxidación).

$(\eta_m)_a$: Sobretensión mínima anódica

$(\eta_m)_c$: Sobretensión mínima catódica

FIG.: 1.8

DIFERENTES TIPOS DE CURVAS DE POLARIZACION.

ejemplos, se puede citar, el depósito catódico de ciertos metales (Fe, Cr, Ni) y el desprendimiento anódico de oxígeno sobre platino. La asimetría observada en estos casos, resulta de la intervención en un solo sentido, de un fenómeno adicional que influye sobre la cinética de la reacción en ese sentido (cristalización del metal, formación de una película gaseosa alrededor del electrodo, existencia de una etapa intermediaria).

1.3. Ley de TAFEL.

La Ley de TAFEL es una ley experimental desarrollada por TAFEL en el año 1905, para la reducción del protón. Esta ley da la ecuación de la curva de polarización de un electrodo simple reversiblemente polarizable, de un sistema cuasireversible.

Ella se expresa por las relaciones siguientes:

- Para una oxidación anódica ($i > 0$).

$$\eta_a = a + b \ln i \quad (b > 0)$$

- Para una reducción catódica ($i < 0$)

$$\eta_c = a' - b' \ln |i|$$

En coordenadas semi-logarítmicas, estas relaciones se representan por rectas (fig. 1.9).



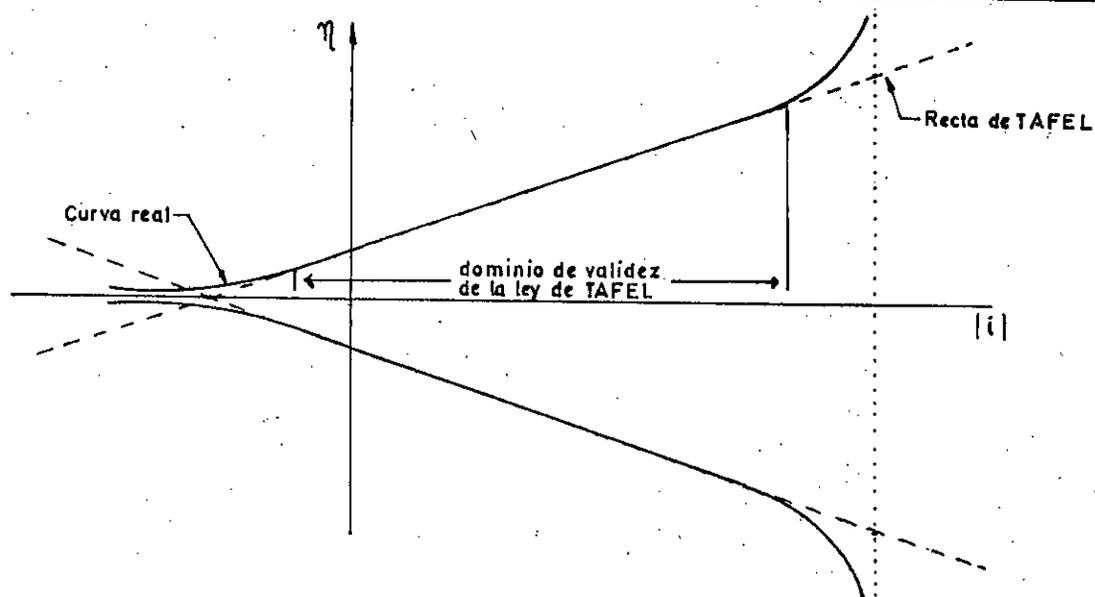


FIG.: 1.9.

RECTAS DE TAFEL (Coordenadas semi-logarítmicas)

La ley de TAFEL es válida cuando i no es ni demasiado pequeña ni demasiado grande; es decir para un sistema un poco alejado del equilibrio. Esto, es evidente, pues para $i = 0$, se debe tener $\eta = 0$ y no $\eta = \pm \infty$ como lo indicaría la ley de TAFEL. Cuando i es demasiado grande, esta ley tampoco es válida, pues interviene el fenómeno de difusión en fase líquida.

Si las reacciones anódicas y catódicas consideradas son las dos reacciones inversas de un mismo sistema cuasi-reversible, las dos rectas de TAFEL se cortan sobre el eje de las abscisas, para una densidad de corriente i_0 . Se tiene entonces:

$$\ln i_0 = - \frac{a}{b} = \frac{a'}{b'}$$

y ellas son, a menudo, casi simétricas respecto a este eje.

En coordenadas lineales; las curvas de TAFEL Anódicas y Catódicas para un mismo sistema, tienen la forma representada en la figura 1.10

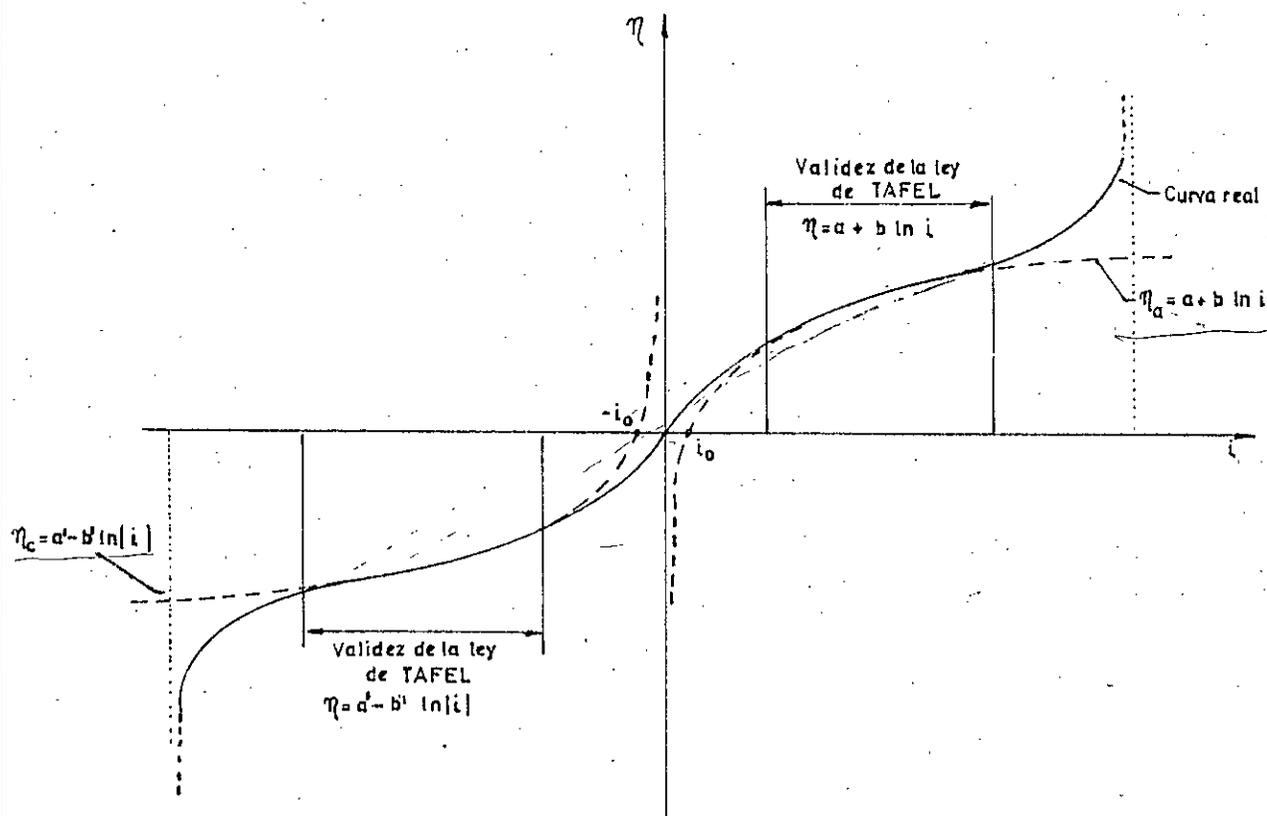


FIG.: 1.10

CURVAS DE TAFEL (Coordenadas lineales)

La ley de TAFEL, juega en electroquímica un rol considerable y como se verá en el capítulo 2; fue tratando de justificarla teóricamente que se llegó a las hipótesis correctas relativas al mecanismo de una reacción electroquímica.

CAPITULO 2:

RELACIONES FUNDAMENTALES DE LA CINETICA ELECTROQUIMICA.

2.1. Primera Teoría de la Sobretensión de Hidrógeno.

Como se dijo en el capítulo anterior; fueron los intentos realizados para justificar teóricamente la ley de TAFEL, que condujeron a la interpretación correcta de la **Sobretensión**.

El caso del desprendimiento catódico de hidrógeno, corespondiente a la reacción:



fue particularmente estudiado, se verifica que la ley de TAFEL se cumple bastante bien, en un amplio dominio de tensión, (Fig.: 2.1.) según:

$$\eta = a' - b' \log |i| \quad (2.2.)$$

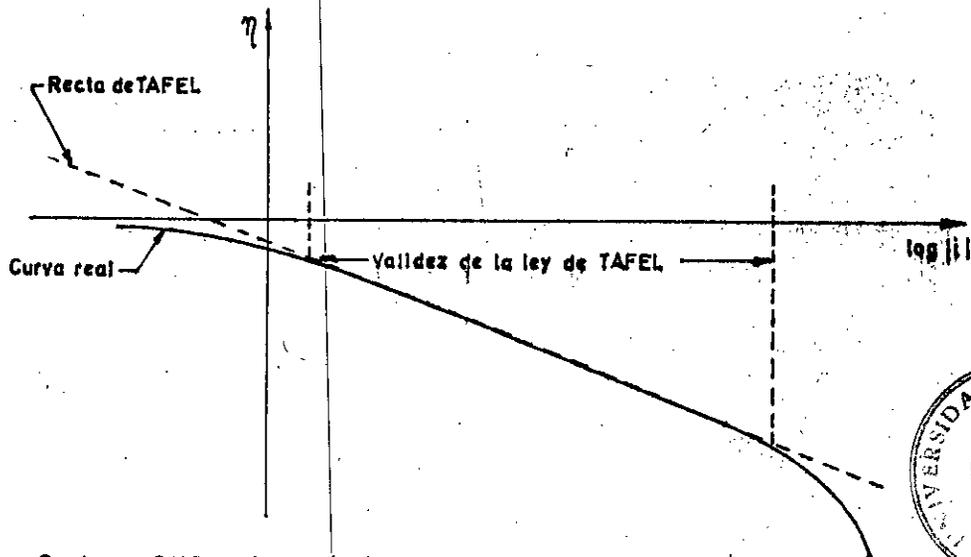


FIG.: 2.1. CURVAS $\eta(i)$ PARA EL SISTEMA H^+/H_2



Para el sistema H^+/H_2 , se encontró experimentalmente, que el valor de la pendiente b' , para varios metales, es próximo de 0,12; es decir, si se utiliza, logaritmos naturales, próximo de $\underline{2} \times \frac{RT}{F}$.

Por lo tanto; es esta ley:

$$\eta = a' - 2 \cdot \frac{RT}{F} \ln |i| \quad (2.3.)$$

que los electroquímicos se han esforzado de justificar, desde TAFEL y durante varios decenios.

El razonamiento siguiente, sugerido por el mismo TAFEL, parecía a priori, poder entregar una solución; se trata pues, de la primera teoría de la sobretensión de hidrógeno.

La formación de hidrógeno, por reducción del ion H^+ , implica dos etapas sucesivas:

- 1) Una etapa electroquímica : $H^+ + e \longrightarrow H$ (1)
(etapa de transferencia electrónica)
- 2) Una etapa química : $2H \longrightarrow H_2$ (2)
(etapa de recombinación atómica)

Cada una de estas etapas posee su propia velocidad, y en el caso general, ambas velocidades intervienen para fijar la velocidad global del proceso; es lo que se llama un **régimen cinético mixto**. En este caso, se muestra en cinética general que el proceso global, tiende hacia un régimen estacionario, donde las velocidades de las dos etapas son iguales; es decir, cuando la concentración en átomos de H en la superficie del electrodo no varía más. Este régimen se logra en



un tiempo teóricamente infinito.

Sin embargo, si una de las etapas es infinitamente rápida, con respecto a la otra, el proceso correspondiente alcanza inmediatamente su estado de equilibrio y es el otro proceso que impone su velocidad a la reacción global; es el proceso limitante. Se dice que el régimen cinético es puro y el estado estacionario se alcanza desde el inicio de la reacción electroquímica.

Ahora bien; en el caso del hidrógeno, el primer proceso, es una reacción entre iones y electrones; el segundo, una reacción entre átomos neutros, y desde ARRHENIUS hasta hacia 1920 e incluso después, prevalecía la idea que generalmente, las reacciones del primer tipo eran mucho más rápidas que las del segundo.

La primera hipótesis que se hizo, fue entonces, de suponer naturalmente, que es la etapa de recombinación de átomos, la que determina la velocidad global. En estas condiciones, y puesto que el estado estacionario se alcanza desde el inicio, se tiene siempre:

$$\frac{d[H]}{dt} = \left(\frac{d[H]}{dt} \right)_1 + \left(\frac{d[H]}{dt} \right)_2 = 0 \quad (2.4.)$$

La velocidad de formación de átomos H según la primera etapa es proporcional a la densidad de corriente i que atraviesa el electrodo, o sea:

$$\left(\frac{d[H]}{dt} \right)_1 = \frac{|i|}{F}$$



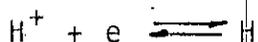
La velocidad de desaparición de estos mismos átomos, de acuerdo a la segunda etapa y admitiendo que ésta es de orden 2, vale:

$$-\left(\frac{d[H]}{dt}\right)_2 = k [H]^2$$

Reemplazando en la ec.(2.4); se tiene que:

$$|i| = k F [H]^2$$

Por otra parte; dado que el primer proceso está en equilibrio (reacción (1) es infinitamente rápida), la tensión tomada por el electrodo es aquella dada por la ley de NERNST, según:



$$e = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{[H]} \quad (2.5.)$$

Reemplazando:

$$e = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{\sqrt{\frac{|i|}{kF}}}; \text{ de donde:}$$

$$e = \frac{RT}{2F} \ln (kF) - 0,06 \text{ pH} - \frac{RT}{2F} \ln |i|$$

La sobretensión vale entonces:

$$\eta = e - e_{th} \quad ; \quad e_{th} = -0,06 \text{ pH}$$

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln (kF) - \frac{RT}{2F} \ln |i| \quad (2.6.)$$



Esta sobretensión es de la forma prevista por la ley de TAFEL, : $\eta = a - b \log |i|$; pero, el coeficiente b correspondiente vale $\frac{0,06}{2}$, en lugar de ser próximo a $2 \times 0,06$, como lo muestra la experiencia.

Por lo tanto, esta teoría no es satisfactoria. Sin embargo, ella tuvo el gran mérito de abrir la vía a una teoría correcta de la sobretensión; pues, todos los esfuerzos que se hicieron para mejorarla, fueron en vano. Fue necesario, admitir finalmente que la hipótesis de partida era falsa y que al menos en ciertos casos es una etapa electrónica que impone su velocidad a la reacción global.

Se estudiará a continuación, la teoría moderna, basada en esta segunda hipótesis.



2.2. Teoría actual de la Sobretensión de Activación.

Esta teoría que se encontraba en germinación, bajo una forma incompleta e incorrecta en los trabajos de BUTLER en 1924, fue propuesta bajo su forma casi definitiva en 1930 por ERDEY-GRUZ y VOLMER. Sin embargo; fue en la Unión Soviética, bajo el impulso, netamente de FRUMKIN que ella fue desarrollada y aplicada desde su origen. En los otros países; y a pesar de los esfuerzos de AUDUBERT en Francia y de BOWDEN en Inglaterra, ella permaneció prácticamente ignorada y sólo llamó la atención a partir de 1949, fecha de la creación del Comité Internacional de Termodinámica y Cinética Electroquímica (C.I.T.C.E.), lo que ha llegado a ser hoy día la Sociedad Internacional de Electroquímica (I.S.E.).

2.2.1. Fórmula de BUTLER - VOLMER.

Bajo su forma clásica, esta teoría conduce a la velocidad de un proceso electroquímico; es decir, a la relación $i = f(e)$, cuando es la etapa de transferencia de electrones (etapa electroquímica) que controla sólo la velocidad del proceso global. Tal régimen Cinético, se llama **régimen puro de transferencia electrónica** o **régimen de Activación**.

Se considera la reacción, según:



que se desarrolla (en un sentido o en el otro), sobre el electrodo estudiado y se supone que esta reacción es de primer orden, respecto a ox y Red. La corriente total que atravieza el electrodo es la suma algebraica de dos corrientes, una de



reducción (negativa), correspondiente a la reacción de izquierda a derecha (i_{Red}) y una de oxidación (positiva) para la reacción de derecha a izquierda (i_{ox}):

$$i = i_{ox} + i_{Red} \quad ; \quad i_{ox} > 0 \quad (2.8)$$

$$i_{Red} < 0$$

donde:

$$i_{ox} = nF\bar{k} [Red] \quad (2.9)$$

$$i_{Red} = -nF\bar{k} [ox]$$

Las constantes de velocidad \bar{k} y \bar{k} pueden ser expresadas a partir de la teoría de velocidades absolutas (llamadas también del complejo activado) de EYRING (1935), de la manera siguiente:

$$\bar{k} = \frac{kT}{h} \frac{[Red]^*}{[Red]} \quad (2.10)$$

$$\bar{k} = \frac{kT}{h} \frac{[ox]^*}{[ox]}$$

donde:

k es la constante de BOLTZMANN ($k = \frac{R}{N}$)

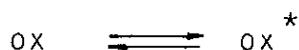
h es la constante de PLANCK

$[Red]^*$ y $[ox]^*$ son las concentraciones en complejo activado respectivamente para la oxidación y la reducción.

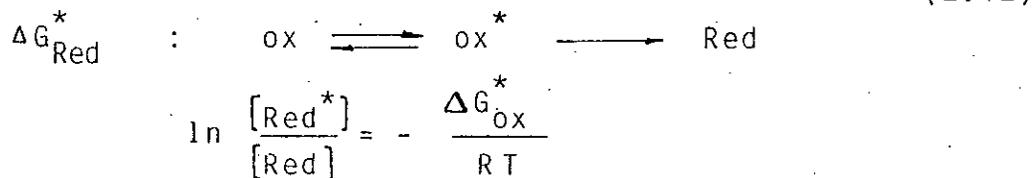
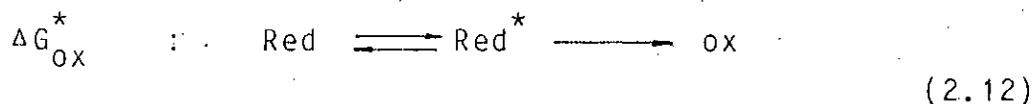
Los cuocientes $\frac{[Red]^*}{[Red]}$ y $\frac{[ox]^*}{[ox]}$ que figuran en



estas expresiones son iguales a las constantes de acción de masa (o constantes de equilibrio) respectivas de los equilibrios:



Si se designa por ΔG_{ox}^* y ΔG_{Red}^* las energías libres de activación correspondiente respectivamente a la oxidación y a la reducción. (obsérvese que el paso de Red a Red* es el proceso inicial de la oxidación de Red a ox y la energía libre de activación correspondiente será por lo tanto designada por ΔG_{ox}^* . Lo mismo será ΔG_{Red}^* para el paso de ox a ox*). Se tiene que:



$$\ln \frac{[\text{Red}^*]}{[\text{Red}]} = - \frac{\Delta G_{\text{ox}}^*}{RT} \quad (2.13)$$

$$\ln \frac{[\text{ox}^*]}{[\text{ox}]} = - \frac{\Delta G_{\text{Red}}^*}{RT}$$

Reemplazando en la ec.(2.9):

$$i_{\text{ox}} = nF \frac{kT}{h} [\text{Red}] \exp \left(- \frac{\Delta G_{\text{ox}}^*}{RT} \right) \quad (2.14)$$

$$i_{\text{Red}} = - nF \frac{kT}{h} [\text{ox}] \exp \left(- \frac{\Delta G_{\text{Red}}^*}{RT} \right)$$



En estas expresiones, los factores pre-exponenciales son independientes de la tensión e del electrodo; pero, las energías libres de activación ΔG_{Ox}^* y ΔG_{Red}^* dependen de e . En efecto; la reacción electroquímica considerada aquí implica una transferencia de carga a través de la barrera de potencial existente en la doble capa. Para una reducción por ejemplo; son los electrones que deben abandonar el electrodo hacia el oxidante. No se analizará en este curso el mecanismo exacto de esta transferencia; sin embargo, en todos los casos se considera que si la tensión absoluta $\Delta \phi$ del electrodo es positiva, tal desplazamiento de carga será perturbado por el campo eléctrico. Para una oxidación, contrariamente, la presencia de una tensión positiva facilitará la transferencia.

Por otra parte la transferencia de la carga nF a través de la barrera $\Delta \phi$, corresponde a una energía entregada (en valor algebraico) al sistema $\pm nF \Delta \phi$, según el sentido de la transferencia. La hipótesis fundamental de la teoría consiste en admitir que una fracción α de esta energía contribuye a disminuir la energía libre de activación de la oxidación y una fracción β de la misma energía aumenta la energía libre de activación de la reducción. Se puede escribir entonces que:

$$\Delta G_{\text{Ox}}^* = (\Delta G_{\text{Ox}}^*)_0 - \alpha n F \Delta \phi$$

$$\Delta G_{\text{Red}}^* = (\Delta G_{\text{Red}}^*)_0 + \beta n F \Delta \phi$$



(2.15)

Los coeficientes α y β se llaman **coeficientes de transferencia** o **factores de simetría** de la reacción anódica y catódica respectivamente. $(\Delta G_{\text{Ox}}^*)_0$ y $(\Delta G_{\text{Red}}^*)_0$ representan



las energías de libre activación de las reacciones para una tensión absoluta nula. Dado que $\Delta\phi$ no es medible, se introduce la tensión relativa e del electrodo, que se diferencia de $\Delta\phi$ por una constante. Las energías libres de activación se expresan, entonces, como:

$$\Delta G_{\text{ox}}^* = A_{\text{ox}}^0 - \alpha n F e \quad (2.16)$$

$$\Delta G_{\text{Red}}^* = A_{\text{Red}}^0 + \beta n F e$$

Reemplazando, estas expresiones en las de i_{ox} y i_{Red} (ec.2.14), se obtiene:

$$i_{\text{ox}} = n F \frac{kT}{h} [\text{Red}] \exp\left(-\frac{A_{\text{ox}}^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha n}{RT} F e\right) \quad (2.17)$$

$$i_{\text{Red}} = -n F \frac{kT}{h} [\text{ox}] \exp\left(-\frac{A_{\text{Red}}^0}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta n}{RT} F e\right)$$

Reagrupando las constantes, se tiene que:

$$i_{\text{ox}} = n F k_{\text{ox}} [\text{Red}] \exp\left(\frac{\alpha n}{RT} F e\right) \quad (2.18)$$

$$i_{\text{Red}} = -n F k_{\text{Red}} [\text{ox}] \exp\left(-\frac{\beta n}{RT} F e\right)$$

Por lo tanto,

$$i = n F \left[k_{\text{ox}} [\text{Red}] \exp\left(\frac{\alpha n}{RT} F e\right) - k_{\text{Red}} [\text{ox}] \exp\left(-\frac{\beta n}{RT} F e\right) \right] \quad (2.19)$$

k_{ox} etc



Cuando el electrodo, se encuentra en el equilibrio termodinámico ($e = e_{th}$), la corriente total i es nula, y se tiene entonces que:

Cuando $e = e_{th}$, $i = 0$

Por lo tanto: $i_{ox} = i_{Red} = i_0$

donde i_0 es la densidad de corriente de intercambio.

$$i_0 = nFk_{ox} [Red] \exp\left(\frac{\alpha n}{RT} F e_{th}\right) = nFk_{Red} [ox] \exp\left(-\frac{\beta n}{RT} F e_{th}\right) \quad (2.20)$$

Reemplazando este valor de i_0 en la ec. 2.19, y teniendo en cuenta la definición de la sobretensión $\eta = e - e_{th}$, se tiene:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (2.21)$$

Esta fórmula es conocida generalmente bajo el nombre de fórmula de BUTLER-VOLMER. Ella expresa la ley fundamental de la sobretensión en régimen puro de transferencia.



2.2.2. Curva de Polarización.

La figura 2.1., representa en un diagrama $\eta - i$ las dos corrientes parciales i_{ox} e i_{Red} y la corriente total i .

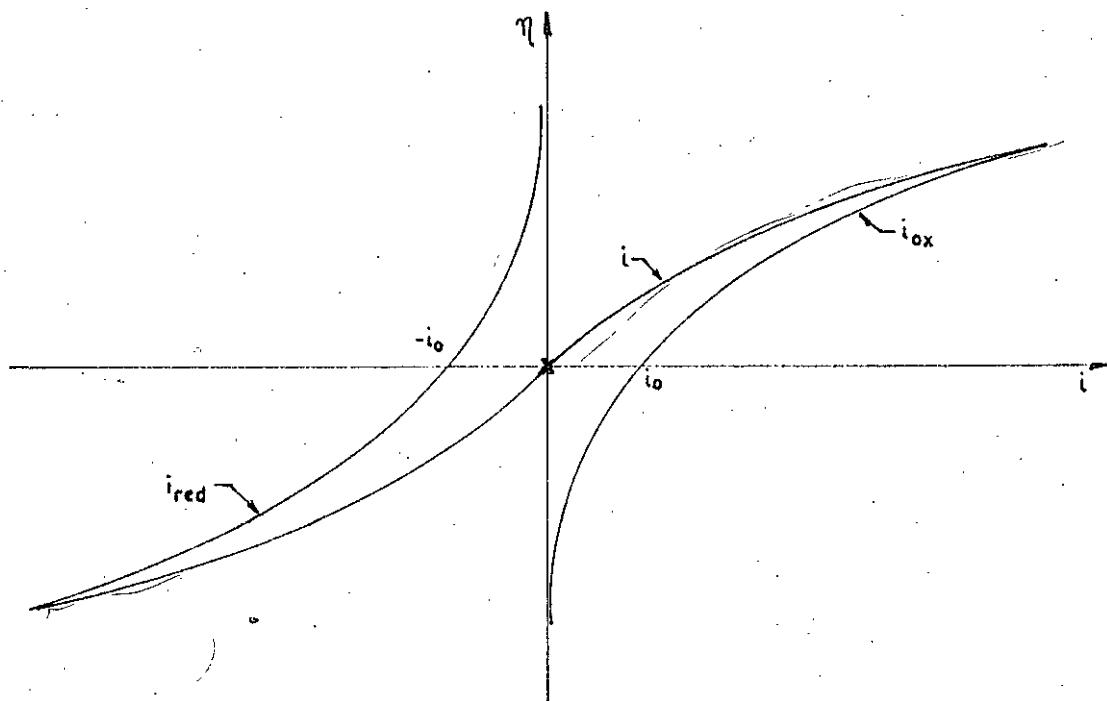


FIG.: 2.1.

CORRIENTES PARCIALES Y CORRIENTE TOTAL.

2.3. Leyes Límites de la Sobretensión.

Son importantes dos casos particulares: el de sobretensiones elevadas y el de sobretensiones pequeñas.

2.3.1. Caso de Sobretensiones elevadas, Rectas de TAFEL.

Si η es muy diferente de cero, uno de los



términos de la fórmula de BUTLER-VOLMER, se hace despreciable respecto al otro. Por ejemplo, para η positiva bastante grande, se podrá escribir:

$$i = i_{ox} = i_0 \exp \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right)$$

De donde:

$$\eta = - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i \quad (2.22)$$

que es de la forma prevista por la ley experimental de TAFEL.

De la misma manera; para η negativa, bastante grande, en valor absoluto, se tendrá:

$$\eta = \frac{RT}{\beta n F} \ln i_0 - \frac{RT}{\beta n F} \ln |i| \quad (2.23)$$

En coordenadas semi-logarítmicas ($\eta - \log i$), estas dos ecuaciones son representadas por las dos rectas de TAFEL (Fig. 2.2.). Estas dos rectas son simétricas respecto al eje de las abscisas, solamente si $\alpha = \beta$.



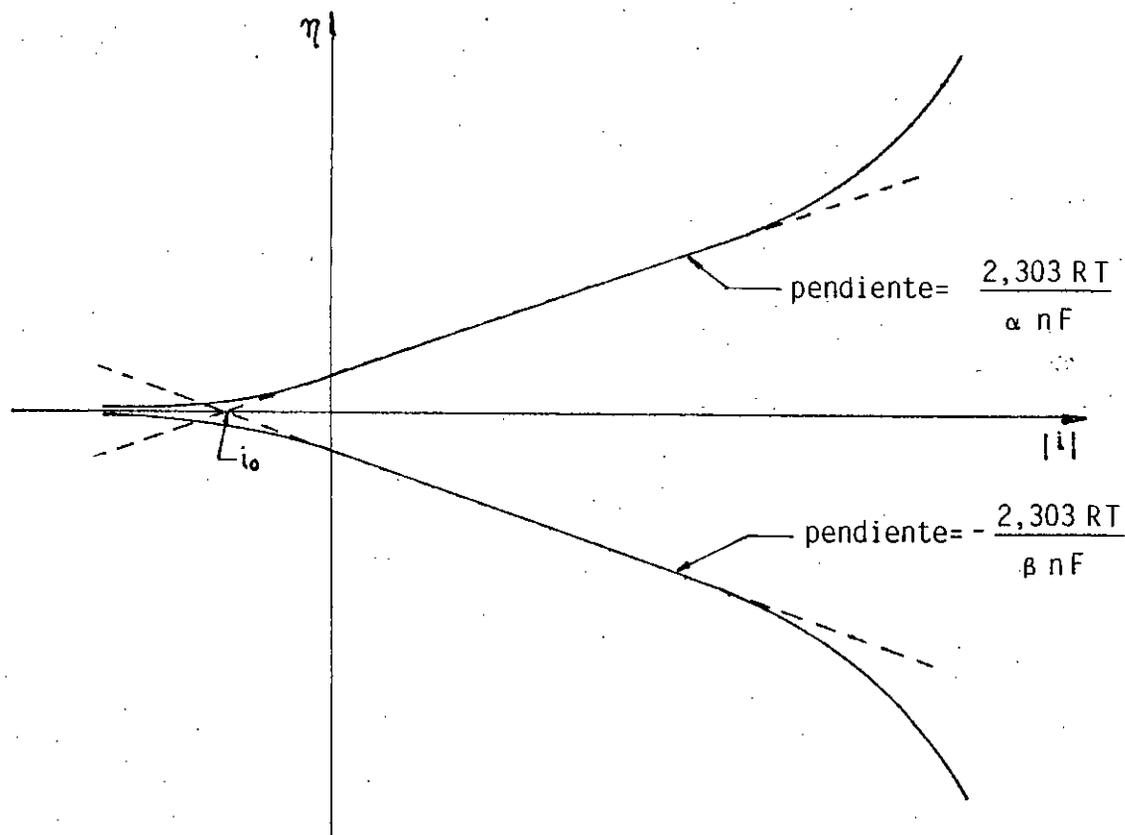


FIG.: 2.2.

RECTAS DE TAFEL.
(Coordenadas semi-logarítmicas)



La aproximación de TAFEL será válida con un error del orden de 1%, del lado anódico si $i_{ox} > 10^2 |i_{Red}|$; o sea si la $\alpha > \frac{0,12}{n}$ Volts.

2.3.2. Caso de sobretensiones pequeñas. Aproximación cerca del equilibrio.

Si α es pequeña, se puede desarrollar en serie (1) las funciones exponenciales, limitándose al 1er. orden. Considerando que $\alpha + \beta = 1$, se tiene:

$$i = \frac{i_0 n F}{RT} \alpha \quad (2.23)$$

que representa la ecuación de la tangente en el origen de la curva de polarización. Si se expresa esta ecuación en función de la intensidad total $I = i \cdot S$, que atraviesa el electrodo de superficie S , se tiene la relación:

$$\alpha = \frac{RT}{nF} \frac{1}{i_0 S} I \quad (2.24)$$

si,

$$R^* = \frac{RT}{nF i_0 S}, \quad \text{la expresión (2.24)}$$

queda idéntica a la ley de OHM:

$$\alpha = R^* I$$

El término R^* , análogo a una resistencia, constituye la **resistencia de polarización** del electrodo. En este caso; esta resistencia corresponde a una cinética

(1) : Serie exponencial : $e^X = 1 + X + \frac{X^2}{2!} + \frac{X^3}{3!} + \dots + \frac{X^n}{n!} \approx 1 + X$ (1er. orden).



controlada solamente por la transferencia electrónica. Se le llama, entonces, **resistencia de polarización de transferencia o de activación** (de ahí el *) para recordar que la transferencia electrónica es un proceso activado.

Recordemos que, la aproximación en el origen es válida cuando $\alpha \ll \frac{RT}{\alpha n F}$; o sea a 25°C,

$$\alpha < 10 \text{ mV}$$

2.3.3. Circuito equivalente de un electrodo.

Si se considera a la vez, la resistencia de polarización, y la capacidad de la doble capa electroquímica; se ve que, desde el punto de vista eléctrico; un electrodo donde ocurre una reacción electroquímica; puede ser considerado, para sobretensiones pequeñas, como equivalente a un circuito que comprende la resistencia R^* y la capacidad diferencial C en paralelo (puesto que la corriente continua puede atravesar el sistema).

Se agrega, además, eventualmente una resistencia ohmica en serie R_w , que es importante solamente, si el electrolito es muy poco conductor y sobretodo si se deposita un sólido en la superficie del electrodo. El conjunto, constituye el circuito equivalente del electrodo (Figura 2.3)

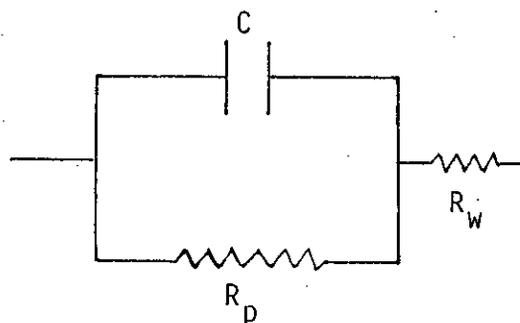


FIG.: 2.3
CIRCUITO EQUIVALENTE DE UN
ELECTRODO CON CIRCULACION
DE CORRIENTE.

2 4. Influencia de la concentración sobre la densidad de corriente de intercambio, i_0 .

Considerando que:

$$i_0 = nFk_{ox} [\text{Red}] \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} e_{th}\right) =$$

$$= nFk_{Red} [\text{ox}] \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} e_{th}\right)$$

y

$$e_{th} = e^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{Red}]}$$

se ve que las concentraciones intervienen en i_0 y también en e_{th} .

Reemplazando, en la fórmula de i_0 , el valor de e_{th} , se obtiene:

$$i_0 = nFk_{ox} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} e^0\right) |\text{ox}|^\alpha |\text{Red}|^{1-\alpha} \quad (2.25)$$

$$= nFk_{Red} \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} e^0\right) |\text{ox}|^{1-\beta} |\text{Red}|^\beta$$

Observaciones sobre las dimensiones de las constantes.

Las constantes k_{ox} y k_{Red} , que aparecen en las fórmulas (2.25) poseen dimensión de una densidad de corriente dividida por una carga eléctrica nF y una concentración $[\text{Red}]$ u $[\text{ox}]$ en moles por unidad de volumen; o sea:

$$k [=] \frac{i}{(nF) [\quad]}$$



[\equiv] : tiene las dimensiones de...

lo que corresponde a:

$$\frac{I \cdot L^{-2}}{I \cdot T \cdot mol \cdot L^{-3}} = \frac{L \cdot T^{-1}}{mol}$$

que es la dimensión de una **velocidad/mol**.

Esta misma dimensión se mantiene para sus productos por una exponencial (adimensional).

Es por ello que la constante:

$$k_{ox} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} e^0\right) = k_{Red} \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} e^0\right), \text{ independiente}$$

de las concentraciones en especies electroactivas y llamada **constante de velocidad standard** K^0 , podrá medirse en $cm \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}$.

Al contrario el producto: $n F k^0$ no tiene unidades de densidad de corriente. Sin embargo; se le ha llamado, algunas veces, en forma incorrecta, densidad de corriente de intercambio standard. Se le puede, entonces, designar por **constante de intercambio standard**.

Reemplazando la **constante de velocidad standard**, K^0 en la ec.(2.25), se tiene:

$$\begin{aligned} i_0 &= n F K^0 [ox]^\alpha [Red]^{1-\alpha} \\ &= n F K^0 [ox]^{1-\beta} [Red]^\beta \end{aligned} \quad (2.26)$$



Caso de reacciones de orden diferente de 1.

En los cálculos precedentes, se ha supuesto que las reacciones son de primer orden respecto a Red y ox.

Si se considera el caso general:



y suponiendo orden v respecto a ox y v' respecto a Red; se tiene:

$$\begin{aligned} i_0 &= n F K^0 [\text{ox}]^{v\alpha} [\text{Red}]^{v'(1-\alpha)} \\ &= n F K^0 [\text{ox}]^{v(1-\beta)} [\text{Red}]^{v'\beta} \end{aligned} \quad (2.28)$$

2.5. Factores que influyen sobre las curvas de polarización.

Se considerará, fundamentalmente la influencia de 3 factores: la densidad de corriente de intercambio, i_0 ; la concentración de las especies electroactivas y la naturaleza del metal.

2.5.1. Densidad de Corriente de intercambio, i_0 .

Se considerará los dos casos siguientes:

- a) i_0 grande : la reacción de electrodo es rápida
(Fig.: 2.4-a)
- b) i_0 pequeña : la reacción de electrodo es lenta
(Fig.: 2.4-b)



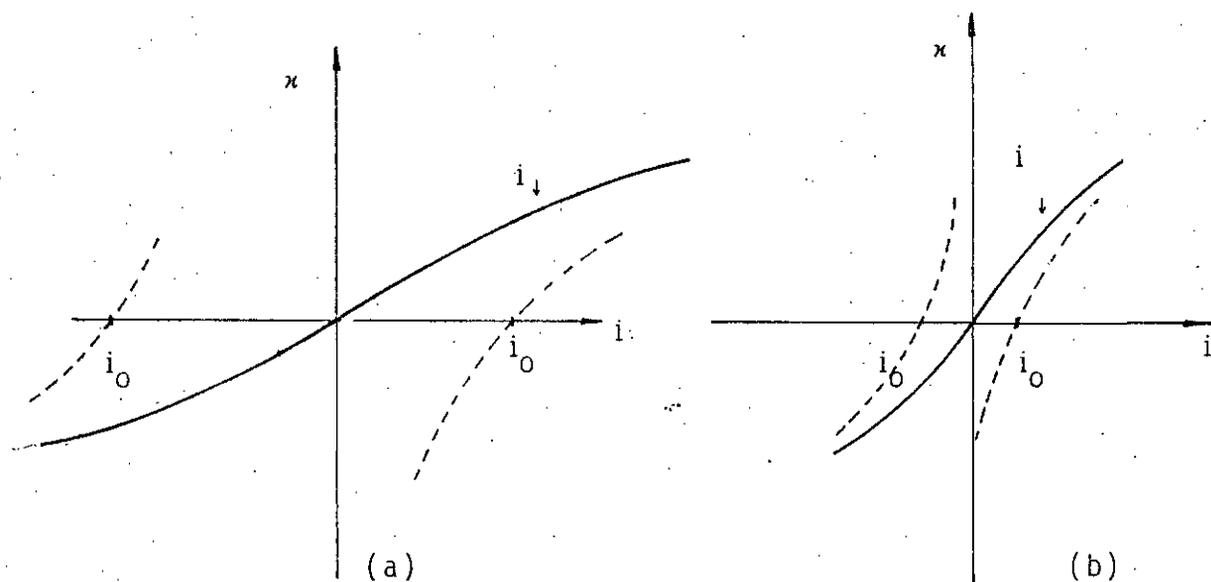


FIG.: 2.4.

INFLUENCIA DE i_0 SOBRE LAS CURVAS DE POLARIZACION.(a) i_0 grande.(b) i_0 pequeña.

2.5.2. Concentración []

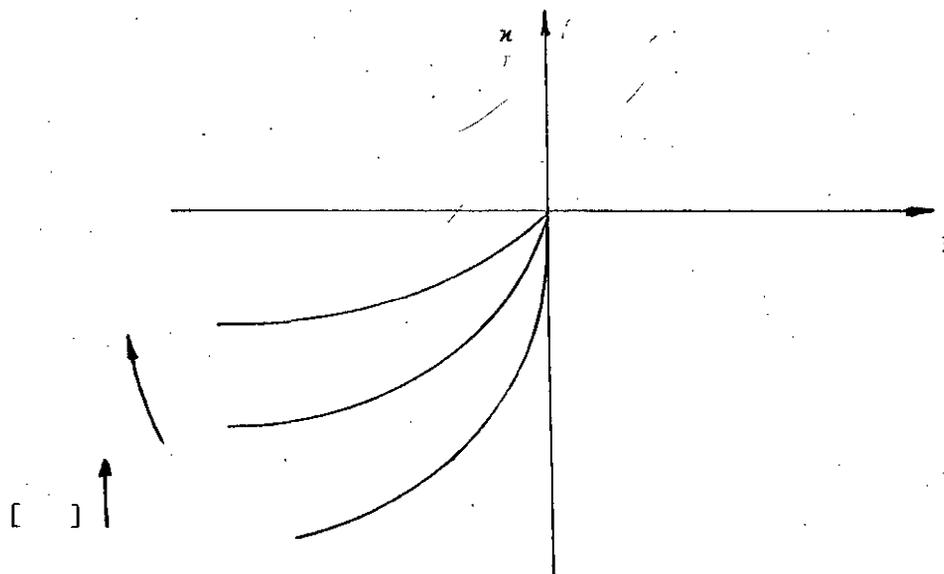


FIG.: 2.5.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION SOBRE LAS CURVAS DE POLARIZACION.

2.5.3. Naturaleza del Metal.

Se considera la reacción de desprendimiento de hidrógeno, según:

$2 H^+ + 2e \rightarrow H_2$; la cinética de esta reacción depende del metal utilizado como cátodo.

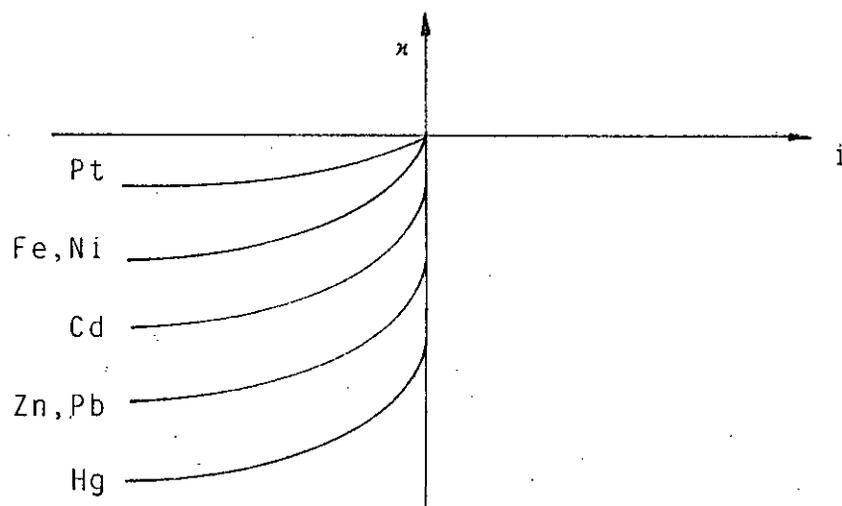


FIG.: 2.6.

INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DEL METAL SOBRE LAS CURVAS DE POLARIZACION.

CAPITULO 3.

CINETICA ELECTROQUIMICA EN REGIMENES DE DIFUSION O DE CRISTALIZACION.

Se tratará en este capítulo, el caso donde la etapa de transferencia está acompañada del proceso de difusión en fase líquida o de cristalización de una fase sólida. Se aplican en estos casos las definiciones generales de un régimen mixto y de un régimen puro.

Se analizará sucesivamente el régimen mixto de difusión - transferencia y su caso límite, el régimen puro de difusión; luego, el régimen mixto de transferencia - cristalización y finalmente el régimen puro de cristalización.

3.1. Régimen mixto de difusión - transferencia.

3.1.1. Perfiles de concentración.

En este caso; la velocidad de aporte por difusión hacia el electrodo, de especies electroactivas es del mismo orden de magnitud que la velocidad de transferencia. De ello; resulta que la concentración de estas especies, en contacto con el electrodo, $[Ox]_{el}$ y $[Red]_{el}$, difieren de su valor en el seno del electrolito, $[Ox]_0$ y $[Red]_0$.

En general; la concentración de toda especie electroactiva X variará con la distancia x del electrodo y con el tiempo. Se designará por $[X](x,t)$. En cada instante, esta función, define un perfil de concentración en x .

Cuando se alcanza el régimen estacionario, este per-



fil llega a ser independiente de t . En ausencia de agitación; la zona de difusión se extiende hasta el infinito. Por el contrario, si el electrolito se agita, la concentración en X permanece constante hasta la vecindad del electrodo y el perfil de concentración, toma entonces, el aspecto representado en la figura 3.1. En contacto con el electrodo, existe una capa de electrolito inmóvil. El paso de esta capa inmóvil a la zona agitada es evidentemente continuo y muy rápido. Pero, el flujo de difusión para $x = 0$ que resulta del perfil es el mismo que si la difusión se efectuara únicamente en la capa de espesor δ_x , definida como lo indica la figura 3.1. con un gradiente de concentración constante igual a:

$$\left(\frac{\partial [X]}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{[X]_o - [X]_{el}}{\delta_x}$$

La capa de espesor δ_x , se llama **Capa de difusión** o **Capa límite de NERNST**.

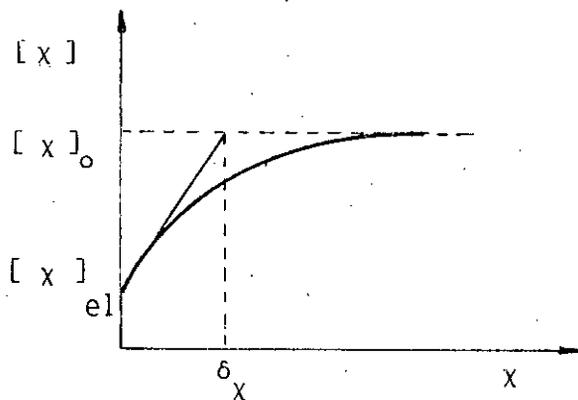


FIG.: 3.1.

Perfil de concentración y Capa de NERNST en régimen de difusión-transferencia



Se debe hacer notar que el espesor de la capa de difusión, el cual es posible calcular en ciertos casos simples de agitación, a partir de las ecuaciones de la hidrodinámica; depende del coeficiente de difusión de la especie X. Existe por lo tanto, un valor de δ_x para cada especie que participa en la reacción.

En particular, para las reacciones simbolizadas por:



se tiene que $\delta_{\text{ox}} \neq \delta_{\text{Red}}$. Los perfiles correspondientes se representan en la figura 3.2., donde i es supuesto positivo.

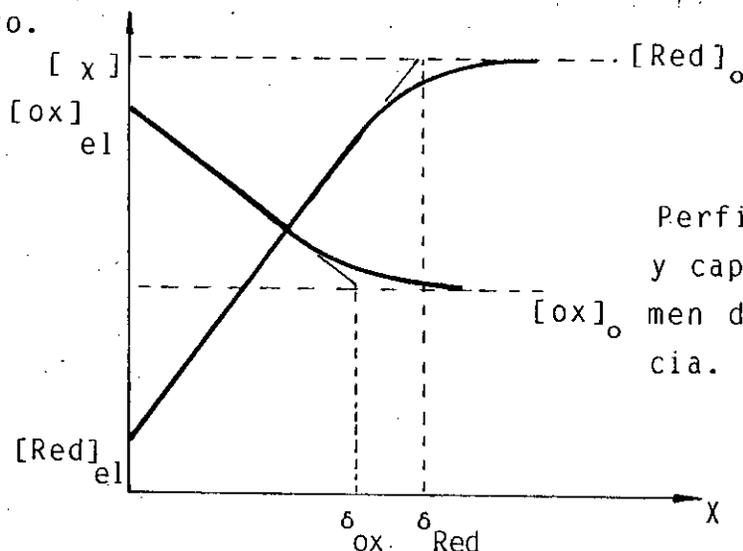


FIG.: 3.2.

Perfiles de concentración y capas de NERNST en régimen de difusión-transferencia.

3.1.2. Ecuación de la sobretensión.

La ecuación base de la sobretensión (2.19) es válida; pero, las concentraciones en oxidante y reductor que allí aparecen son aquellas que existen sobre el electrodo:

$$i_{\infty a} = nFD_{\text{Red}} \frac{[\text{Red}]_0}{\delta_{\text{Red}}} \quad ([\text{Red}]_{\text{el}} = 0) \quad (3.2)$$

$$i_{\infty c} = -nFD_{\text{ox}} \frac{[\text{ox}]_0}{\delta_{\text{ox}}} \quad ([\text{ox}]_{\text{el}} = 0)$$

Admitiendo que δ_{ox} y δ_{Red} son independientes de i , se deduce que:

$$\frac{i}{i_{\infty a}} = 1 - \frac{[\text{Red}]_{\text{el}}}{[\text{Red}]_0}$$

$$\frac{i}{i_{\infty c}} = 1 - \frac{[\text{ox}]_{\text{el}}}{[\text{ox}]_0}$$

de donde los valores de $[\text{Red}]_{\text{el}}$ y $[\text{ox}]_{\text{el}}$ son:

$$[\text{Red}]_{\text{el}} = [\text{Red}]_0 \left(1 - \frac{i}{i_{\infty a}} \right) \quad (3.3)$$

$$[\text{ox}]_{\text{el}} = [\text{ox}]_0 \left(1 - \frac{i}{i_{\infty c}} \right)$$

Introduciendo estos valores en la ley general de la sobretensión (ec. 3.1), se obtiene:

$$i = nF \left[k_{\text{ox}} [\text{Red}]_0 \left(1 - \frac{i}{i_{\infty a}} \right) \exp \left(\frac{\alpha nF}{RT} e \right) - k_{\text{Red}} [\text{ox}]_0 \left(1 - \frac{i}{i_{\infty c}} \right) \exp \left(-\frac{\beta nF}{RT} e \right) \right] \quad (3.4)$$

La densidad de corriente de intercambio, tiene, evidentemente, la misma expresión que en régimen de transferencia puro, puesto que ella corresponde a $i = 0$:



$$i_0 = nFk_{ox} [Red]_0 \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} e_{th}\right) = nFk_{Red} [ox]_0 \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} e_{th}\right)$$

De donde:

$$i = i_0 \left[\left(1 - \frac{i}{i_{\infty a}}\right) \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \kappa\right) - \left(1 - \frac{i}{i_{\infty c}}\right) \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} \kappa\right) \right] \quad (3.5)$$

Finalmente, despejando i :

$$i = i_0 \frac{\exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \kappa\right) - \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} \kappa\right)}{1 + \frac{i_0}{i_{\infty a}} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \kappa\right) - \frac{i_0}{i_{\infty c}} \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} \kappa\right)} \quad (3.6)$$

Esta ecuación constituye la fórmula de la sobretensión en régimen mixto difusión-transferencia. Se observa que cuando:

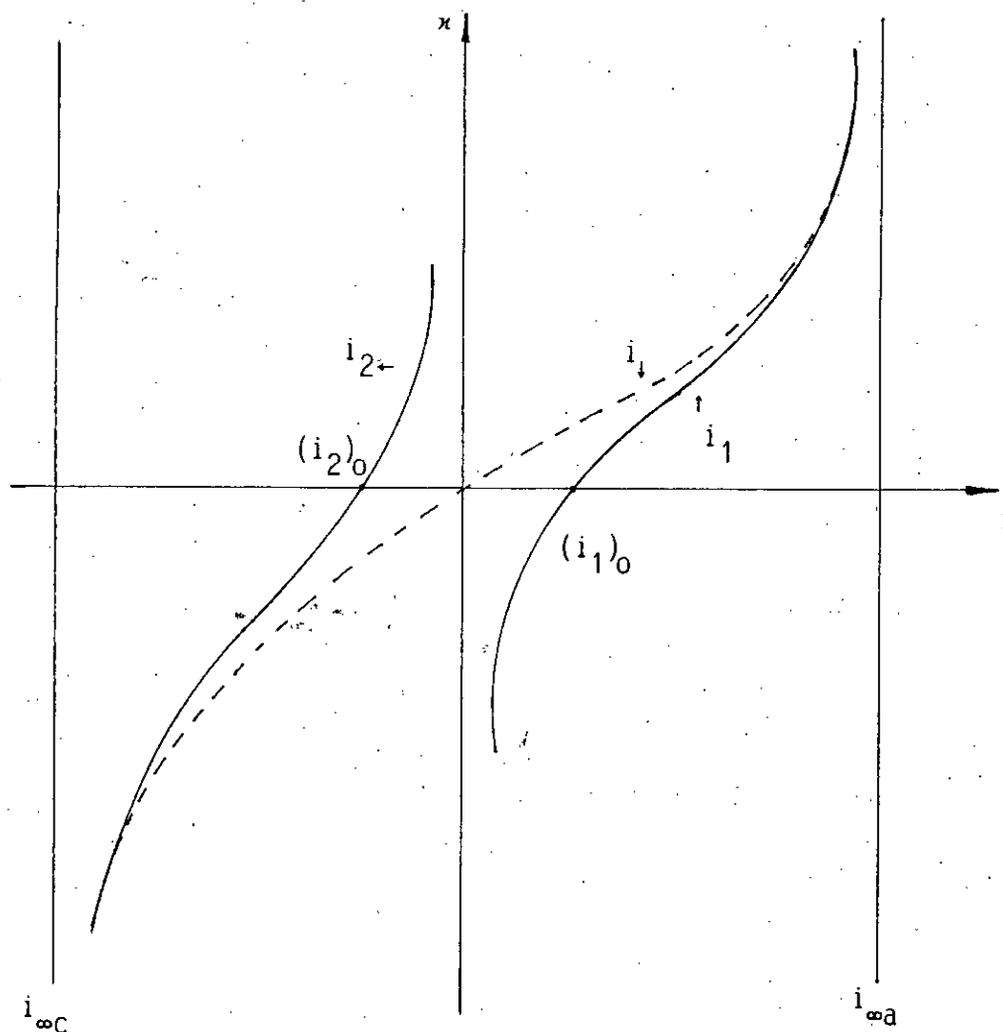
$$\kappa \longrightarrow +\infty ; \quad i \longrightarrow i_{\infty a}$$

$$\kappa \longrightarrow -\infty ; \quad i \longrightarrow i_{\infty c}$$

3.1.3. Forma de la curva de polarización. Corrientes Parciales.

La figura 3.3 representa la curva de polarización correspondiente a la fórmula (3.6).





La corriente i puede ser considerada como la suma de dos corrientes i_1 e i_2 , que valen respectivamente:

$$i_1 = i_0 \frac{\exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} x\right)}{1 + \frac{i_0}{i_{\infty a}} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} x\right) - \frac{i_0}{i_{\infty c}} \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} x\right)} \quad (3.7)$$



$$i_2 = -i_0 \frac{\exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} x\right)}{1 + \frac{i_0}{i_{\infty a}} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} x\right) - \frac{i_0}{i_{\infty c}} \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} x\right)}$$

Cuando $x = 0$, se obtiene:

$$(i_1)_0 = \frac{i_0}{1 + \frac{i_0}{i_{\infty a}} - \frac{i_0}{i_{\infty c}}} \quad (3.8)$$

$$(i_2)_0 = -\frac{i_0}{1 + \frac{i_0}{i_{\infty a}} - \frac{i_0}{i_{\infty c}}}$$

3.1.4 Resistencia de polarización del electrodo

Cerca del equilibrio, para x pequeño, se puede desarrollar en serie exponencial (1er. orden) la expresión de i (ec.3.6); y se obtiene:

$$i = i_0 \frac{\frac{nF}{RT} x}{1 + \frac{i_0}{i_{\infty a}} - \frac{i_0}{i_{\infty c}}} \quad (3.9)$$

De donde:

$$x = \frac{RT}{nF} \left(\frac{1}{i_0} + \frac{1}{i_{\infty a}} - \frac{1}{i_{\infty c}} \right) i \quad (3.10)$$



Esta ecuación tiene la forma de una ley de OHM; lo que conduce a definir una resistencia de polarización del electrodo por:

$$R_p = \frac{1}{S} \frac{RT}{nF} \left(\frac{1}{i_0} + \frac{1}{i_{\infty a}} - \frac{1}{i_{\infty c}} \right) \quad (3.11)$$

Se observa que la resistencia de polarización comprende dos términos:

$$R_p^* = \frac{1}{S} \frac{RT}{nF} \frac{1}{i_0} \quad ; \text{ resistencia de polarización de transferencia (o de activación)}$$

$$R_d = \frac{1}{S} \frac{RT}{nF} \left(\frac{1}{i_{\infty a}} - \frac{1}{i_{\infty c}} \right); \text{ resistencia de polarización de difusión.}$$

Estas dos resistencias están en serie.

3.1.5 Casos particulares. Análisis de la ec.(3.6)

Si $i_{\infty a}$ es muy grande, no se presenta la "meseta" de difusión, dado que la difusión es rápida. Por lo tanto se trata de un fenómeno de activación puro.

En resumen:

- la velocidad de transferencia está caracterizada por i_0 .
- la velocidad de difusión está caracterizada por:

$i_{\infty a}$ del lado anódico



$i_{\infty c}$ del lado catódico.

Si $i_{\infty a}$, e $i_{\infty c} \longrightarrow \infty \rightleftharpoons$ Régimen de transferencia pura.

3.2. Régimen Puro de Difusión.

El régimen puro de difusión corresponde al caso donde la etapa de transferencia es infinitamente rápida respecto a la etapa de difusión. Ella está entonces en el equilibrio. Se obtendrá, entonces, la ecuación correspondiente de la sobretensión, escribiendo simplemente que i_0 tiende hacia el infinito, en la fórmula 3.6 ; lo que conduce a:

$$i = \frac{\exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \kappa\right) - \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} \kappa\right)}{\frac{1}{i_{\infty a}} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \kappa\right) - \frac{1}{i_{\infty c}} \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} \kappa\right)} \quad (3.12)$$

Dividiendo por $\exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} \kappa\right)$ y como el proceso de transferencia, está en el equilibrio, se tiene $\alpha + \beta = 1$; la ec. (3.12) se transforma en:

$$i = \frac{\exp\left(\frac{nF}{RT} \kappa\right) - 1}{\frac{1}{i_{\infty a}} \exp\left(\frac{nF}{RT} \kappa\right) - \frac{1}{i_{\infty c}}} \quad (3.13)$$

De donde:

$$\kappa_0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{1 - \frac{i}{i_{\infty c}}}{1 - \frac{i}{i_{\infty a}}} \quad (3.14)$$



La fórmula (3.14), se puede obtener también directamente, a partir de la ecuación de NERNST, considerando régimen de difusión pura (concentraciones $[ox]_{el}$ y $[Red]_{el}$).

Un caso particular importante de aplicación analítica del régimen puro de difusión es el de la **polarografía sobre gota de mercurio**. Esta técnica de determinación de concentraciones de iones en solución no será desarrollada en este curso.

3.3. Régimen mixto de Transferencia-Cristalización

3.3.1. Procesos Elementales

Este tipo de régimen aparece, eventualmente, cuando se forma una fase sólida sobre el electrodo. Se examinará, en este curso, el caso particularmente simple, de la reducción de un catión al estado metálico, según:



Se advierte que el proceso global, representado por esta ecuación, se descompone en dos etapas: la primera, que conduce a la formación de un átomo neutro M simplemente absorbido sobre el electrodo (adátomo); la segunda, que corresponde a la incorporación de este adátomo en la red cristalina del metal.

La fijación de un adátomo en la superficie del electrodo, necesita la presencia de un sitio de adsorción disponible que se llamará s; y el adátomo correspondiente se designará por el conjunto M-s. El sitio será liberado cuando el



adátomo se incorpore a la red cristalina.

Se formulará, entonces, las dos etapas de un proceso de transferencia-cristalización de la manera siguiente:



Se admitirá además, que la primera etapa es de orden 1, respecto a todos los constituyentes; es decir, de izquierda a derecha, a los iones M^{n+} y a los sitios de adsorción s ; y de derecha a izquierda a los adátomos. Mientras que la segunda etapa es de orden 1, respecto a los adátomos (de izquierda a derecha) y a los sitios libres (de derecha a izquierda); pero, que ella es de orden 0 respecto al sólido M cristalizado. Esta segunda etapa está caracterizada por una constante de velocidad de cristalización k_c y una constante de velocidad de disolución del metal k_d .

3.3.2. Ecuación de la Sobretensión

En la expresión de la corriente de transferencia (ec. 2.19), se debe hacer intervenir la concentración en adátomos $[M]$, así como la concentración en sitios libres que vale $[a - [M]]$; donde a es el número total de sitios inicialmente disponibles sobre la superficie. Se tiene entonces:

$$i = nF [k_{\text{ox}} [M] \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} e\right) - k_{\text{Red}} [M^{n+}] [a - [M]] \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} e\right)]$$

(3.15)



Al igual que en el caso del régimen mixto de difusión-transferencia, se obtendrá el valor de la concentración en adátomos $[M]$ en contacto con el electrodo, considerando que se ha alcanzado el estado estacionario, es decir $[M] = \text{constante}$, o sea

$$\frac{d[M]}{dt} = 0$$

Por lo tanto:

$$\frac{d[M]}{dt} = -\frac{i}{nF} - k_c[M] + k_d[a - [M]] = 0$$

de donde:

$$[M] = \frac{-\frac{i}{nF} + a k_d}{k_c + k_d} \quad (3.16)$$

Se observa de la ec. (3.16) que cuando la densidad de corriente es nula; es decir, cuando el sistema está en equilibrio, la concentración en adátomos vale:

$$[M]_{eq} = \frac{a k_d}{k_c + k_d}$$

Dado que es siempre esta concentración la que interviene en la expresión de la corriente parcial de oxidación; es necesario que:

$$a = 1 + \frac{k_c}{k_d}$$

para que se cumpla la convención que la concentración (actividad) de la especie electroactiva sólido puro sea igual a 1.



En régimen mixto estacionario, se tiene entonces que:

$$[M] = 1 - \frac{i}{nF(k_c + k_d)} \quad (3.17)$$

De donde, la concentración en sitios libres vale:

$$[a - [M]] = \frac{k_c}{k_d} + \frac{i}{nF(k_c + k_d)} \quad (3.18)$$

y la densidad de corriente (ec. 3.15) vale:

$$i = nF \left[k_{ox} \left(1 - \frac{i}{nF(k_c + k_d)} \right) \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} e\right) - k_{red} [M^{n+}] \left(\frac{k_c}{k_d} + \frac{i}{nF(k_c + k_d)} \right) \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} e\right) \right] \quad (3.19)$$

La densidad de corriente de intercambio ($i = 0$), está dada por:

$$i_0 = nF k_{ox} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} e_{th}\right) = nF k_{red} [M^{n+}] \frac{k_c}{k_d} \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} e_{th}\right)$$

De donde:

$$i = i_0 \left[\left(1 - \frac{i}{nF(k_c + k_d)} \right) \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} x\right) - \left(1 + \frac{i k_d}{nF k_c (k_c + k_d)} \right) \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} x\right) \right] \quad (3.20)$$



La resolución en i de esta expresión conduce a:

$$i = i_0 \frac{\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right)}{1 + \frac{i_0}{nF(k_c + k_d)} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) + \frac{i_0 k_d}{nFk_c(k_c + k_d)} \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right)} \quad (3.21)$$

3.3.3. Resistencia de Polarización de Cristalización

El desarrollo en serie (1er. orden) de la ecuación de la sobretensión (fórmula 3.21), conduce a:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \left(\frac{1}{i_0} + \frac{1}{nFk_c} \right) i \quad (3.22)$$

lo que muestra que la resistencia de polarización de cristalización:

$$R_c = \frac{1}{S} \frac{RT}{nF} \frac{1}{nFk_c} \quad (3.23)$$

está colocada en serie con la resistencia de transferencia R^* .

3.3.4. Régimen puro de Cristalización

Al igual que para un régimen puro de difusión, se obtendrá la ecuación cinética de un régimen puro de cristalización, haciendo tender i_0 hacia el infinito en la fórmula (3.21). Se tiene:

$$i = nF \frac{\exp\left(\frac{nF}{RT} \eta\right) - 1}{\frac{1}{(k_c + k_d)} \exp\left(\frac{nF}{RT} \eta\right) + \frac{k_d}{k_c(k_c + k_d)}} \quad (3.24)$$



En la práctica, la teoría de regímenes de cristalización que se acaba de desarrollar ha sido muy simplificada; pues, ella no toma en cuenta la complejidad del fenómeno de cristalización. En efecto; éste involucra varias etapas. Así, mientras que la disolución puede efectuarse a partir de cualquier átomo superficial del metal; la incorporación de un adátomo a la red cristalina se hace en general, a través de sitios particulares que no son necesariamente, los sitios de adsorción, donde el adátomo se ha fijado. Un proceso de difusión superficial de este adátomo es necesario y los caminos energéticos de las dos reacciones inversas son diferentes.



CAPITULO 4.

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE UNA REACCION ELECTROQUIMICA.

4.1. Determinación de los parámetros cinéticos de la reacción : i_0 , α y β .

Se considera una reacción de electrodo $ox + ne \rightleftharpoons Red$, en régimen de transferencia pura. La teoría expuesta en el Capítulo 2 (2.2.1) conduce a la fórmula de BUTLER - VOLMER:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} x\right) - \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} x\right) \right]$$

y la posibilidad de determinar los parámetros i_0 , α y β a partir de resultados experimentales constituye una verificación de la teoría. Esto implica en particular que estos parámetros mantienen un valor constante en todo el intervalo de tensión estudiado.

Se distinguirá dos casos :

4.1.1. La reacción se desarrolla en ambos sentidos con una velocidad notable.

Es posible entonces, trazar la curva de polarización del proceso anódico y la del proceso catódico.

En coordenadas semi-logarítmicas; estas dos curvas presentan una parte lineal (Fig. 4.1) cuya pendiente vale $\frac{RT}{\alpha nF}$ y $-\frac{RT}{\beta nF}$ respectivamente; y se deduce entonces, los coeficientes de transferencia α y β ; a condición de conocer n .



La densidad de corriente de intercambio i_0 está directamente dada por la abscisa al origen de la recta de TAFEL.

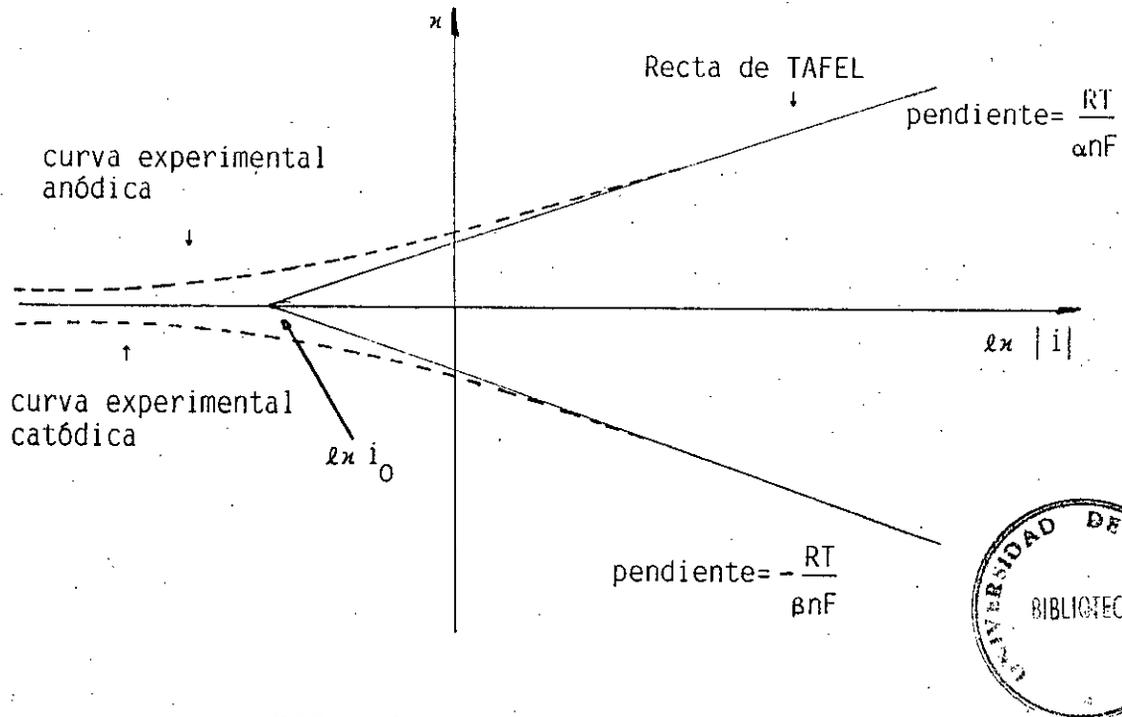


FIG.: 4.1.

RECTAS DE TAFEL (Coordenadas semi-Logarítmicas)

4.1.2. La reacción se efectúa a una velocidad notable en un solo sentido.

Se puede trazar experimentalmente sólo una de las partes, anódica o catódica, de la curva de polarización. Si se tiene la curva anódica, por ejemplo; se deduce, como en el caso anterior el coeficiente α y la densidad de corriente de intercambio i_0 . Para calcular β es necesario utilizar la desviación de la ley real a la recta de TAFEL (Fig. 4.2).

En efecto; factorizando la fórmula de BUTLER-VOLMER,

se tiene:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} x\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{(\alpha + \beta)nF}{RT} x\right)\right] \quad (4.1)$$

de donde, para $i > 0$:

$$\ln i = \ln i_0 + \frac{\alpha nF}{RT} x + \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{(\alpha + \beta)nF}{RT} x\right)\right] \quad (4.2)$$

Ley de TAFEL
Desviación a la ley de TAFEL

Para cada valor de x se puede determinar la densidad de corriente i_T correspondiente a la recta de TAFEL; es decir, en este caso la corriente de oxidación; se tiene entonces:

$$i_T = i_{ox} = i_0 \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} x\right)$$

de donde:

$$\frac{i}{i_T} = 1 - \exp\left(-\frac{(\alpha + \beta)nF}{RT} x\right)$$

y :

$$\ln \left(1 - \frac{i}{i_T}\right) = -\frac{(\alpha + \beta)nF}{RT} x \quad (4.3)$$

De la misma manera, para un fenómeno catódico, se encontrará:

$$\ln \left(1 - \frac{i}{i_T}\right) = \frac{(\alpha + \beta)nF}{RT} x \quad (4.4)$$



La curva que representa $\ln \left(1 - \frac{i}{i_T} \right)$ en función de $|x|$ (fig. 4.3) debe ser, en todos los casos, una recta de pendiente $-\frac{(\alpha + \beta)nF}{RT}$ y se puede deducir así, de la experiencia, la suma $\alpha + \beta$ y de aquí β puesto que α es conocido. Si la reacción es simple, se debe verificar que $\alpha + \beta = 1$.

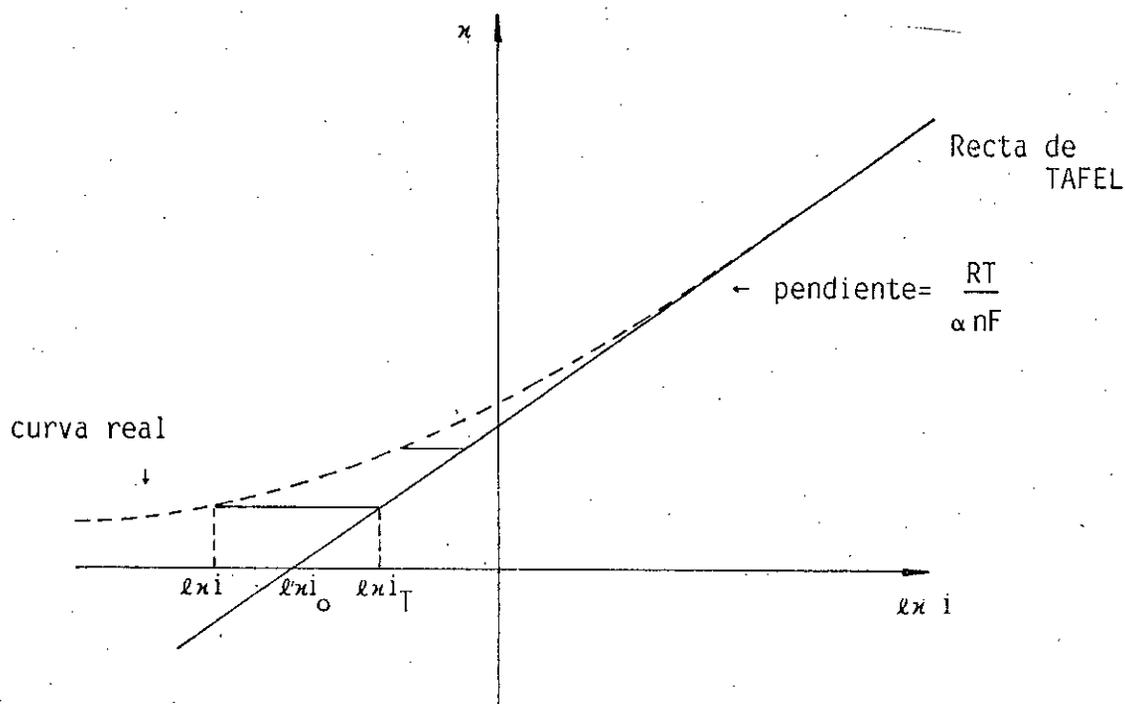


FIG. 4.2

DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA DESVIACION A LA LEY DE TAFEL A PARTIR DE LA CURVA ANODICA.

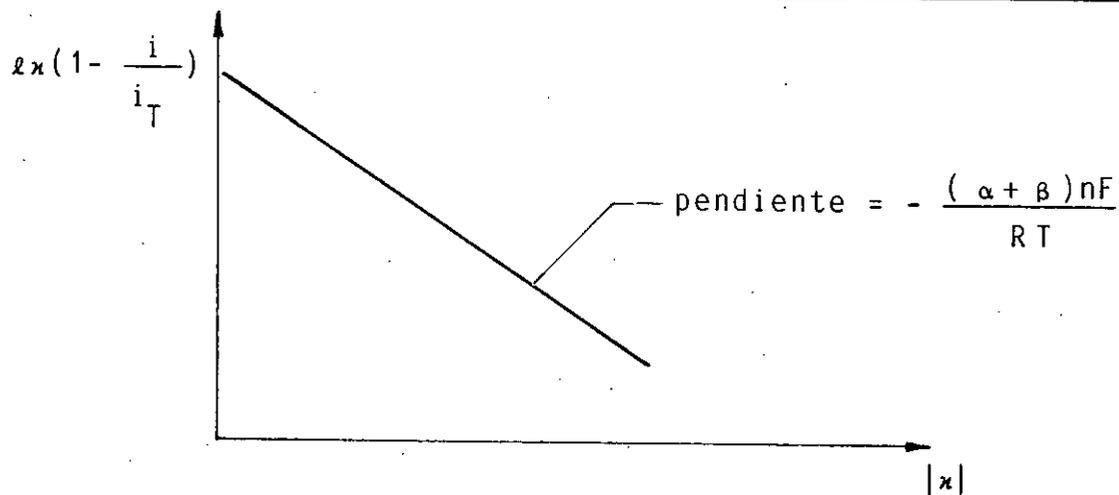


FIG.: 4.3

DETERMINACION EXPERIMENTAL DE β A PARTIR DE LA CURVA ANODICA.

Si existe una buena concordancia entre la teoría y la experiencia, entonces se tiene que $\alpha + \beta \approx 1$ y se verifica el principio de microreversibilidad. Este es el caso cuando se trabaja con soluciones donde las especies ox y red no forman complejos, por ejemplo los sistemas $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ y Quinona/Hidroquinona, presentan un buen comportamiento y $\alpha + \beta$ es poco diferente de 1.

Sin embargo, en ciertos casos se encuentra que $\alpha + \beta$ es diferente de 1; esto sucede generalmente cuando el electrodo participa en la reacción, por ejemplo durante la disolución anódica ($\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+}$) donde las superficies son modificadas; en este caso se encuentra que $\alpha + \beta \ll 1$ (metales muy oxidables como Si, Ta, Mg, Ag).

Otras veces $\alpha + \beta \gg 1$; se explica porque se producen fenómenos parásitos en la superficie del electrodo, donde existen centros activos, lo cual hace que intervenga una sola parte de la superficie del electrodo. Por lo tanto, los resultados son falsos. Se observa este caso durante el depósi-



to catódico de un cierto número de metales.

4.2 Corrección de Difusión

Se supuso en el párrafo anterior (4.1), que los fenómenos de difusión no intervenían. En realidad; ello no es así y en la mayoría de los casos, es necesario, si se desea tener la curva de polarización de transferencia pura, efectuar sobre la curva experimental, una corrección llamada **corrección de difusión**. Sin esta corrección, la densidad de corriente i medida está reducida por la difusión y no se obtiene en coordenadas semi-logarítmicas una recta bien definida, sino que una curva sobre la cual es difícil trazar correctamente la recta de TAFEL. Se puede así, ser conducido a atribuir a la pendiente de esta recta, por lo tanto a α o β , un valor inexacto, generalmente demasiado elevado.

El principio de la corrección de difusión es simple. Consideremos, por ejemplo, el caso de una oxidación anódica en montaje potencioestático y situémonos suficientemente lejos del origen; es decir, en un dominio en donde es válida la aproximación de TAFEL. En este dominio, se vio (párrafo 3.3.2, ec. 3.5) que la densidad de corriente real, está dada por:

$$i = i_{ox} = i_0 \left(1 - \frac{i}{i_{\infty a}} \right) \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right)$$

mientras que la densidad de corriente de transferencia pura sería:

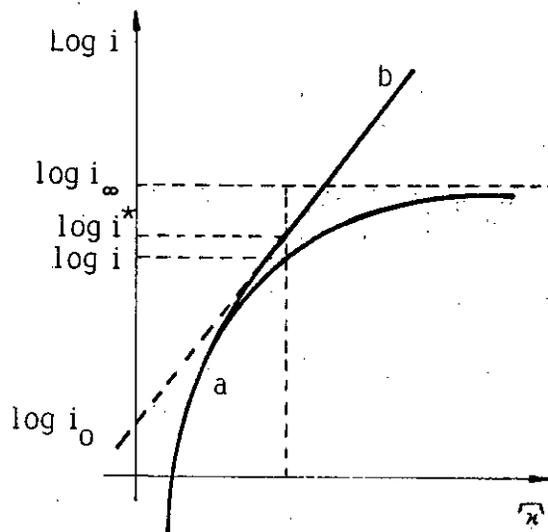
$$i^* = i_0 \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right)$$



Se tiene entonces:

$$i^* = i_{\infty a} \frac{i}{i_{\infty a} - i} \quad (4.5)$$

Para cada valor de x fijado por el montaje potencios-tático (\bar{x}) y de i_{real} medido, se puede entonces calcular el valor de i^* ; es decir, obtener la curva $\log i^* = f(\bar{x})$ correspondiente al fenómeno sólo de transferencia de carga (figura 4.4)



Es necesario hacer notar que tal corrección de difusión es practicable sólo si es posible trazar una curva de polarización estacionaria que no sea difusión pura; es decir, si la velocidad de la reacción de electrodo no es demasiado grande.

En el caso contrario (reacción muy rápida) una corrección sería o muy imprecisa o completamente sin objeto y es necesario aplicar métodos más complejos, llamados **métodos impulsionales**.

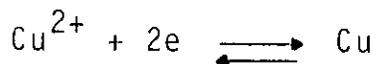


4.3 Estudio del Mecanismo de una Reacción Electroquímica

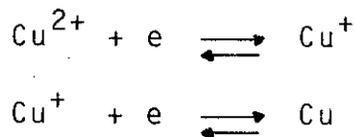
Muchas reacciones electroquímicas y principalmente aquellas que implican la transferencia de varios electrones, no son simples. Conviene entonces estudiar de que manera y en que medida la determinación experimental de los parámetros cinéticos de la reacción global permite determinar su mecanismo. Se examinará aquí solamente tres casos particularmente estudiados: los sistemas Cu/Cu^{2+} , Fe/Fe^{2+} y H_2/H^+ , como una forma de ilustrar los modos de razonamiento utilizados en vez de dar resultados aún sujetos a controversias.

4.3.1 Sistema Cu/Cu^{2+}

La reacción global se escribe:



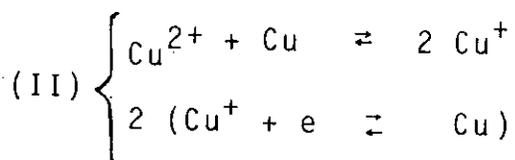
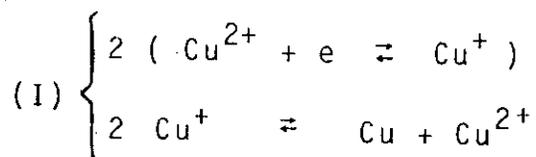
como la transferencia simultánea de dos electrones es poco probable, se puede pensar, primero, en un mecanismo de dos etapas electroquímicas:



pero, cualquiera sea la etapa limitante de esta secuencia, su factor estequiométrico será 1; mientras que la suma de $\alpha + \beta$ encontrada experimentalmente es cercana a 0,5. El factor estequiométrico ν es por lo tanto igual a 2. ($\alpha + \beta = \frac{1}{\nu}$).

Lo más simple es admitir entonces, la existencia de una etapa química de dismutación de Cu^+ , según uno de los dos esquemas:





Se puede enseguida excluir la hipótesis según la cual, la etapa química sería la limitante. En los dos esquemas planteados anteriormente (I) y (II), es entonces, la etapa electroquímica que es limitante. La determinación experimental de los órdenes de la reacción respecto a Cu^{2+} , $v_{Cu^{2+}}^{ox}$ y $v_{Cu^{2+}}^{red}$, permite en principio decidir entre las dos hipótesis.

El cálculo muestra que en el primer esquema se tiene:

$$v_{Cu^{2+}}^{ox} = \frac{1}{2} \quad ; \quad v_{Cu^{2+}}^{red} = 1$$

y en el segundo:

$$v_{Cu^{2+}}^{ox} = 0 \quad ; \quad v_{Cu^{2+}}^{red} = \frac{1}{2}$$



En la práctica, al menos a densidad de corriente elevada, el esquema (I) parece corresponder mejor a los resultados experimentales. De todas maneras, la discusión continúa.

En efecto; sobretodo a baja densidad de corriente,



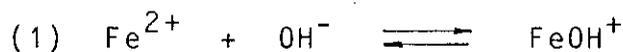
parece que el fenómeno limitante no es ni la etapa electroquímica, ni la etapa química; sino, que la difusión superficial de los ad-átomos. Es igualmente posible que el esquema (I) sea válido para la reducción de Cu^{2+} y el esquema (II) para la disolución de Cu.

4.3.2. Sistema Fe/Fe^{2+}

Para la reacción $\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$; se obtiene experimentalmente que:

$$\alpha = \frac{3}{4} \quad \text{y} \quad \beta = \frac{1}{4}$$

El factor estequiométrico es por lo tanto igual a 1. El orden de la reacción respecto a los iones ferrosos es 1. Se ha mostrado que el PH de la solución influye sobre la velocidad; a pesar que el ion H^+ no aparece en la ecuación global, el orden de la reacción respecto a los iones OH^- es igualmente 1 en los dos sentidos. El esquema más simple que da cuenta de estos hechos es el siguiente:



Haciendo sucesivamente, la hipótesis que es la etapa (1), (2) ó (3) la limitante y suponiendo que los coeficientes de transferencia de las etapas elementales son iguales a 0,5, se encuentra para los coeficientes de transferencia teórico, los valores siguientes:



etapa (1) limitante : $\alpha = 1$, $\beta = 0$

etapa (2) limitante : $\alpha = \frac{3}{4}$, $\beta = \frac{1}{4}$

etapa (3) limitante : $\alpha = \frac{1}{4}$, $\beta = \frac{3}{4}$

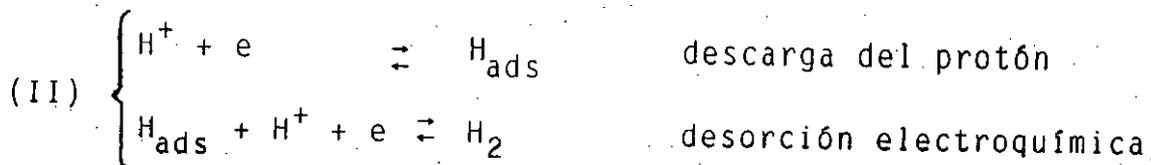
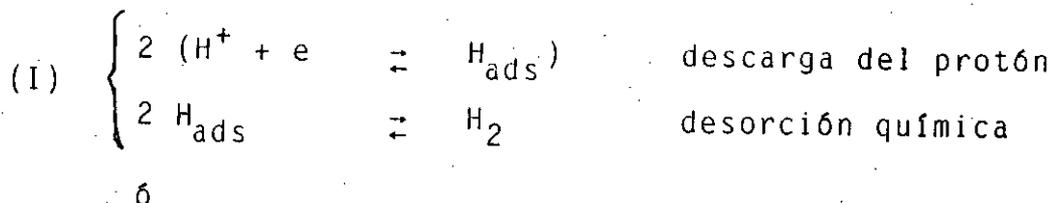
Sólo la segunda hipótesis da resultados conforme a los valores experimentales.

4.3.3. Sistema H_2/H^+

La reacción global se escribe:



Se vio (Cap. 2.1) que fue el estudio de esta reacción que condujo a la fórmula de BUTLER-VOLMER, mostrando que, en muchos casos; es la etapa electrónica que es limitante. De hecho, ésto es verdadero sólo sobre ciertos metales, y otros mecanismos son posibles. Entre todos los mecanismos propuestos, se considera hoy día solamente dos:



y cuatro combinaciones son posibles según que una u otra de



estas etapas sea limitante; el factor estequiométrico puede tomar valores de 1 ó 2.

El método expuesto anteriormente y aplicado aquí, conduce a los resultados siguientes:

El mecanismo de la descarga del ion H^+ depende en gran medida del material del electrodo, cuya actividad catalítica es determinante. Esta actividad catalítica es medida por el valor de la densidad de corriente de intercambio i_0 que varía de 1 mA/cm² para el paladio a alrededor de 10^{-9} mA/cm² para el mercurio.

Se puede entonces clasificar los metales en tres grupos:

Buenos Catalizadores (Pd, Pt, Rh, Ir): i_0 está comprendido entre 1 y 10^{-1} mA/cm².

La reacción se desarrolla entonces siguiendo el esquema (I) y es la desorción química que es la etapa limitante. Si el metal del electrodo está particularmente activado, la recombinación de los átomos, ella misma, puede ser suficientemente rápida para que sea un fenómeno de difusión del hidrógeno molecular en la solución que limita la velocidad.

Catalizadores Medianos (Ni, Au, W, Nb): i_0 está comprendido entre 10^{-2} y 10^{-4} mA/cm². Se admite entonces el esquema (II) y es la desorción electroquímica que constituye la etapa limitante.

Malos Catalizadores (Cd, Mn, Tl, Pb, Hg): i_0 varía de 10^{-7} a alrededor de 10^{-9} mA/cm². Es entonces aún el esquema (II)



que es válido; pero aquí la etapa determinante es la descarga del protón.

Evidentemente, pueden existir casos intermedios entre los tres grupos. El régimen cinético es entonces mixto.

OBSERVACION:

Cualquiera sea el mecanismo seguido; el coeficiente β experimental vale 0,5; lo que explica los valores dados en el capítulo 2.1.



CAPITULO 5.

APLICACIONES DE LAS CURVAS DE POLARIZACION

5.1. Procesos concurrentes y no concurrentes.

En los capítulos precedentes se consideró el caso de electrodos simples, es decir, sobre las cuales una sola reacción es susceptible de desarrollarse en el dominio de tensión estudiada.

Se examinará ahora, el caso muy frecuente donde varias reacciones se producen simultáneamente. Se debe entonces introducir inmediatamente una noción importante: la de **procesos concurrentes y no concurrentes**.

Dos procesos son no concurrentes si ellos pueden desarrollarse simultáneamente en un mismo punto del electrodo, que es por lo tanto un sitio activo para los dos procesos. El resultado es el mismo si los sitios, en lugar de ser idénticos para los dos procesos, son diferentes, pero distribuidos en cantidad suficiente y de manera regular y constante sobre la superficie del electrodo.

Los procesos son concurrentes en el caso contrario, cada uno de ellos está asociado solamente a una fracción de la superficie del electrodo; fracción que varía generalmente con el tiempo.

En el primer caso, a una tensión dada, las densidades de corriente que corresponden a cada uno de los dos procesos, para esta tensión, se suman simplemente:



$$i = i_1 + i_2$$

y, si cada uno de los dos procesos, está en un estado estacionario; sucederá lo mismo para el electrodo donde ellos se producen simultáneamente.

Se podrá entonces trazar sin dificultad una curva de polarización resultante.

En el segundo caso, no se puede deducir la densidad de corriente total, a partir de las densidades parciales de cada proceso, si no se conocen las superficies S_1 y S_2 involucradas por cada uno de ellos:

Se tiene entonces:

$$i = i_1 \frac{S_1}{S} + i_2 \frac{S_2}{S}$$

pero, S_1 y S_2 varían normalmente con la tensión e y con el tiempo; es decir, que el electrodo está generalmente en un estado evolutivo.

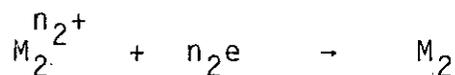
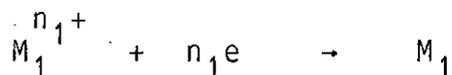
Ejemplos:

Los ejemplos más simples de procesos no concurrentes son aquellos donde los dos procesos tienen polaridades diferentes (uno catódico, uno anódico). Un caso bien estudiado es el de un electrodo de hierro en medio ácido, sobre el cual, se observa a la vez, en ciertos dominios de tensión:

- Una reacción anódica $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$
- Una reacción catódica $\text{H}^+ + e \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$

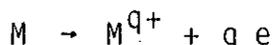
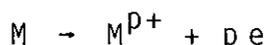


El depósito simultáneo de dos metales por reducción catódica de sus iones:



es un ejemplo de procesos generalmente no concurrentes a pesar de ser de misma polaridad. Los sitios activos en este caso están constituidos por átomos metálicos situados en posiciones de energía potencial elevada (arista o vértice de un cristal) y se concibe que la reacción misma del depósito, al renovar estos sitios, mantiene su número constante.

Inversamente, un caso típico de procesos concurrentes de misma polaridad es el de la disolución anódica de un metal en dos grados de oxidación diferente:



Es evidente que un átomo superficial del electrodo en posición activa no puede dar a la vez un ion M^{P+} y un ion M^{Q+} . En este caso se mostrará que el electrodo está en un estado estacionario; es decir, que la proporción de átomos asociados a una u otra reacción es constante.

Un caso como éste, es excepcional y no es seguro que se pueda encontrar un ejemplo real. Para ello será necesario, en efecto, que las dos tensiones sean bastante próximas. Además, la diferencia de acidez entre los iones M^{P+} y M^{Q+}



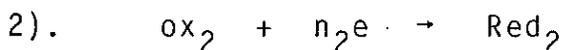
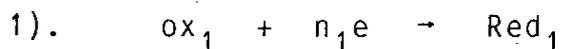
($p > q$) hace que, en general, el grado de oxidación superior aparece bajo la forma de óxido o hidróxido y no de iones; que recubre la superficie. Es el fenómeno de pasivación. El electrodo está entonces en un estado evolutivo y es el caso en general para dos procesos concurrentes.

Se estudiará a continuación estos diferentes casos.

5.2. Procesos no concurrentes

5.2.1. Tensión mixta

Se supone que los dos procesos siguientes **no concurrentes** se desarrollan simultáneamente en la superfi del electrodo.



Cada uno de estos procesos está caracterizado por su tensión de equilibrio termodinámica e_{1th} y e_{2th} y por su curva de polarización que se trazará en función de e y no de x , puesto que aquí el origen de las sobretensiones no es el mismo para los dos procesos. En virtud de la regla de aditividad, se obtiene la curva de polarización resultante del electrodo bajo la forma:

$$i = i_1(e) + i_2(e)$$

La figura 5.1., representa la curva obtenida, llamada **curva de tensión mixta** del electrodo.



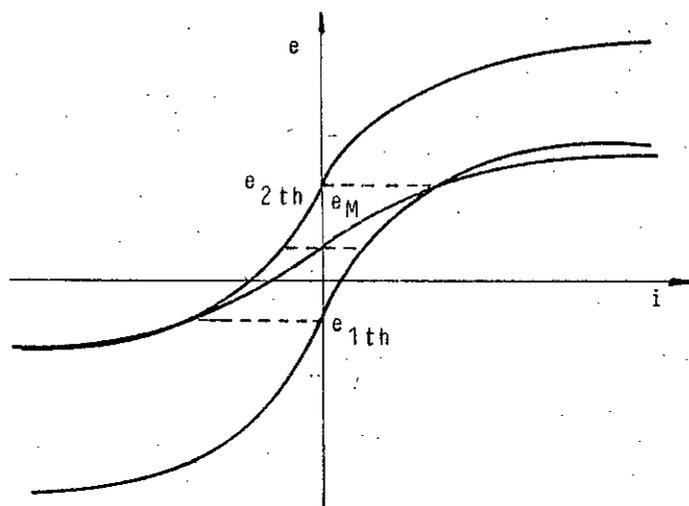


FIG.: 5.1
CURVA DE TENSION MIXTA

Se ve que el electrodo en el equilibrio toma una tensión $e_{i=0}$ llamada **tensión mixta al abandono** e_M , caracterizada por el hecho que $i_1 = -i_2$. A esta tensión se observa únicamente la reacción química:



Siguiendo la nomenclatura habitual, se llamará polarización (y no sobretensión) del electrodo la diferencia $\pi = e - e_M$. Por el contrario; cada uno de estos dos procesos posee su propia sobretensión:

$$\pi_1 = e - e_{1th}$$

$$\pi_2 = e - e_{2th}$$

Si se aleja de la tensión e_M , una de las dos corrien



tes i_1 ó i_2 llega a ser más importante en valor absoluto, que la otra. Las dos corrientes pueden incluso llegar a ser del mismo signo y se debe distinguir los dominios de tensión siguientes:

$$e < e_{1th} \quad \left\{ \begin{array}{l} i_1 < 0 \\ i_2 < 0 \end{array} \right. \quad \text{ox}_1 \text{ y } \text{ox}_2 \text{ son reducidas simultáneamente con formación de Red}_1 \text{ y Red}_2.$$

$$e_{1th} < e < e_{2th} \quad \left\{ \begin{array}{l} i_1 > 0 \\ i_2 < 0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{Red}_1 \text{ es oxidado a } \text{ox}_1 \\ \text{ox}_2 \text{ es reducido a Red}_2 \end{array}$$

$$e > e_{2th} \quad \left\{ \begin{array}{l} i_1 > 0 \\ i_2 > 0 \end{array} \right. \quad \text{Red}_1 \text{ y Red}_2 \text{ son oxidados simultáneamente con formación de } \text{ox}_1 \text{ y } \text{ox}_2.$$

Ejemplo:

Consideremos un electrodo de fierro sumergido en una solución ácida (Fig. 5.2) de sales ferrosas donde se supondrá que sólo los iones H^+ y Fe^{2+} son electroactivos. Para eliminar la intervención eventual de una polarización de difusión, se supondrá además que se hace burbujear hidrógeno en la solución bajo presión atmosférica, saturando constantemente el electrolito.



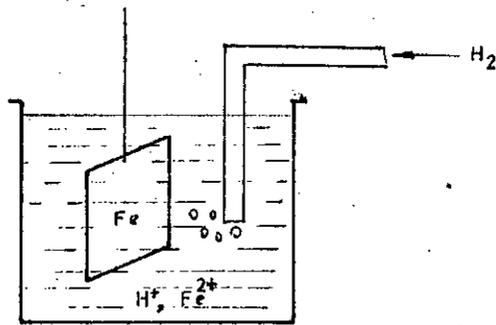
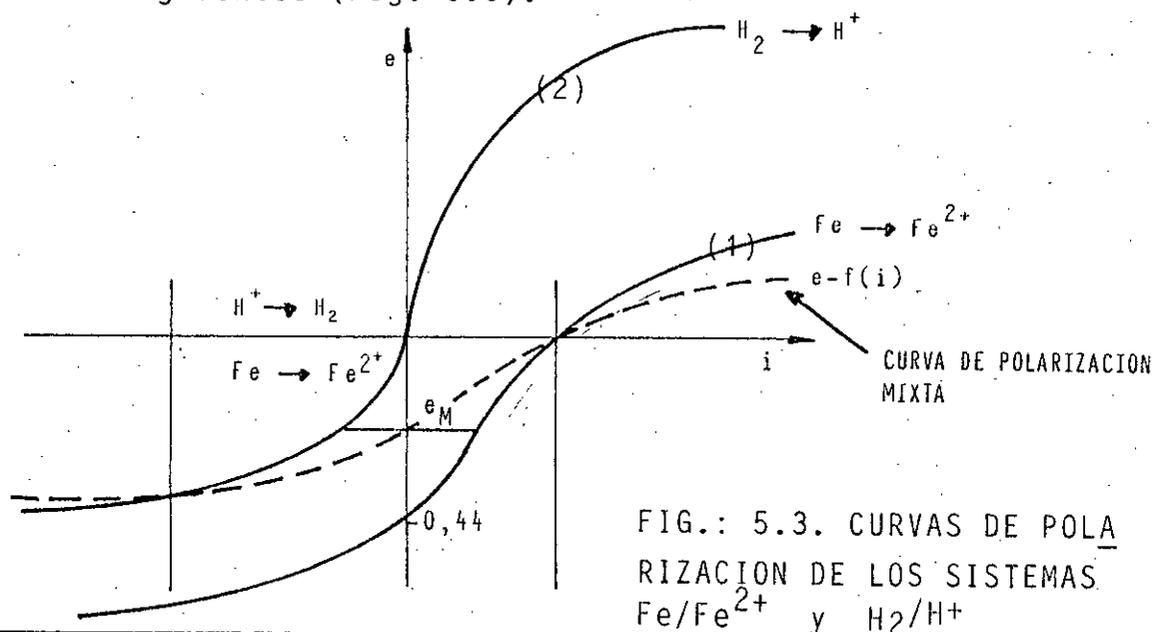


FIG.: 5.2.
ELECTRODO DE FIERRO EN SOLUCION ACIDA

Se observa entonces, en un sentido o en el otro, las dos reacciones siguientes:

- 1) $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$; con $e_{1th} = -0,44 + \frac{0,06}{2} \log |Fe^{2+}|$ (Volts)
- 2) $\frac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons H^+ + e$; con $e_{2th} = -0,06 \text{ pH}$ (Volts)

En las condiciones standard, los fenómenos observados serán los siguientes (Fig. 5.3).



$e < - 0,44$ V : depósito catódico de hierro y desprendimiento simultáneo de hidrógeno.

$-0,44 < e < 0$ V : corrosión del hierro con desprendimiento de hidrógeno.

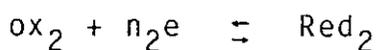
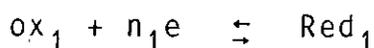
$e > 0$ V : corrosión del hierro y oxidación del hidrógeno a H^+

Para $e = e_M$, se observará únicamente la reacción química de corrosión del hierro por la solución ácida:



5.2.2. Cálculo de la tensión mixta al abandono.

Consideremos los dos procesos simultáneos:



$$\text{con } e_{1th} < e_{2th}$$

Las densidades de corriente correspondientes a estos dos procesos son respectivamente:

$$i_1 = (i_0)_1 \left[\exp\left[\frac{\alpha_1 n_1}{RT} F(e - e_{1th})\right] - \exp\left[-\frac{\beta_1 n_1}{RT} F(e - e_{1th})\right] \right]$$

$$i_2 = (i_0)_2 \left[\exp\left[\frac{\alpha_2 n_2}{RT} F(e - e_{2th})\right] - \exp\left[-\frac{\beta_2 n_2}{RT} F(e - e_{2th})\right] \right]$$



La tensión mixta al abandono, está definida por la con
dición:

$$i_1 + i_2 = 0$$

que se traduce en una ecuación trascendental en e.

Tomando como incógnita auxiliar $X = \exp\left(\frac{Fe}{RT}\right) = 10^{0,06 \frac{e}{RT}}$, se
llega a una ecuación de la forma:

$$AX^{\alpha_1 n_1} - BX^{-\beta_1 n_1} + CX^{\alpha_2 n_2} - DX^{-\beta_2 n_2} = 0$$

que se podrá siempre, mediante un nuevo cambio de variables ex
presar en la forma de una ecuación algebraica con exponentes
enteros; pero, si los coeficientes de transferencias tienen
cualquier valor, los exponentes serán generalmente elevados.

Felizmente, una resolución general no es a menudo nece
saria. Sí; en efecto, las tensiones de equilibrio de los dos
sistemas e_{1th} y e_{2th} , son suficientemente diferentes, la apro
ximación de TAFEL es válida a la tensión mixta al abandono e_M .
La corriente i_1 es entonces igual a la sola corriente de oxida
ción y la corriente i_2 a la corriente de reducción.

La tensión mixta al abandono está entonces definida
por la ecuación:

$$(i_0)_1 \exp\left[\frac{\alpha_1 n_1 F}{RT} (e_M - e_{1th})\right] - (i_0)_2 \exp\left[-\frac{\beta_2 n_2 F}{RT} (e_M - e_{2th})\right] = 0$$

de donde se deduce:



$$e_M = \frac{\alpha_1 n_1 e_{1th} + \beta_2 n_2 e_{2th}}{\alpha_1 n_1 + \beta_2 n_2} + \frac{RT}{(\alpha_1 n_1 + \beta_2 n_2)F} \ln \frac{(i_0)_2}{(i_0)_1} \quad (5.1)$$

Se ve que, si las densidades de corriente de intercambio son iguales ($(i_0)_1 = (i_0)_2$), la tensión e_M es el baricentro de las tensiones de equilibrio de cada proceso ponderadas por los coeficientes $\alpha_1 n_1$ y $\beta_2 n_2$.

5.2.3. Corriente de corrosión

Se vio que el electrodo al abandono, tomaba una tensión e_M para la cual se observa solamente la reacción química:



El valor absoluto común de las dos corrientes que corresponden a cada sistema redox a esta tensión es llamada **corriente de reacción**. Se dice también muy a menudo **corriente de corrosión**, pues el caso de tensión mixta más estudiado es el de un metal sumergido en una solución ácida (ver ejemplo mas adelante); donde la reacción a corriente nula es efectivamente la corrosión del metal por la solución.

La densidad de corriente de corrosión puede ser calculada fácilmente en el caso general, a partir de las fórmulas anteriores. Basta con reemplazar e por e_M en la expresión de corriente anódica.

Se encuentra así:



$$\begin{aligned} \ln i_{\text{corr}} &= \frac{\alpha_1 n_1}{\alpha_1 n_1 + \beta_2 n_2} \ln (i_0)_1 + \frac{\beta_2 n_2}{\alpha_1 n_1 + \beta_2 n_2} \ln (i_0)_2 + \\ &+ \frac{F}{RT} \frac{\alpha_1 n_1 \beta_2 n_2}{\alpha_1 n_1 + \beta_2 n_2} (e_{2\text{th}} - e_{1\text{th}}) \end{aligned} \quad (5.2)$$

Esta corriente de corrosión aumenta evidentemente con las densidades de corriente de intercambio y con la diferencia $e_{2\text{th}} - e_{1\text{th}}$.

Ejemplo:

Tomemos como ejemplo el caso del sistema Fe/H₂. Para una actividad unitaria en Fe²⁺ y H⁺ (pH=0) y bajo presión atmosférica de hidrógeno:

$$e_{1\text{th}} = -0,44 \text{ V} ; n_1 = 2$$

$$e_{2\text{th}} = 0 \text{ V} ; n_2 = 1$$

Suponiendo que todos los coeficientes de transferencia son iguales a 0,5 (o sea, $\alpha = \beta = 0,5$) y que las densidades de corriente de intercambio $(i_0)_1 = (i_0)_2 = i_0$; se encuentra:

$$\begin{cases} e_M = -0,29 \text{ V} \\ \log i_{\text{corr.}} = \log i_0 + 2,44 \end{cases}$$

Tomando $i_0 = 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, se tiene:

$$i_{\text{corr.}} = 0,28 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$$



La ley de Faraday permite entonces calcular la cantidad de fierro disuelta por unidad de tiempo. Se encuentra:

$$m = \frac{M}{nF} \times I \times t = \frac{M}{nF} i \times t \quad \text{g/cm}^2 \cdot \text{s}$$

$$m = \frac{56}{2 \times 96500} \times 0.28 \times 1 = 8 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

5.2.4. Determinación gráfica de la tensión mixta y de la corriente de corrosión.

Los cálculos efectuados anteriormente (ec.5.1) en la aproximación de TAFEL son susceptibles de una resolución gráfica simple. En esta aproximación, las curvas de polarización en coordenadas semi-logarítmicas de cada proceso son rectas cuya intersección da inmediatamente e_M y $\log i_{\text{corr}}$. La figura 5.4. fue trazada para el caso del sistema Fe/H₂ en las mismas condiciones del ejemplo donde:

$$e_1 = e_{1th} + \frac{RT}{\alpha_1 n_1 F} \ln i_i - \frac{RT}{\alpha_1 n_1 F} \ln i_o$$

y

$$e_2 = e_{2th} - \frac{RT}{\beta_2 n_2 F} \ln |i_i| + \frac{RT}{\beta_2 n_2 F} \ln i_o$$



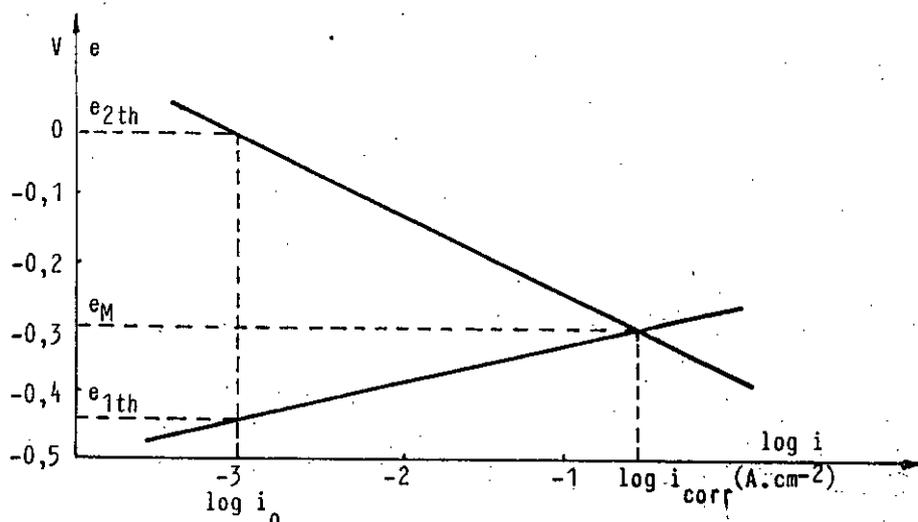


FIG.: 5.4.

DETERMINACION GRAFICA DE LA TENSION MIXTA

5.2.5. Validez de la aproximación de TAFEL.

La aproximación de TAFEL hecha en el cálculo anterior, supone que, para cada proceso, una de las corrientes es efectivamente despreciable con respecto a la otra. Ella será por lo tanto válida, con una aproximación del 1%, si la corriente despreciada es, en valor absoluto, inferior a la centésima parte de la otra, lo que conduce a las desigualdades:

$$\exp\left[-\frac{\beta_1 n_1}{RT} F(e_M - e_{1th})\right] < 10^{-2} \exp\left[\frac{\alpha_1 n_1}{RT} F(e_M - e_{1th})\right]$$

$$\exp\left[\frac{\alpha_2 n_2}{RT} F(e_M - e_{2th})\right] < 10^{-2} \exp\left[-\frac{\beta_2 n_2}{RT} F(e_M - e_{2th})\right]$$

o sea:

$$e_{1th} + \frac{0.12}{n_1} < e_M < e_{2th} - \frac{0.12}{n_2} \quad (5.3)$$



Esta expresión muestra bien que e_M debe estar suficientemente alejada de e_{1th} y e_{2th} .

5.2.6. Cálculo de la tensión mixta y de la corriente de corrosión cerca del equilibrio.

Cuando las tensiones de equilibrio e_{1th} y e_{2th} son muy próximas, la desigualdad 5.3., no se satisface y la aproximación de TAFEL no es válida. Pero, se puede pensar entonces en utilizar la aproximación en el origen. Designando por r_1 y r_2 las resistencias de polarización por cm^2 de cada una de las dos reacciones, se tiene que:

$$e = e_{1th} + r_1 i_1 \quad \text{con} \quad r_1 = \frac{RT}{n_1 F} \frac{(1)}{(i_0)_1}$$

$$e = e_{2th} + r_2 i_2 \quad \text{con} \quad r_2 = \frac{RT}{n_2 F} \frac{1}{(i_0)_2}$$

De aquí, se deduce la tensión mixta al abandono y la densidad de corriente de corrosión:

$$e_M = \frac{r_1 e_{2th} + r_2 e_{1th}}{r_1 + r_2} \quad (5.4)$$

$$i_{corr.} = \frac{e_{2th} - e_{1th}}{r_1 + r_2} \quad (5.5)$$

La tensión mixta es aquí el baricentro de las tensiones de equilibrio e_{1th} y e_{2th} ponderadas por los coeficientes r_2 y r_1 , respectivamente.



Se recuerda que la aproximación en el origen (cerca del equilibrio) es válida con una aproximación del 1% dentro de límites muy estrechos ($\alpha < 10$ mV. para $n = 1$), y se encuentra aquí el intervalo señalado anteriormente (§ 2.3.2) entre los dominios de validez de las dos aproximaciones en este intervalo sólo una resolución numérica o gráfica de la ecuación completa da la corriente de corrosión con un porcentaje de error menor al 1%.

5.2.7. Rendimientos farádicos.

Se considerará siempre el electrodo múltiple donde ocurren reacciones **no concurrentes**:



Se tiene entonces que: $i = i_1 + i_2$

Se llama **rendimientos farádicos** relativos a cada una de estas reacciones, los cuocientes:

$$p_1 = \frac{i_1}{i_1 + i_2} \quad \text{y} \quad p_2 = \frac{i_2}{i_1 + i_2} \quad (5.6)$$

Se tiene evidentemente: $p_1 + p_2 = 1$



Reemplazando i_1 e i_2 por sus expresiones en función de e ; se puede explicitar ρ_1 y ρ_2 y estudiar su variación con la tensión impuesta al electrodo. Ciertos valores particulares son evidentes:

$$\text{Si } e = e_{1th}, i_1 = 0 ; \text{ de donde } \rho_1 = 0, \rho_2 = 1$$

$$e = e_M, i_1 + i_2 = 0, \text{ de donde } \rho_1 = \pm \infty, \rho_2 = \mp \infty$$

$$e = e_{2th}, i_2 = 0, \text{ de donde } \rho_1 = 1, \rho_2 = 0$$

Si e es bastante grande, se tendrá un valor cada vez más cercano de ρ_1 y ρ_2 , conservando las corrientes de oxidación en la expresión de i_1 e i_2 .

$$\rho_1 = \frac{(i_o)_1 \exp\left[\frac{\alpha_1 n_1}{RT} F (e - e_{1th})\right]}{(i_o)_1 \exp\left[\frac{\alpha_1 n_1}{RT} F (e - e_{1th})\right] + (i_o)_2 \exp\left[\frac{\alpha_2 n_2}{RT} F (e - e_{2th})\right]}$$

o, dividiendo por el numerador:

$$\rho_1 = \frac{1}{1 + \frac{(i_o)_2}{(i_o)_1} \exp\left(\frac{\alpha_1 n_1 e_{1th} - \alpha_2 n_2 e_{2th}}{RT} F\right) \cdot \exp\left(\frac{\alpha_2 n_2 - \alpha_1 n_1}{RT} F e\right)}$$

Cuando e tiende hacia $+\infty$, el límite de ρ_1 y ρ_2 depende del signo de $\alpha_2 n_2 - \alpha_1 n_1$:

$$\text{si } \alpha_1 n_1 < \alpha_2 n_2, \rho_1 \rightarrow 0 \text{ y } \rho_2 \rightarrow 1$$



$$\text{Si } \alpha_1 n_1 > \alpha_2 n_2, \quad \rho_1 \rightarrow 1 \quad \text{y} \quad \rho_2 \rightarrow 0$$

De la misma manera se verá que cuando e tiende a $-\infty$.

$$\text{Si } \beta_1 n_1 < \beta_2 n_2, \quad \rho_1 \rightarrow 0 \quad \text{y} \quad \rho_2 \rightarrow 1$$

$$\text{Si } \beta_1 n_1 > \beta_2 n_2, \quad \rho_1 \rightarrow 1 \quad \text{y} \quad \rho_2 \rightarrow 0$$

Dado que los coeficientes α y β son siempre cercanos a 0,5 y que $\alpha + \beta = 1$; se tiene en total sólo los siguientes casos:

$$\text{Si } n_1 < n_2 : \quad \rho_1 \rightarrow 0 \quad \text{y} \quad \rho_2 \rightarrow 1, \quad \text{si } e \rightarrow \pm \infty$$

$$\text{Si } n_1 > n_2 : \quad \rho_1 \rightarrow 1 \quad \text{y} \quad \rho_2 \rightarrow 0, \quad \text{si } e \rightarrow \pm \infty$$

$$\text{Si } n_1 = n_2 : \quad \text{se distinguen 3 casos:}$$

$$\begin{aligned} - \text{Si } \alpha_1 < \alpha_2 \quad (\text{de donde } \beta_1 > \beta_2), \quad \rho_1 \rightarrow 0, \quad \text{si } e \rightarrow +\infty \\ \rho_1 \rightarrow 1, \quad \text{si } e \rightarrow -\infty \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - \text{Si } \alpha_1 > \alpha_2 \quad (\text{de donde } \beta_1 < \beta_2), \quad \rho_1 \rightarrow 1, \quad \text{si } e \rightarrow +\infty \\ \rho_1 \rightarrow 0, \quad \text{si } e \rightarrow -\infty \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - \text{Si } \alpha_1 = \alpha_2 \quad (\text{de donde } \beta_1 = \beta_2), \quad \rho_1 \rightarrow \text{un límite diferente de} \\ \text{de 1 ó 0 para } e \text{ infinito. El cálculo muestra que este límite} \\ \text{vale:} \end{aligned}$$

$$\lim_{e \rightarrow +\infty} (\rho_1) = \frac{1}{1 + \frac{(i_0)_2}{(i_0)_1} \exp \left[- \frac{\alpha n}{RT} F (e_{2th} - e_{1th}) \right]}$$

y



$$\lim_{e \rightarrow -\infty} (\rho_1) = \frac{1}{1 + \frac{(i_0)_2}{(i_0)_1} \exp\left[\frac{\beta n F}{RT} (e_{2th} - e_{1th})\right]}$$

La figura 5.5. representa la forma de las curvas en uno de los casos de figuras posibles ($n_2 < n_1$).

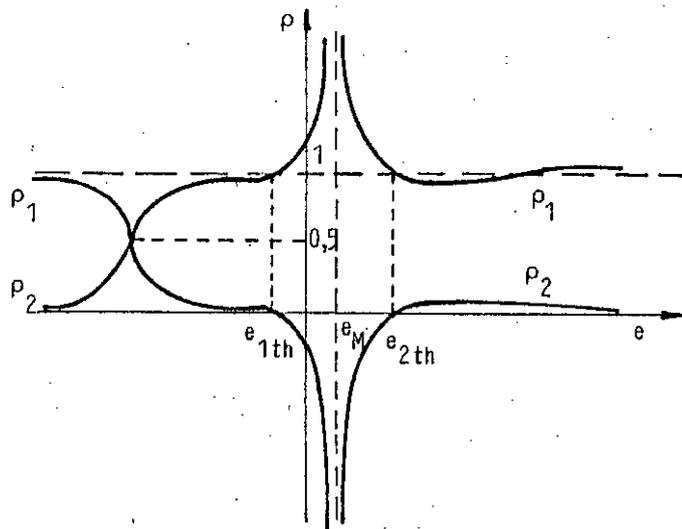


FIG.: 5.5

VARIACION DE LOS RENDIMIENTOS FARADICOS CON e .

Se remarca que los rendimientos farádicos pueden variar de $+\infty$ a $-\infty$; el valor infinito es obtenido cuando $i_1 + i_2 = 0$; es decir, para $e = e_M$. Este valor infinito de un rendimiento no debe sorprender. El traduce, simplemente, el hecho que, para esta tensión, se observa una reacción sin intervención de corriente eléctrica. Sin embargo, la variación de rendimiento farádico es sobretodo útil en la práctica cuando las corrientes i_1 y i_2 son del mismo signo; es decir, cuando e es exterior al intervalo $e_{1th} - e_{2th}$; ρ_1 y ρ_2 están entonces comprendidos entre 0 y 1 e indican directamen-

te la fracción de corriente total que participa en cada una de las dos reacciones de oxidación ($e > e_{2th}$) o de reducción ($e < e_{1th}$).

5.2.8. Aplicaciones. Corrosión ácida del hierro.

Consideremos de nuevo el ejemplo del sistema Fe/H₂ del párrafo 5.2.3., para el cual se calculó la tensión mixta a pH = 0 y la densidad de corriente de corrosión, de donde se dedujo la cantidad de hierro disuelto por segundo y por cm² de superficie. Se puede extender el análisis de este ejemplo, estudiando las variaciones de e_M e i_{corr} con el pH de la solución; ésto es, el estudio de la velocidad de corrosión en función del pH.

En las expresiones (5.1) y (5.2) establecidas anteriormente (5.2.2. y 5.2.3.); la tensión e_{1th} del sistema Fe/Fe²⁺ así como la densidad de corriente de intercambio correspondiente $(i_0)_1$ no dependen del pH, siempre que el hidróxido ferroso no precipite. Al contrario; la tensión e_{2th} del sistema H₂/H⁺ y la densidad de corriente de intercambio $(i_0)_2$ dependen del pH.

Se tiene, bajo presión de hidrógeno igual a 1 atmósfera y a 25°C que:

$$e_{2th} = - 0,06 \text{ pH}$$

e.

$$(i_0)_2 = nFk_{ox} |H^+|^{\alpha_2} \quad (\text{ver ec. 2.25}) \quad (5.7)$$

Se tomará, al igual que anteriormente, para $(i_0)_2$



(igual a $(i_0)_1$ a $\text{pH} = 0$), el valor de $10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Por otra parte, dado que $n_1 = 2$ y $n_2 = 1$; las fórmulas generales (5.1) y (5.2), conducen entonces a leyes de la forma:

$$e_M = (e_M)_{\text{pH}=0} - \frac{0,06}{2\alpha_1 + \beta_2} \text{ pH} \quad (5.8)$$

y

$$\log i_{\text{corr.}} = \log(i_{\text{corr.}})_{\text{pH}=0} - \frac{2\alpha_1}{2\alpha_1 + \beta_2} \text{ pH} \quad (5.9)$$

Haciendo $\alpha_1 = \beta_2 = 0,5$

$$e_M \text{ (Volts)} = -0,29 - 0,04 \text{ pH}$$

$$\log i_{\text{corr.}} \text{ (A}\cdot\text{cm}^{-2}) = -0,56 - \frac{2}{3} \text{ pH}$$

Se ve que la densidad de corriente; es decir, la velocidad de corrosión decrece exponencialmente cuando el pH aumenta.

Las fórmulas anteriores son válidas sólo en la aproximación de TAFEL. Como en este caso, $n_1 = 2$ y $n_2 = 1$; las desigualdades (5.3) muestran que el error será inferior a 1% si:

$$e_{1\text{th}} + 0,06 < e_M < e_{2\text{th}} - 0,12$$

o sea,

$$-0,38 < -0,29 - 0,04 \text{ pH} < -0,06 \text{ pH} + 0,12$$

La más restrictiva de estas dos desigualdades es la primera. Ella impone que: $\text{pH} < 2,25$. Para este límite $e_M = 0,38$ V y



$$\log i_{\text{corr.}} (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}) = -2,06$$

Para valores superiores de pH, el cálculo aproximado no es válido. Es por otra parte evidente que si $e_{2\text{th}} = e_{1\text{th}}$, la tensión mixta al abandono se confunde con el valor común $-0,44 \text{ V}$ y la corriente de corrosión se hace nula. Existe, entonces equilibrio termodinámico verdadero y no sólo estado estacionario. Esto se producirá a $\text{pH} = 7,3$ y $e_{\text{M}} = -0,44 \text{ V}$; pero, un poco antes de este límite, a $\text{pH} = 7$ en solución 1 M de Fe^{2+} , se manifiesta un nuevo fenómeno, es la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que tiende a pasivar el electrodo. La curva de polarización del hierro se modifica entonces al mismo tiempo que su tensión de equilibrio baja. (§ 5.4).

La figura 5.6, representa las variaciones de e_{M} y $\log i_{\text{corr.}}$ en función del pH, en el dominio de estabilidad del Fe^{2+} .

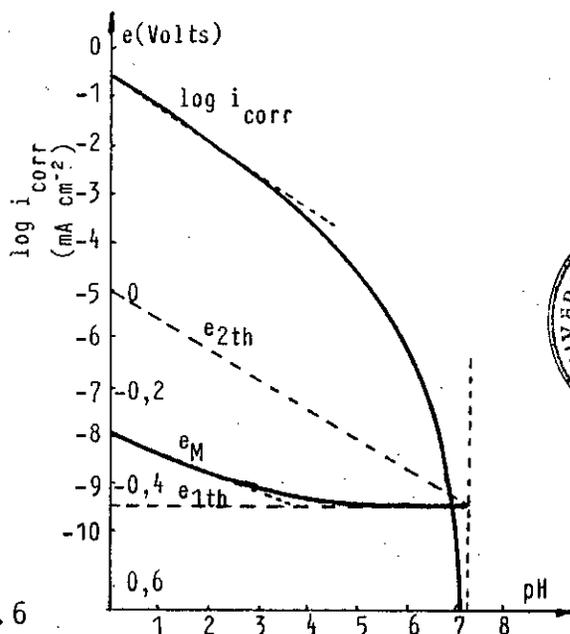


FIG.: 5.6

VARIACION DE LA TENSION MIXTA Y DE LA CORRIENTE DE CORROSION CON EL PH PARA EL SISTEMA Fe/H₂



Obsérvese que a pH = 7 se puede aplicar la aproximación lineal con un error pequeño. En efecto, la tensión del sistema H_2/H^+ a este pH, -0,42 V, se diferencia sólo en 20 mV de la del sistema Fe/Fe^{2+} , - 0,44 V.

Por otra parte; la densidad de corriente de intercambio $(i_0)_2$ vale sólo, según la ec.(5.7), $10^{-6,5} A \cdot cm^{-2}$. La resistencia de polarización de la reacción 2 es por lo tanto mucho más importante que la de la reacción 1. La fórmula 5.5, se reduce entonces a:

$$i_{corr.} = \frac{e_{2th} - e_{1th}}{r_2} = \frac{n_2 F}{RT} (i_0)_2 (e_{2th} - e_{1th})$$

o sea:

$$i_{corr.} = 10^{-9,78} A \cdot cm^{-2}$$

El punto así calculado permite precisar la parte asintótica de la curva de la figura 5.6.

Influencia de la definición sobre la curva de tensión mixta Fe/H_2 .

Para poder considerar que las dos reacciones son susceptibles de desarrollarse en los dos sentidos sin intervención de una polarización de difusión, se supuso (§ 5.2.1) que la solución contenía iones ferrosos y estaba saturada constantemente con hidrógeno bajo presión atmosférica. De hecho; mientras que, se permanece en la vecindad de la tensión mixta, esta última restricción no es necesaria. En efecto, la ausencia de burbujeo de hidrógeno no modifica la parte catódica de la curva de polarización correspondiente; puesto que la reac-



ción que se desarrolla es precisamente el desprendimiento de hidrógeno bajo presión atmosférica (figura 5.7, curva 2).

Al contrario; la ausencia de hidrógeno se manifiesta sobre la parte anódica mediante la aparición de un "palier" (meseta) de difusión que se aproxima al eje de tensiones cuando la cantidad de hidrógeno disuelto es menor (curvas 2', 2'' y 2'''). En estas condiciones la curva de polarización mixta es modificada para $e > e_{2th}$ y tiende a confundirse con la curva de polarización del hierro. Pero, como se ve sobre la figura 5.7, la existencia de este palier no tiene influencia sobre el valor de e_M y, por consecuencia, sobre el valor de la corriente de corrosión.

El ejemplo siguiente muestra que ésto no es así siempre.

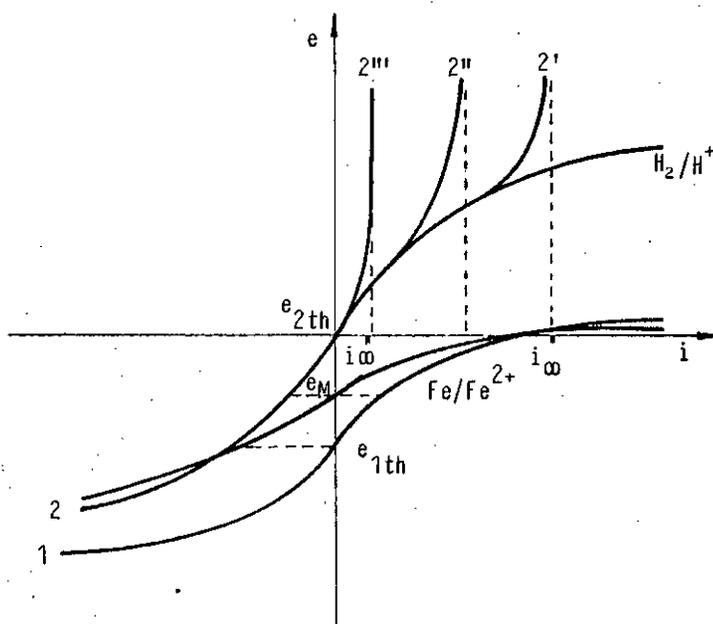
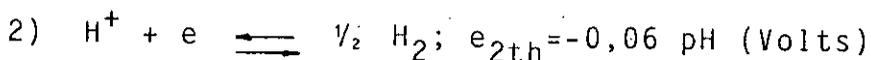
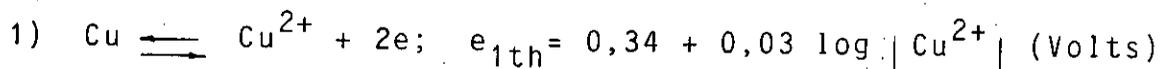


FIG.: 5.7
INFLUENCIA DE LA DIFUSION SOBRE LA CURVA
DE TENSION MIXTA Fe/H₂.

5.2.9 Segundo ejemplo. Corrosión oxidante del cobre

Consideremos un electrodo de cobre sumergido en una solución ácida de una sal de cobre. Las dos reacciones siguientes son susceptibles de desarrollarse sobre el electrodo:



pero, en ausencia del hidrógeno burbujeando alrededor del electrodo, la parte anódica de la curva (2) se confunde con el eje de las tensiones. El diagrama clásico (figura 5.8), muestra entonces que la tensión mixta tomada por el electrodo, permanece igual a la tensión termodinámica del cobre y no se manifiesta ninguna corrosión.

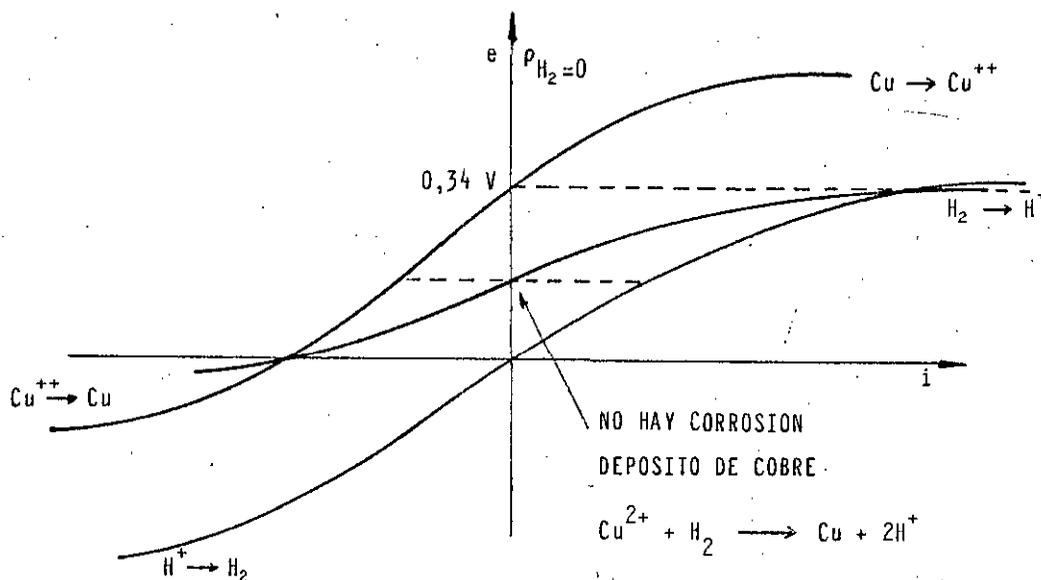
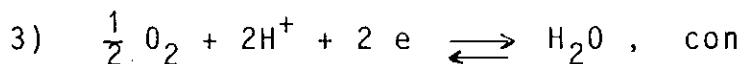


FIG.: 5.8.

COBRE EN SOLUCION ACIDA. INFLUENCIA DE LA PRESION DE HIDROGENO.



Supongamos ahora que se hace burbujear oxígeno alrededor del electrodo de cobre bajo la presión p_{O_2} . Interviene entonces un nuevo sistema electroquímico:



$$e_{3th} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} + 0,015 \log p_{O_2} \quad (\text{Volts})$$

caracterizado por su propia curva de polarización.

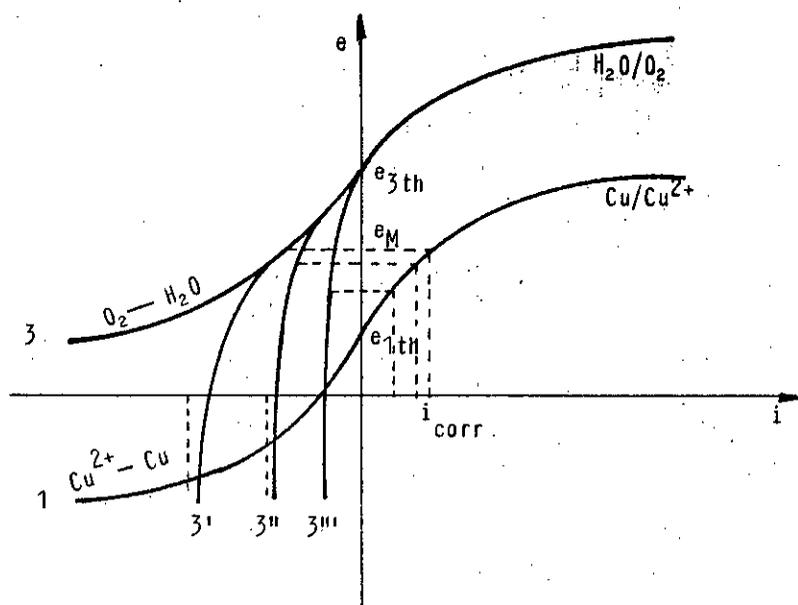
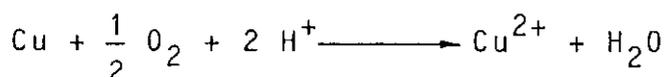


FIG.: 5.9

TENSION MIXTA Cu/O₂. INFLUENCIA DE LA DIFUSION.

La figura 5.9 (Curvas 1 y 3) muestra entonces que se establece una tensión mixta de abandono e_M que depende del pH y de la presión de oxígeno. Esta tensión mixta es tanto más elevada mientras mayor es la presión de oxígeno. En el abandono; es decir, para $e = e_M$, el electrodo de cobre se corroe, por lo tanto, según la reacción de oxidación:



y se puede calcular, como se hizo en el caso anterior, la velocidad de esta corrosión en función del pH y de la presión de oxígeno.

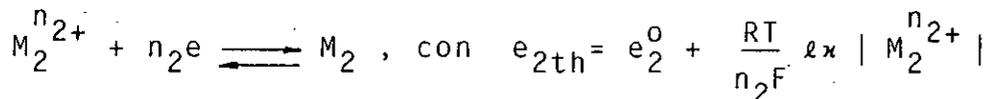
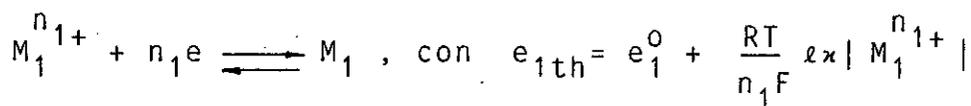
Si ahora, en lugar de hacer burbujear oxígeno bajo presión constante en el electrolito; se pone solamente éste (el electrolito) en contacto a través de su superficie con una atmósfera oxigenada, la lentitud de la disolución del gas hace aparecer un palier de difusión catódico; mientras que la curva anódica no cambia (Fig. 5.9, curvas 3', 3'' y 3''').

La tensión mixta baja entonces, acercándose a e_{1th} y la corrosión es evidentemente más lenta. Se puede calcular la velocidad de corrosión en estas condiciones, si se conoce la intensidad límite del palier de difusión en función de la presión exterior del gas.

5.2.10. Tercer ejemplo. Depósito simultáneo de dos metales.

Consideremos aquí, el fenómeno de depósito de dos metales M_1 y M_2 (i_1 e $i_2 < 0$) a partir de una solución que contiene los iones de los dos metales; según:





Es el caso que se presenta; por una parte, en química analítica para la separación y determinación de dos metales por electrólisis; y por otra parte en la industria para la refinación electrolítica de un metal.

En este caso el electrodo inicial se supondrá inatacable y sólo las partes catódicas de las curvas de polarización serán consideradas.

Es de uso en la práctica industrial, trazar estas curvas bajo la forma $i = f(e)$, pues, es fijando la tensión del electrodo que se puede realizar las separaciones deseadas. La figura 5.10 representa tales curvas, así como las curvas de rendimiento correspondientes.

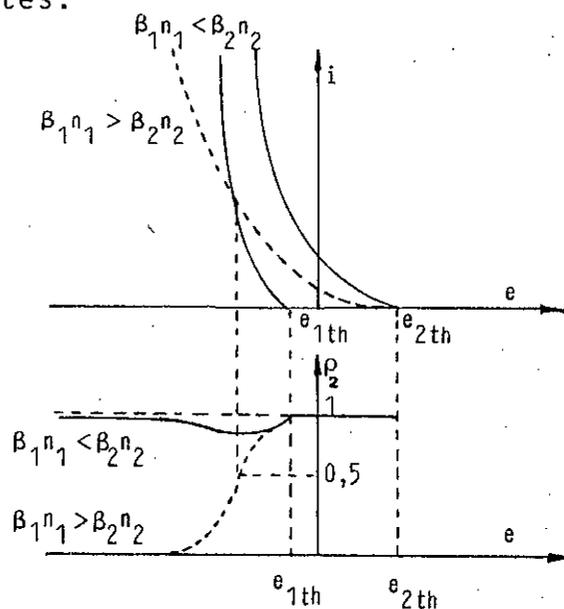


FIG.: 5.10
DEPOSITO DE DOS METALES
RÉNDIMIENTO FARADICOS.



Se ve que, en el caso de la figura considerada, será posible, fijando la tensión del electrodo entre e_{1th} y e_{2th} , depositar, con una velocidad notable, el metal M_2 sin metal M_1 .

Obviamente; a medida que M_2 se deposita, la tensión e_{2th} disminuye y se acerca a e_{1th} . Es necesario por lo tanto, para obtener una separación analítica conveniente, que la concentración en M_2 sea bastante reducida (por ejemplo 1/1000 de su valor inicial) antes que e_{2th} y e_{1th} lleguen a ser demasiado cercanos.

En la industria, el problema se plantea igualmente, pero de manera inversa; pues, por una circulación del fluido, se mantiene en general la concentración en M_2 constante. El electrolito se enriquece por lo tanto en M_1 y e_{1th} aumenta. Es necesario entonces eliminar M_1 en forma continua o de manera discontinua.

OBSERVACION:

El problema del depósito catódico de un metal en medio ácido es absolutamente idéntico; pues, este depósito se produce al mismo tiempo que el desprendimiento de hidrógeno. El caso del zinc es particularmente importante en la práctica. En efecto, en solución de actividad unitaria, la tensión e_{1th} del zinc es de -0,76 V; mientras que en los baños industriales, a pH cercano a 2, la tensión del hidrógeno, e_{2th} es de -0,12 V. El hidrógeno se desprende por lo tanto antes que se deposite el zinc. Pero, aquí, $n_1 = 2$ y $n_2 = 1$; se está entonces en el caso donde $\beta_1 n_1$ es superior a $\beta_2 n_2$. Se ve (Fig. 5.10) que en este caso el rendimiento en zinc tiende hacia 1 cuando la tensión impuesta es suficientemente

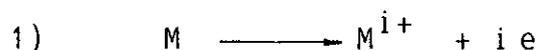


baja, lo que explica la rentabilidad del proceso.

5.3. Procesos concurrentes

5.3.1. Disolución anódica de un metal de dos grados de oxidación.

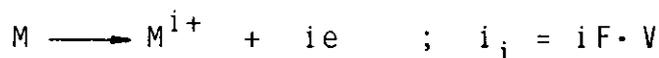
Se citó anteriormente este caso como un ejemplo típico de procesos concurrentes, remarcando que es un ejemplo bastante teórico. Se admite, sin embargo, que un metal pueda disolverse anódicamente en dos grados de oxidación que se llamarán i y s (inferior y superior), según:



y se supone que: $e_{ith} < e_{sth}$. En estas condiciones los iones de grado i no se dismutan y la oxidación del grado i al grado s se produce pasa una tensión superior a e_{sth} , más allá del dominio explorado.

El razonamiento siguiente permite determinar la corriente total.

Para una tensión dada $e > e_{sth}$, la densidad de corriente que corresponde a la disolución del metal al grado i es i_i . Cada ion-gramo transporta $F \cdot i$ coulombs, hay por lo tanto, $\frac{i_i}{iF}$ átomos de M por segundo y por cm^2 de electrodo, que poseen suficiente energía para pasar al estado M^{i+} , según:



$$V = \frac{i_i}{iF} \quad \text{N}^\circ \text{ de átomos M susceptibles de pasar al estado } M^{i+}, [\text{at/cm}^2 \cdot \text{s}]$$

De la misma manera, habrá $\frac{i_s}{sF}$ átomos capaz de pasar al estado M^{s+} . Entre el conjunto de sF átomos superficiales del metal, habrá entonces, de ellos, este mismo número que pasarán efectivamente al grado superior M^{s+} y de ellos quedarán solamente $(\frac{i_i}{iF} - \frac{i_s}{sF})$ para pasar al grado inferior, (Fig. 5.11) sea:

$$n_s = \frac{i_s}{sF}$$

$$n_i = \frac{i_i}{iF} - \frac{i_s}{sF}$$

La densidad de corriente total será entonces:

$$i = sFn_s + iFn_i$$

$$i = sF \frac{i_s}{sF} + iF \left(\frac{i_i}{iF} - \frac{i_s}{sF} \right)$$

$$i = i_i + i_s \left(1 - \frac{i}{s} \right)$$

Se ve que todo sucede como si la reacción (1) ($M \rightarrow M^{i+}$) involucrará la totalidad de la superficie, mientras que la reacción (2) ($M \rightarrow M^{s+}$) involucrará sólo la fracción $(1 - \frac{i}{s})$. En este caso las fracciones de superficie involucradas por cada reacción son constantes. El electrodo puede, por lo tanto, alcanzar un estado estacionario y es posible trazar una curva de polarización global.



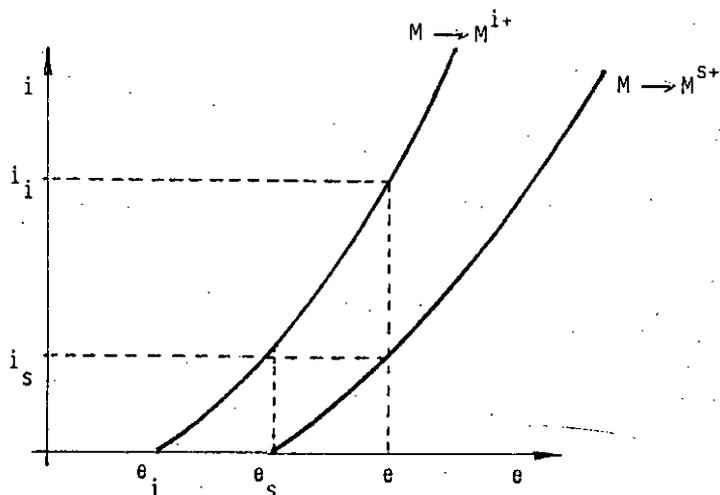


FIG.: 5.11

DISOLUCION DE UN METAL EN DOS GRADOS DE OXIDACION DIFERENTES.

Los rendimientos farádicos correspondientes serán:

$$P_i = \frac{i_i}{i_i + i_s \left(1 - \frac{1}{S}\right)}$$

$$P_s = \frac{i_s \left(1 - \frac{1}{S}\right)}{i_i + i_s \left(1 - \frac{1}{S}\right)}$$

Se muestra en la figura 5.12, la evolución de P_i en función de e .

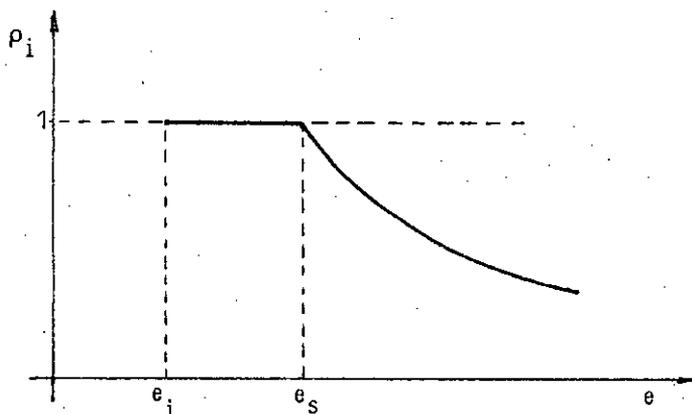


FIG.: 5.12

EVOLUCION DE P_i EN FUNCION DE e .



5.3.2. Disolución anódica de una aleación binaria.

a) Caso de una solución sólida:

Si la aleación constituye una solución sólida (M_1, M_2) homogénea, de fracciones molares X_1 y X_2 en M_1 y M_2 , se puede admitir que los sitios activos para la disolución de los metales en la superficie del electrodo están en la relación de X_1 y X_2 . Se tendrá, entonces a una tensión dada:

$$i = X_1 i_1 + X_2 i_2$$

aquí también el electrodo, podrá estar en un estado estacionario si i_1 e i_2 lo están.

b) Caso de una aleación bifásica:

Aquí, no se puede admitir "a priori", una regla general. El comportamiento electroquímico de fases intermediarias puede variar de manera completamente discontinua con su composición. Se citará sólo un ejemplo: el de aleaciones Fe-Si que, para composiciones crecientes en Si, presentan sucesivamente las fases siguientes: solución sólida (Fe,Si), siliciuro definido FeSi, siliciuro $FeSi_2, \dots$, de las cuales, algunas son mucho menos electroactivas que otras.

5.4. Pasivación y pasividad de los metales.

5.4.1. Curva de polarización total de un metal.

Se llama pasivación de un metal, el recubrimiento de este metal por un compuesto sólido más, o menos,



adherente y compacto y por consecuencia más, o menos, protector. Se reserva el nombre de **pasividad** al caso en que el metal está efectivamente protegido contra un ataque más profundo, por este revestimiento.

Las nociones de pasivación y pasividad son evidentemente nociones esencialmente cinéticas, puesto que ellas hacen intervenir las velocidades de ataque de un metal por un reactivo. Se verá que las curvas de polarización permiten precisar cuantitativamente estas nociones.

Sea un metal M, por ejemplo divalente, sumergido en una solución ácida de sal M^{2+} . Apliquemos a este metal una tensión creciente desde un valor bastante pequeño mediante un montaje potenciométrico (Δ e impuesta).

Si la tensión de equilibrio del sistema M/M^{2+} es inferior a la del sistema H_2/H^+ en las condiciones de la experiencia, se describe primero, la curva de tensión mixta y estacionaria (§ 5.2.1); luego, si no hay burbujeo de hidrógeno en la solución, se alcanza en el punto J, la curva igualmente estacionaria de polarización anódica correspondiente a la disolución del metal bajo la forma M^{2+} (Fig. 5.13).

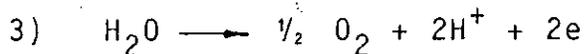
Si la tensión continúa creciendo, se llega a un punto P, llamado **punto de pasivación** o de **polarización**, cuyas coordenadas se llaman respectivamente **densidad crítica** y **tensión de pasivación**. En este punto el electrodo, que era estable, pasa a un estado evolutivo y la tensión aumenta rápida y espontáneamente al mismo tiempo que la densidad de corriente disminuye siguiendo la recta de funcionamiento pp'. Este estado evolutivo cesa en p'. El electrodo se pasiva y la densidad de corriente es entonces muy débil.



Si se continúa aumentando la tensión más allá del punto p' , se pueden presentar dos casos:

- 1º) El electrodo puede permanecer pasivo y por consecuencia ninguna corriente notable lo atraviesa. Es el caso de metales como el aluminio que constituye lo que se llama **sistemas válvulas**.
- 2º) Más allá de una cierta tensión la corriente vuelve a aumentar. Este fenómeno que sólo se manifiesta en presencia de ciertos aniones (Cl^- en particular) se llama **ruptura de pasividad**. El electrodo entra entonces en el **dominio transpasivo**, en que la disolución del metal puede efectuarse de nuevo; eventualmente a un grado de oxidación superior o acompañado por los iones agregados.

Al mismo tiempo la tensión puede llegar a ser tal que aparece un nuevo proceso. En solución acuosa este será la oxidación del agua:



Se observa entonces un desprendimiento de oxígeno y se describe la parte estacionaria de la curva de polarización correspondiente. La corriente debida al oxígeno se suma simplemente a la de la disolución del metal.



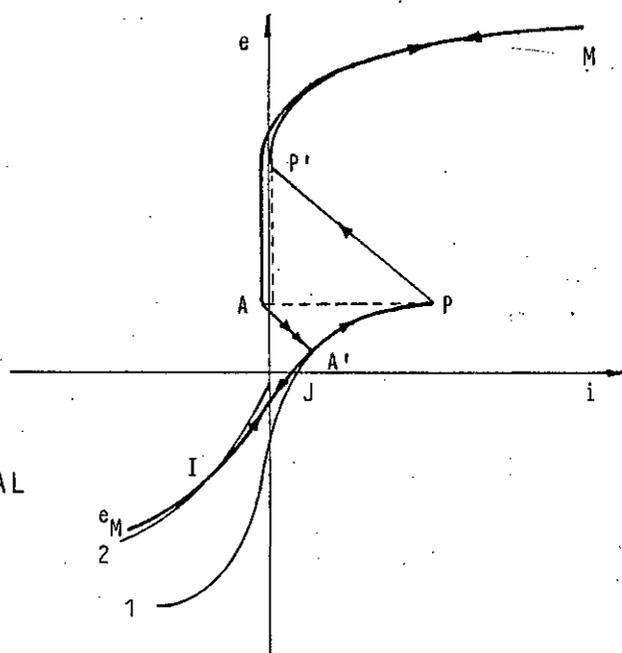


FIG. 5.13:-
CURVA DE POLARIZACION TOTAL
DE UN METAL.

Inversamente, si se hace decrecer la tensión a partir del punto M, alcanzado anteriormente, se describe primero la parte de la curva que corresponde a la disolución del metal transpaso y/o al desprendimiento de oxígeno; después se sigue teóricamente la parte casi vertical que corresponde al metal pasivo. De hecho, como la solución está generalmente aireada y que se formó oxígeno durante el barrido de ida, la corriente de reducción de éste se suma a la corriente de corrosión del metal. La corriente total puede entonces llegar a ser negativa por debajo de la tensión de equilibrio del sistema H_2O/O_2 y las curvas de ida y de vuelta no coinciden jamás exactamente en este dominio de tensión.

Se llega así, a un punto A, llamado **punto de activación**, donde la capa pasivante comienza a reducirse; al mismo tiempo que el metal puede disolverse al estado M^{2+} (fenómenos concurrentes). El electrodo se encuentra en un estado evolutivo y la densidad de corriente aumenta al mismo tiempo que la

tensión disminuye rápidamente, el electrodo alcanza en un punto A' la curva de polarización estable $M \rightarrow M^{2+}$ (o la curva de tensión mixta) y el estado evolutivo cesa. Se sigue entonces esta curva, observando en sentido inverso los fenómenos descritos precedentemente.

La tensión del punto de activación es generalmente llamada **tensión de FLADE**, del nombre del físico-químico alemán que fue el primero en estudiar este fenómeno en 1911.

Teóricamente, esta tensión es igual a la tensión de pasivación e_p . En la práctica, como es difícil, sino imposible de mantener el pH constante en contacto con el electrodo, las dos tensiones no coinciden jamás exactamente (Esta variación local de pH debido a la migración de iones OH^- hacia el ánodo en el curso de la experiencia, constituye el principal obstáculo para la identificación de las especies pasivantes susceptibles de formarse sobre el electrodo).

5.4.2. Curvas potencio e intensiodinámicas.

La curva de la figura 5.13 fue obtenida potenciométricamente. El mismo fenómeno estudiado mediante un montaje potencio o intensiostático conduce a las curvas teóricas de las figuras 5.14 a y b.

Obviamente; se trata aquí, de curvas ideales que se obtendrían si las velocidades de reacción fueran infinitamente grandes. En la práctica, las curvas obtenidas no presentan jamás partes absolutamente horizontales o verticales.

El montaje potencioestático es evidentemente el más



rico en informaciones. El hace, aparecer más netamente que el montaje intensiostático, la tensión de FLADE que debe ser teóricamente la misma que la tensión de pasivación. El es el único que da la corriente, llamada de corrosión, en la zona pasiva; es decir, la corriente que corresponde a la velocidad de desaparición del fenómeno pasivante, igual, en régimen estacionario, a la velocidad de oxidación del metal; y que permite eventualmente distinguir la ruptura de pasividad verdadera de fenómenos anexas.

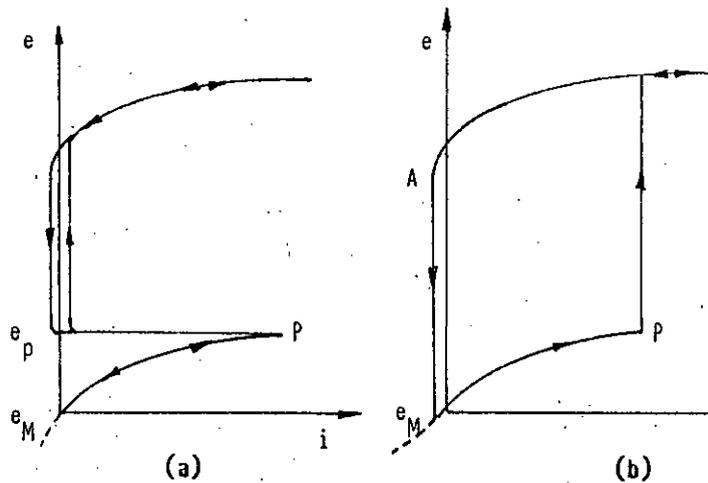


FIG.: 5.14

CURVAS DE POLARIZACION TOTAL EN MONTAJE POTENCIOSTATICO (a) O INTENSIOSTATICO (b).

5.4.3. Interpretación de los fenómenos de pasivación electroquímica.

Dos grupos de teorías intentan dar cuenta del fenómeno de pasivación electroquímica. Las más corrientes son aquellas que hacen intervenir la formación de un producto sólido recubriente; por lo tanto pasivamente, sobre el

electrodo. Las otras, consideran la pasivación como debido a la adsorción de una capa a lo más monoatómica de iones, óxidos o hidróxidos, que bloquean los sitios activos de disolución del metal.

En realidad, se debe actualmente, que en todos los casos en que un metal se pasiva, un film sólido (generalmente óxido o hidróxido) está presente en su superficie, siendo su espesor del orden de algunas decenas o algunas centenas de angstroms ($\approx 0,1\mu$; $1\text{A}^{\circ} = 10^{-8}\text{cm}$). En lo que sigue se llamará siempre a este film, **capa pasivante**; pero no se puede excluir que su formación sea precedida (o acompañada) de un bloqueo de sitios debido a la adsorción de iones.

Cualquiera sea la etapa inicial de la pasivación, es seguro que las propiedades de la capa sólida están estrechamente ligadas al desarrollo de la pasividad. El estudio óptico de la superficie de un electrodo durante la pasivación permite precisar este último punto.

Se ha podido mostrar por ejemplo, en el caso del Niquel en solución ácida, que existe una tensión crítica para la cual una capa de hidróxido $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (o de sal básica) aparece súbitamente sobre el electrodo. Siempre que este fenómeno se manifieste por debajo de la tensión del punto P no provoca inmediatamente la pasivación. La corriente continúa aumentando con la tensión; pero, más lentamente. Se habla de **capa prepasivante**. Por el contrario, en el punto P se manifiesta una brusca adsorción de la luz por esta capa; lo que traduce muy probablemente la aparición de una conductividad electrónica ligada a la formación de cationes Ni^{3+} .

La capa llega a ser entonces pasivante, pues, debido



a la conductividad electrónica, el campo eléctrico allí es demasiado débil para que los iones metálicos puedan difundir. En este caso, si se continúa aumentando la tensión, se alcanza el dominio del desprendimiento de oxígeno, que se produce sin ruptura de la pasividad. Esto es lo que se observa también en el caso del hierro. En otros casos puede haber allí, ruptura de pasividad siguiendo o precediendo el desprendimiento de oxígeno.

5.4.4. Caso de la pasivación del hierro.

En el caso del hierro, la presencia de una capa sólida en la superficie del electrodo pasiva está perfectamente establecida. Esta capa ha podido incluso ser, despejada de su sustrato mediante disolución de éste y estudiada directamente. Ella contiene hierro trivalente que, aún en medio ácido aparece bajo la forma de óxido debido a modificaciones locales de pH en contacto con el electrodo. La naturaleza exacta de este compuesto está aún en discusión. La tensión de FLADE que ha sido muy estudiada en este caso vale:

$$e_p = 0,58 - 0,06 \text{ pH (Volts)}$$

pero no se sabe exactamente a que sistemas redox atribuirlo. Se ha hecho intervenir los óxidos Fe_2O_3 y Fe_3O_4 o $\text{Fe}(\text{OH})_3$, pero, la tensión de los sistemas correspondientes no es igual al valor experimental que se acaba de indicar. Es verdad, que el pH en la vecindad inmediata del electrodo, ciertamente más básico que en la solución, no puede ser estimado con certeza. Por otra parte; en ciertos casos, varios compuestos insolubles pueden formarse sucesivamente sobre el electrodo. Con un montaje potensiodinámico se obtiene entonces dos pun-



tos de pasivación P_1 , P_2 (Fig. 5.15).

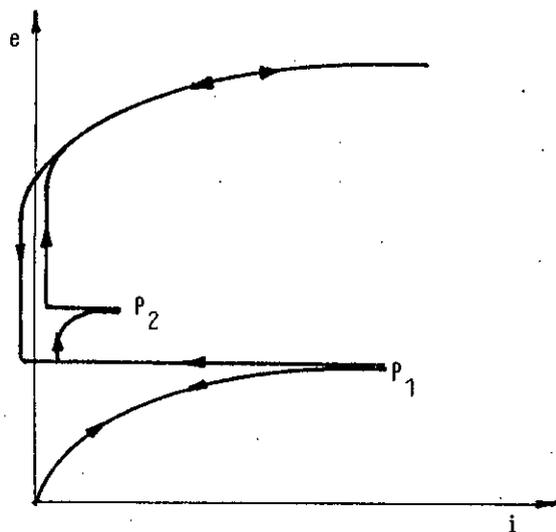


FIG.: 5.15

EXISTENCIA DE DOS PUNTOS DE PASIVACION

Se ha pensado, sin certeza, a atribuirlos a la formación de una sal básica sobre el electrodo; precediendo o siguiendo a la de un óxido o de un hidróxido. Durante el retorno, se obtiene sólo un punto de activación, cuya tensión no coincide jamás exactamente con las de P_1 o P_2 (modificación de pH local).

La figura 5.16, da a modo de ejemplo, el diagrama de polarización experimental de un acero inoxidable en solución H_2SO_4 1N que no contiene inicialmente iones Fe^{2+} .

Como se dijo anteriormente (§ 5.4.2), esta curva no posee parte horizontal después de los puntos de polarización P_1 y P_2 .

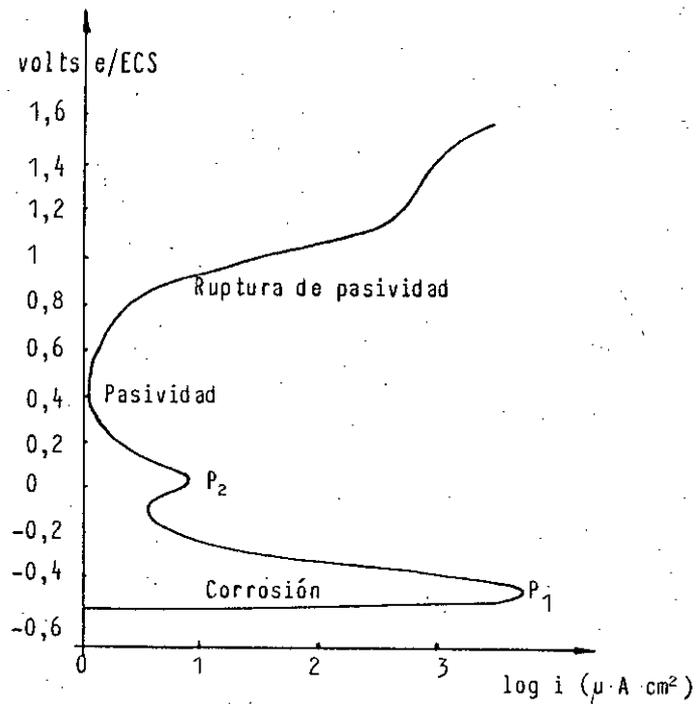


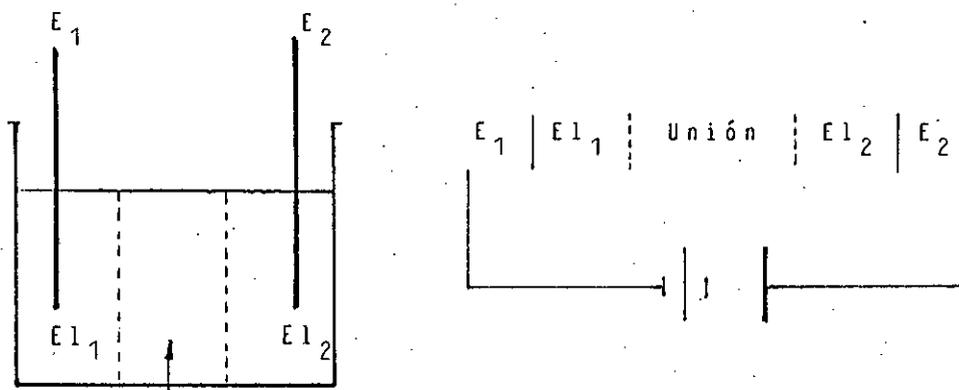
FIG. 5.16:-
CURVA DE POLARIZACION DE UN ACERO INOXIDABLE
EN H₂SO₄ 1 N.

CAPITULO 6.

CINETICA DE CADENAS ELECTROQUIMICAS

6.1. Curvas características de una cadena electroquímica.

Cadena Electroquímica: es la asociación de dos electrodos separados por electrolitos intermedios (Fig. 6.1).



Electrolitos intermedios
(Electrolito de unión)

FIG.: 6.1.

CADENA ELECTROQUIMICA

En el estudio termodinámico de una cadena electroquímica no es necesario precisar si la cadena considerada funciona como pila o como celda de electrólisis. En efecto, estas nociones tienen sentido sólo si una corriente atraviesa la cadena y es el sentido de esta corriente que determina el tipo de funcionamiento. Para precisar este punto, se definirán las dos curvas características siguientes de una cadena.

- **Característica de polarización**, $U = f(I)$ que da la variación de la diferencia de potencial (d.d.p.) entre los bornes en función de la intensidad de corriente que atraviesa la

cadena.

- **Característica de potencia**, $P = f(I)$ que da la potencia en tregada por la cadena en función de I .

Se sabe que, si los fenómenos de polarización de los electrodos no intervienen, la fuerza electromotriz (f.e.m.) de una pila sería constante E_{th} y se tendrá, si r es la resistencia interior de esta pila:

$$U = E_{th} - rI$$

$$P = U \cdot I = E_{th}I - rI^2$$

Para una celda de electrólisis, la d.d.p. entre los bornes será, de la misma manera:

$$U = E_{th} + rI$$

y la potencia consumida:

$$P = E_{th}I + rI^2$$

Se puede, juntar estas fórmulas, sin precisar como funciona la cadena, adoptando las convenciones de signo siguientes:

La corriente I será considerada positiva si se trata de una pila y negativa para una celda de electrólisis. La potencia será positiva si el sistema entrega energía y negativa en el caso contrario, o sea:

Pila $I > 0$, $P > 0$

Celda $I < 0$, $P < 0$



Se tiene entonces en todos los casos:

$$U = E_{th} - rI \quad (6.1)$$

$$P = E_{th}I - rI^2$$

Las características $U(I)$ y $P(I)$ de una cadena impolarizable son por lo tanto, respectivamente una recta y una parábola (llamadas **rectas y parábola de OHM**) representadas sobre la figura 6.2.

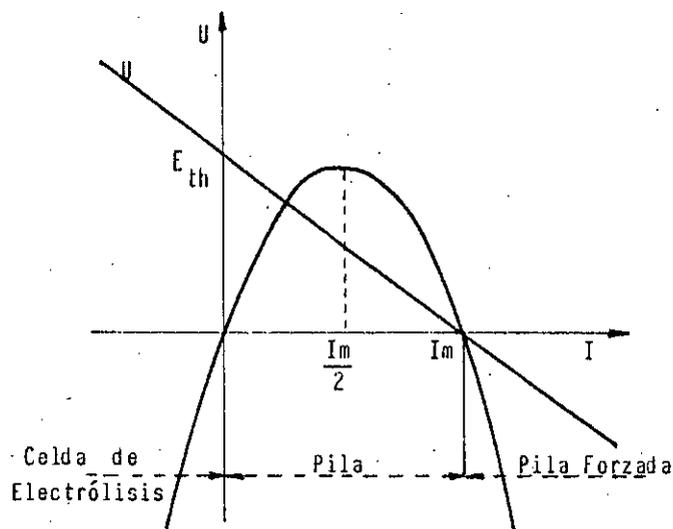


FIG.: 6.2
CARACTERISTICAS DE UNA CADENA ELECTROQUIMICA
IMPOLARIZABLE.

Estas curvas definen tres dominios de funcionamiento:

- $I < 0$: Se tiene entonces que $U > E_{th}$ y $P < 0$. La cadena funciona como **celda de electrólisis**, consumiendo energía.
- $0 < I < I_m$: Se tiene entonces que $U < E_{th}$ y $P > 0$. La cadena funciona en **pila normal** y entrega

energía. La corriente $I_m = \frac{E_{th}}{r}$, representa la corriente máxima que la pila puede entregar cuando se cortocircuitan sus bornes.

- $I > I_m$: Se tiene entonces $U < 0$ y $P < 0$. Se dice que la cadena funciona en **pila forzada**, es decir, que se hace circular a través de la pila una intensidad superior a I_m colocando en el circuito, en serie con ella, otro generador del mismo sentido y de resistencia interior bastante pequeña. En este caso, se consume evidentemente la energía entregada por este generador.

Dejando de lado el caso de la pila forzada, que no presenta interés práctico; se puede ahora distinguir los dos tipos de funcionamiento de una cadena electroquímica (pila y celda) y definir para cada uno de ellos nuevas curvas características. Estas son:

- **para las pilas**, la característica de descarga: $E = f$ (tiempo) con I constante.
- **para los acumuladores**, que no son otra cosa que pilas recargables, la característica de descarga y carga: $E = f$ (tiempo) con I constante.
- **para las celdas de electrólisis**, la característica que se llamará de producción, definida por la curva $W = f$ (M) que da la energía consumida para la producción de la unidad de masa del producto formado en función de la producción horaria. Esta última característica, cuyo empleo es todavía poco común, entrega informaciones



preciosas sobre la rentabilidad de un proceso electro-lítico y la elección de los parámetros de electrólisis.

6.2 Características de polarización de una cadena electroquímica

6.2.1 Trazado de la característica

Se llamará S^+ y S^- las superficies de los dos electrodos que constituyen los extremos de la cadena, el índice + está asignado a la de los electrodos que tienen en el equilibrio la tensión más elevada.

La f.e.m. de la cadena está dada por la diferencia de tensiones de sus dos extremos; si se desprecian las tensiones de unión eventuales:

$$E = e^+ - e^-$$

La corriente I que atraviesa la cadena está dada por:

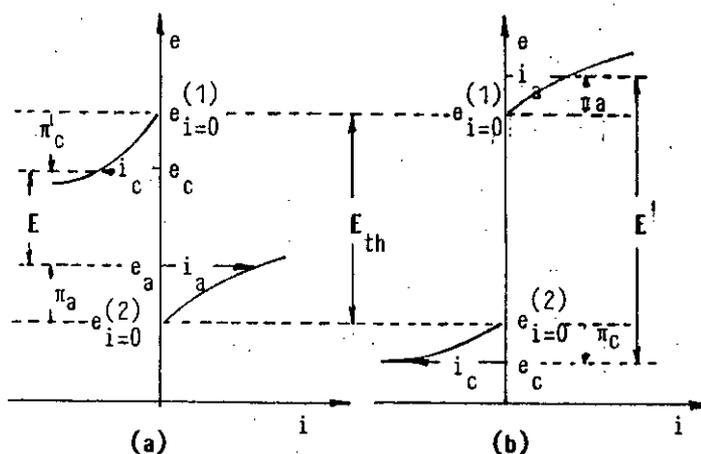
$$I = -i^+S^+ = i^-S^- \quad (6.2)$$

i^+ e i^- , son las densidades de corriente en cada electrodo.

El signo - de la primera expresión está impuesto por la convención hecha anteriormente; pues si la cadena funciona como pila ($I > 0$), el polo positivo es la sede de una reducción ($i^+ < 0$) y el polo negativo, de una oxidación ($i^- > 0$) (figura 6.3).



FIG.: 6.3
CADENA ELECTROQUIMICA.



(a) Funcionamiento como pila

(b) Funcionamiento como celda de electrólisis

La fórmula de BUTLER-VOLMER, se escribe entonces:

$$I = -i^+ S^+ = -I_0^+ \left[\exp \left[\frac{\alpha^+ n^+}{RT} F (e^+ - e_{th}^+) \right] - \exp \left[- \frac{\beta^+ n^+}{RT} F (e^+ - e_{th}^+) \right] \right] \quad (6.3)$$

$$I = i^- S^- = I_0^- \left[\exp \left[\frac{\alpha^- n^-}{RT} F (e^- - e_{th}^-) \right] - \exp \left[- \frac{\beta^- n^-}{RT} F (e^- - e_{th}^-) \right] \right]$$

donde: e_{th}^+ y e_{th}^- representan las tensiones de equilibrio termodinámicas de los dos electrodos en las condiciones de concentración fijadas e I_0^+ e I_0^- las corrientes de intercambios ($i_0^+ S^+$ e $i_0^- S^-$).

Estas fórmulas, definen implícitamente e^+ y e^- , por lo tanto E , en función de I . Ellas se representan gráficamente por una construcción simple (figura 6.4).

A partir de las curvas de polarización $e^+ = f(i^+)$ y $e^- = f(i^-)$ de las dos reacciones de electrodos, se puede trazar las curvas afines $e^+ = f((i^+ S^+))$ y $e^- = f((i^- S^-))$; es decir, $e^+ = f(-I)$ y $e^- = f(I)$. Trazando, por lo tanto, la simétrica de la primera curva con respecto al eje de las tensio-

nes, se leerá directamente sobre la figura el valor de E para toda corriente I impuesta ($E < E_{th}$).

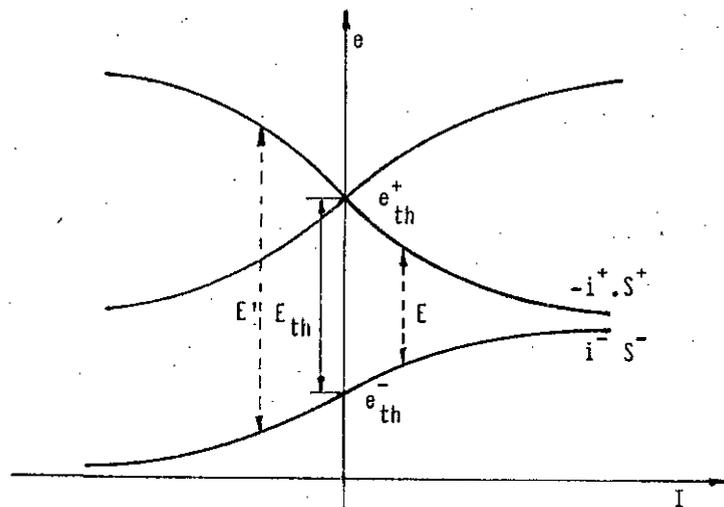


FIG.: 6.4

F.e.n. y F.c.e.m. DE UNA CADENA BAJO CORRIENTE I .

La misma construcción da igualmente la f.c.e.m. (fuerza contra electromotriz) E' de la cadena funcionando en celdas de electrólisis ($E' > E_{th}$).

6.2.2 Cálculo de E y E' en la aproximación de TAFEL

-Para una pila, se conservará solamente la corriente de reducción en el polo positivo y de oxidación en el polo negativo; o sea:

$$I = i_0^+ S^+ \exp \left[- \frac{\beta^+ n^+}{RT} F(e^+ - e_{th}^+) \right]$$



$$I = i_0^- S^- \exp\left[\frac{\alpha^- n^-}{M^-} F (e^- - e_{th}^-)\right]$$

de donde:

$$e^+ = e_{th}^+ - \frac{RT}{\beta^+ n^+ F} \ln\left(\frac{I}{i_0^+ S^+}\right)$$

$$e^- = e_{th}^- + \frac{RT}{\alpha^- n^- F} \ln\left(\frac{I}{i_0^- S^-}\right)$$

y:

$$E = E_{th} + \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{\beta^+ n^+} \ln I_0^+ + \frac{1}{\alpha^- n^-} \ln I_0^- \right) - \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{\beta^+ n^+} + \frac{1}{\alpha^- n^-} \right) \ln I \quad (6.4)$$

Se obtiene así, una ley de tipo de TAFEL:

$$E = A - B \ln I$$

con:

$$A = E_{th} + \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{\beta^+ n^+} \ln I_0^+ + \frac{1}{\alpha^- n^-} \ln I_0^- \right)$$

$$B = \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{\beta^+ n^+} + \frac{1}{\alpha^- n^-} \right)$$

- Para una celda de electrólisis, se encontrará igualmente:

$$E' = A' + B' \ln |I|$$

con:



$$A' = E_{th} - \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{\alpha^+ n^+} \ln I_0^+ + \frac{1}{\beta^- n^-} \ln I_0^- \right)$$

$$B' = \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{\alpha^- n^-} + \frac{1}{\beta^- n^-} \right)$$

Se observa que si $\alpha^+ = \beta^+ = \alpha^- = \beta^- = 0,5$, los coeficientes B y B' son iguales, pero A' es diferente de A.

La diferencia de potencial entre los bornes es en ambos casos:

$$U = E - rI$$

y en la aproximación de TAFEL, se tiene:

$$\text{- para una pila : } U = A - B \ln I - rI$$

$$\text{- para una celda: } U = A' + B' \ln |I| - rI$$

Obviamente; las fórmulas así obtenidas representan correctamente los hechos sólo si I no es demasiado pequeño.

Las curvas correspondientes están representadas sobre la figura 6.5. Ellas cortan la recta de OHM para $E = E_{th}$; o sea:

$$\begin{aligned} \ln I_1 &= \frac{\alpha^- n^- \ln I_0^+ + \beta^+ n^+ \ln I_0^-}{\alpha^- n^- + \beta^+ n^+} \\ \ln I_2 &= \frac{\beta^- n^- \ln I_0^+ + \alpha^+ n^+ \ln I_0^-}{\alpha^+ n^+ + \beta^- n^-} \end{aligned} \quad (6.5)$$

Pero, ya para estos valores, la aproximación de TAFEL no es válida.



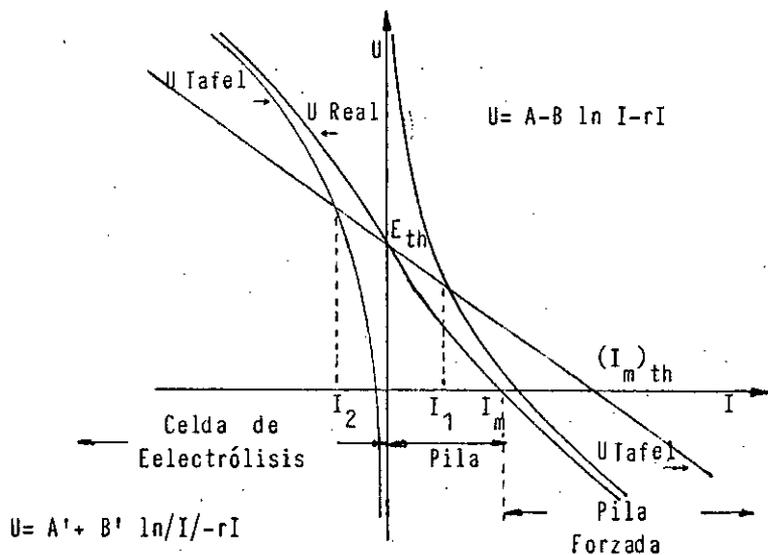


FIG.: 6.5.

CARACTERISTICA DE POLARIZACION DE UNA CADENA ELECTROQUIMICA.

En coordenadas semi-logarítmicas, se tiene, para las curvas $E(I)$, el diagrama representado sobre la figura 6.6.

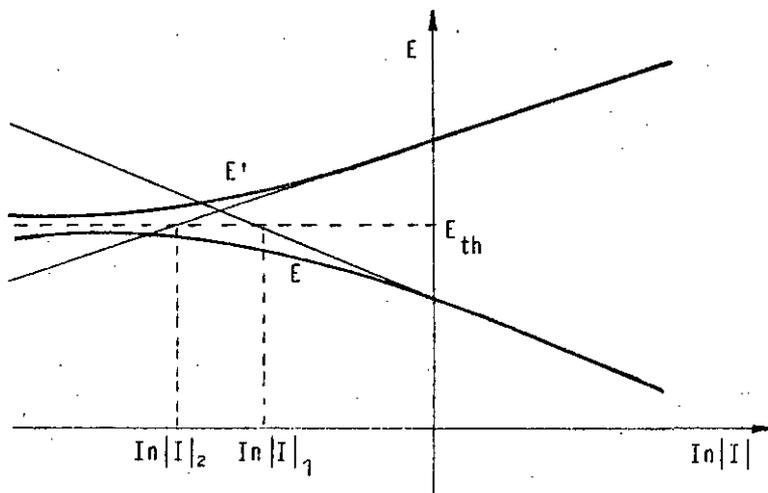


FIG.: 6.6

F.e.m y f.c.e.m. DE UNA CADENA ELECTROQUIMICA EN COORDENADAS SEMI-LOGARITMICAS.

Este diagrama presenta evidentemente una analogía con el de un electrodo aislado; pero, no hay que olvidar que las corrientes I_1 e I_2 son diferentes. Ellas juegan el rol de corriente de intercambio para la cadena. Se remarcará que ellas son, en logaritmo, el baricentro de las corrientes de intercambio de los dos polos ponderados por los coeficientes que dependen de las reacciones en esos polos.

6.2.3. Cálculo de E y E' en la aproximación lineal (tangente en el origen).

En la aproximación lineal (§ 2.3.2), se tiene, de la fórmula de BUTLER-VOLMER (Ec.6.3):

$$e^+ = e_{th}^+ - \frac{RT}{n^+F} \frac{I}{I_0^+}$$

$$e^- = e_{th}^- + \frac{RT}{n^-F} \frac{I}{I_0^-}$$

De donde:

$$E = E_{th} - \frac{RT}{F} \left[\frac{1}{n^+ I_0^+} + \frac{1}{n^- I_0^-} \right] I \quad (6.6)$$

Resistencia de polarización de la cadena. R_p .

$$R_p = \frac{RT}{F} \left[\frac{1}{n^+ I_0^+} + \frac{1}{n^- I_0^-} \right]$$

y

$$\left(\frac{dU}{dI} \right)_{I=0} = - \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{n^+ I_0^+} + \frac{1}{n^- I_0^-} \right) - r \quad (6.7)$$



6.3. Características de Potencia.

La potencia entregada por la cadena vale:

$$P = U I$$

Las fórmulas anteriores permiten por lo tanto calcular P. En particular, en la aproximación de TAFEL, se tiene en magnitud y signo:

- Para una pila ($I > 0$) : $P = (A - B \ln I - r I) I$

- Para una celda ($I < 0$) : $P = (A' + B' \ln |I| - r I) I$

Estas expresiones son representadas por dos ramas de curvas de forma parabólica (pues $\ln I$ llega a ser despreciable respecto a I cuando I tiende a $\pm \infty$), que poseen una tan gente vertical en el origen ($(\frac{dP}{dI})_{I=0} \rightarrow +\infty$ (pila) y $-\infty$ (celda)).

Estas dos ramas cortan la parábola de OHM cuando $E = E_{th}$; es decir, cuando I toma los valores I_1 ó I_2 definidas anteriormente y que no son evidentemente válidas en la vecindad del ori gen.

Por otra parte; en la aproximación lineal, la fórmula 6.6, conduce a:

$$P = U I = [E_{th} - \frac{RT}{F} (\frac{1}{n^+ I_0^+} + \frac{1}{n^- I_0^-}) I - r I] I \quad (6.8)$$

ó

$$P = [E_{th} - (R_p + r) I] I$$



y la pendiente en el origen de la curva real vale E_{th} . Ella es por lo tanto, idéntica a la de la parábola de OHM. Esta, está por lo tanto, siempre, y como era de esperar, situada por arriba de la característica de potencia real (Fig. 6.7).

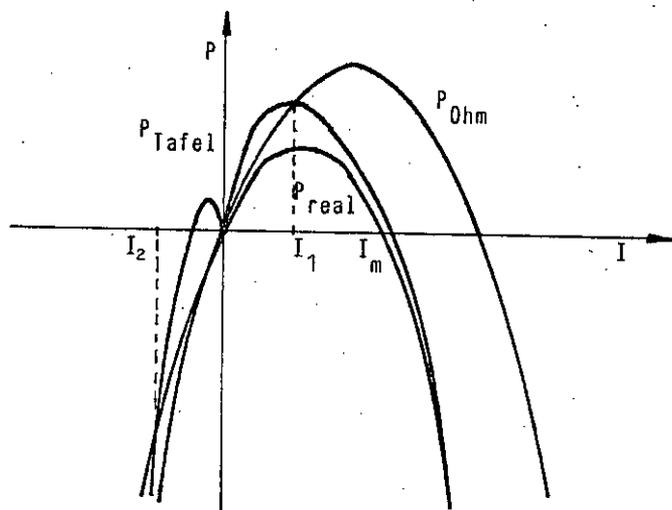


FIG.: 6.7

CARACTERISTICA DE POTENCIA DE UNA CADENA

Resulta de ello; que la intensidad máxima, que puede entregar la pila es inferior a aquella que podría entregar la misma cadena si los electrodos fueran impolarizables; y que el máximo de la potencia entregada no corresponde a la mitad de I_m .

6.4. Aplicaciones. Corrosión de un electrodo bifásico.

6.4.1. Diagrama de EVANS

Consideremos un electrodo constituido por dos fases metálicas M_1 y M_2 en contacto, sumergido en una solución de electrolito que se supondrá contiene los iones correspondien



tes $M_1^{n_1+}$ y $M_2^{n_2+}$ (Fig. 6.8). Tal sistema constituye una pila llamada **pila local** o **pila de corrosión**, cuyo polo positivo es el metal más noble, por ejemplo M_2 ($e_{2th} > e_{1th}$). La resistencia interior de esta pila es la del electrolito r_{el} , teniendo en cuenta la forma de las líneas de corriente que van desde un metal al otro. Ella se descarga en una resistencia r igual a la resistencia de las fases metálicas atravesadas por las líneas de corriente en el interior del electrodo.

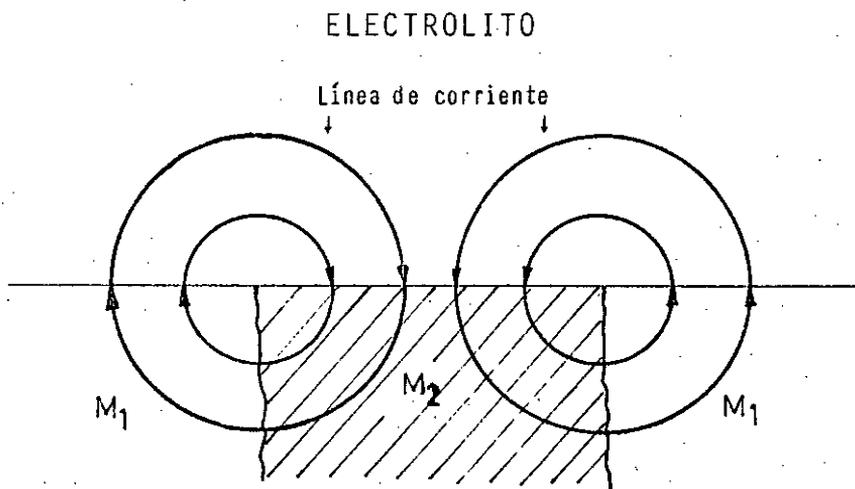
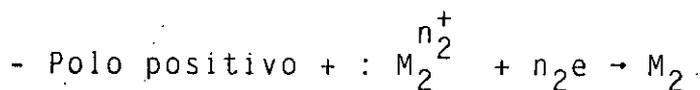
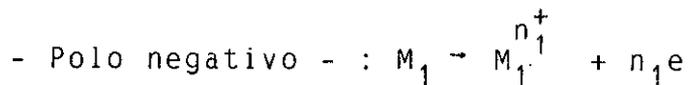


FIG.: 6.8.

PILA DE CORROSION

Esta resistencia, a menudo prácticamente nula, puede ser aumentada por la existencia de límites de granos menos conductores que separan las dos fases.

El funcionamiento de esta pila local corresponde a las reacciones siguientes:



Se observa entonces la corrosión del metal menos noble; mientras que el metal más noble es inmunizado catódicamente.

En la práctica, los iones $M_1^{n_1^+}$ y $M_2^{n_2^+}$ no pre-existen en el electrolito con el cual el electrodo está en contacto. En estas condiciones; si el metal M_1 es menos noble que el hidrógeno, él funciona aún como polo negativo y se corroe; pero, sobre el metal más noble; es la reducción de los iones H^+ a hidrógeno que se observa.

Si los dos metales son más nobles que el hidrógeno; todavía puede haber formación de una pila local; pero, es entonces otro sistema que se manifiesta sobre el metal más noble, por ejemplo la reducción del oxígeno a agua, si la solución es suficientemente aireada; u otro sistema que hace intervenir el anión presente en la solución.

En todos los casos; es el metal menos noble que se disuelve. Aparecen así picaduras si el metal M_1 constituye inclusiones en el metal M_2 (fierro en el cobre, por ejemplo); pues como la corriente de corrosión está concentrada en una pequeña superficie; su densidad es elevada. Cuando el metal M_1 recubre todo el metal M_2 (caso del zinc sobre fierro galvanizado), el peligro es menos grande; pues, si en un sector, la capa protectora ha desaparecido, la pila se forma bien, pero la densidad de corriente distribuida sobre toda la super



ficie del zinc, permanece débil y la corrosión es lenta.

Por el contrario, si el metal recubriente es más noble que el metal a proteger (fierro estañado, fierro niquelado, fierro cromado, etc.) la protección es muy buena mientras que la capa cubriente no se fisure; pero una desaparición local de esta capa provoca la formación de una pila cuyo polo negativo es, el sustrato que se disuelve entonces rápidamente, considerando que la intensidad de corriente es elevada.

En todos los casos se puede evaluar la corriente de corrosión si se conoce las superficies respectivas de los dos metales M_1 y M_2 o sea S_1 y S_2 y los parámetros cinéticos de cada reacción.

De las curvas de polarización de cada una de estas reacciones se deducen las curvas $e = f(I)$ que dan la tensión de cada electrodo en función de la corriente total que los atraviesa.

Suponiendo, en primera aproximación, que la densidad de corriente es uniforme sobre toda la superficie de M_1 y M_2 ; basta con asignar a las curvas $e_1 = f(i_1)$ y $e_2 = f(i_2)$ una afinidad de cocientes S_1 y S_2 respectivamente, puesto que $I = S_1 i_1 = S_2 i_2$ (figura 6.9). Por otra parte, como la pila de corrosión se descarga en una resistencia $r + r_{el}$, se tiene:

$$E_{corr} = (R + r_{el}) I_{corr}$$

es decir:

$$e_2 = e_1 + (r + r_{el}) I_{corr}$$

La intersección de esta curva con la curva de polariza-



ción de M_2 fija el valor de I_{corr} . El diagrama de la figura 6.9 conocido bajo el nombre de **diagrama de EVANS**, resume esta discusión.

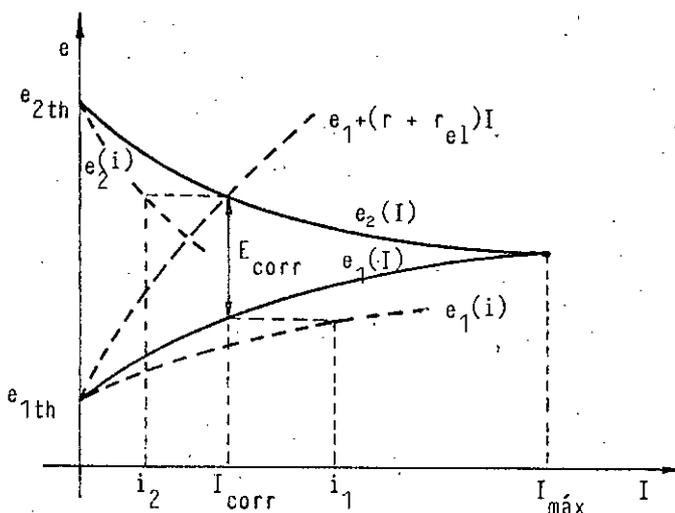


FIG.: 7.8

DIAGRAMA DE EVANS

En la aproximación de TAFEL, el valor de I_{corr} es solución de una ecuación de la forma:

$$A - B \ln I_{\text{corr}} = (r + r_{el}) I_{\text{corr}} \quad (6.9)$$

El valor máximo que puede tomar I_{corr} , corresponde evidentemente, para $r + r_{el} = 0$, es decir, prácticamente a un electrodo sin límites de granos, sumergido en un electrolito muy conductor. Este valor es dado por:

$$\ln I_{\text{máx}} = \frac{A}{B}$$

Si la aproximación lineal es válida, se puede obtener.



la corriente de corrosión en forma explícita. Se tiene, en efecto:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{th}} - (R_{p1} + R_{p2}) I_{\text{corr}}$$

donde:

$$R_{p1} = \frac{RT}{n_1 F S_1} \frac{1}{(i_0)_1}$$

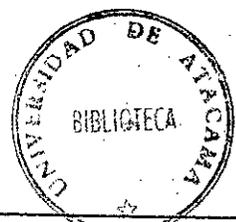
y

$$R_{p2} = \frac{RT}{n_2 F S_2} \frac{1}{(i_0)_2}$$

Son las resistencias de polarización de los dos electrodos. Se tiene entonces:

$$\left\{ \begin{array}{l} I_{\text{corr}} = \frac{E_{\text{th}}}{R_{p1} + R_{p2} + r + r_{\text{el}}} \\ E_{\text{corr}} = E_{\text{th}} \frac{r + r_{\text{el}}}{R_{p1} + R_{p2} + r + r_{\text{el}}} \end{array} \right. \quad (6.10)$$

Estas expresiones dependen evidentemente de la resistencia del electrolito (fig. 6.10).



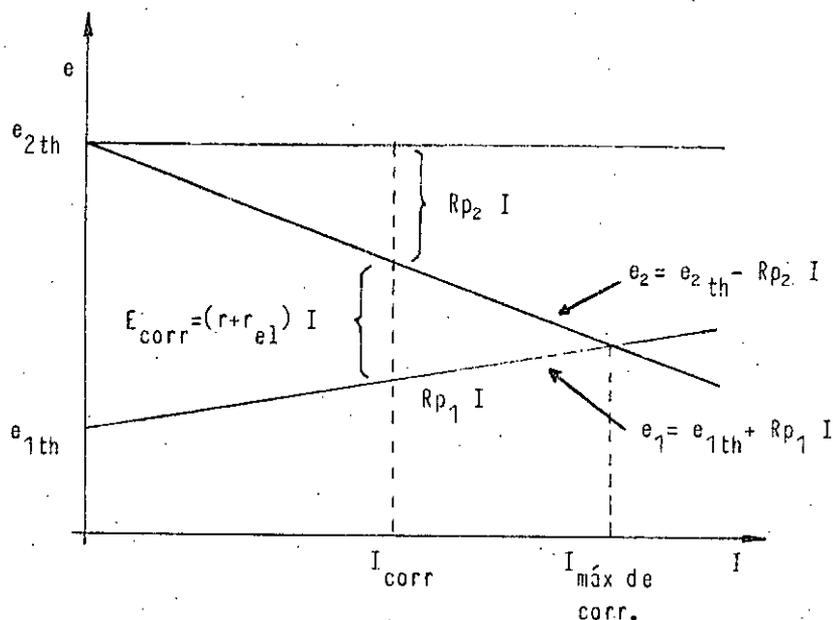


FIG.: 6.10

DIAGRAMA DE CORROSION DE EVANS. APROXIMACION LINEAL

6.4.2 Diferentes tipos de corrosión. Inhibidores

Según la pendiente respectiva de las curvas de polarización correspondientes a cada uno de los dos procesos catódico y anódico, se distingue los tres casos siguientes:

-Corrosión a control catódico (fig.6.11-a):-

Sólo la reacción catódica; es decir, prácticamente el desprendimiento de hidrógeno sobre las partes nobles del electrodo tiene una polarización notables. Es el caso general.

-Corrosión a control anódico (fig. 6.11-b):-

Es el caso inverso. Es mucho más raro.

-Corrosión a control mixto (figura 6.11--c):-

Es el caso intermedio.

Se llama **inhibidor**, todo cuerpo susceptible de provocar



una disminución de la corrosión. El diagrama de EVANS permite comprender cómo actúan estos inhibidores. Se distinguen dos tipos:

-los inhibidores catódicos:- Son sales cuyo catión (Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}) forma un compuesto insoluble, por lo tanto pasivante, sobre las zonas catódicas, donde la reducción de protones, hace que el pH sea más básico. La superficie libre disminuye, la curva de polarización catódica se desplaza como lo muestra la figura 6.11-a y la corriente de corrosión disminuye.

-los inhibidores anódicos:- Son sales (fosfatos, carbonatos, silicatos) cuyo anión forma un compuesto insoluble sobre las zonas anódicas, al reaccionar con los iones metálicos (Fig. 6.11b).

Obviamente, el inhibidor catódico, como lo muestra inmediatamente la figura es sólo eficaz para una corrosión a control catódico o mixto e inversamente para el inhibidor anódico.

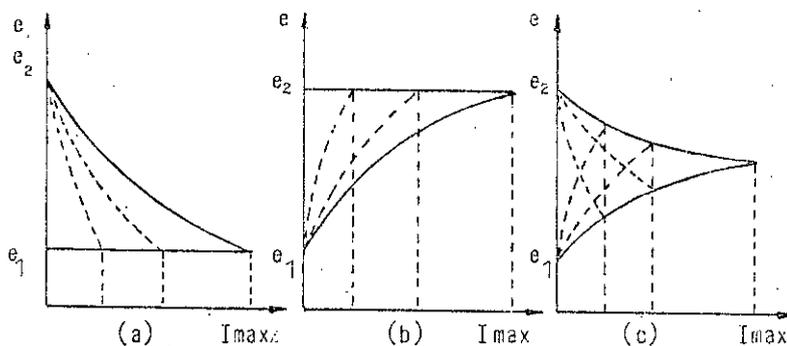


FIG.: 6.11
DIFERENTES TIPOS DE CORROSION

6.5 Pilas

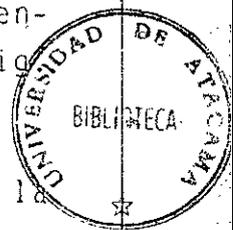
6.5.1 Polarización de las Pilas. Características de Descarga.

Cuando una cadena electroquímica funciona como pila; es decir, entrega corriente en un circuito exterior, se constata siempre que la intensidad de corriente que fluye (por unidad de tiempo) decrece más o menos rápidamente en función del tiempo y termina por alcanzar, al cabo de un tiempo t_m , valores demasiado débiles para ser utilizables en la práctica. Se dice que la pila se polariza. Esta polarización irreversible de la pila, resulta evidentemente de la polarización de uno o de los dos electrodos, debido a la desaparición de la especie electroactiva o a la acumulación sobre el electrodo de productos de la reacción que juegan un rol pasivante.

Se llama característica de descarga de una pila, la curva que da la f.e.m. de la pila (o la d.d.p. entre los bornes) en función del tiempo $E_T = f(t)$, durante una descarga intensostática, por lo tanto, en una resistencia variable (fig. 6.12).

En la práctica, se estudia también la descarga de la pila en una resistencia constante. La característica es entonces, $I_R = f(t)$, lo que corresponde mejor a las condiciones de empleo normales de una pila; pero no informa lo suficiente desde el punto de vista electroquímico sobre los fenómenos susceptibles de producirse al término de la descarga. Una característica de descarga presenta normalmente un "palier" más o menos horizontal, cuyo término corresponde a la duración máxima útil de empleo.

El conocimiento de la característica de descarga permi-



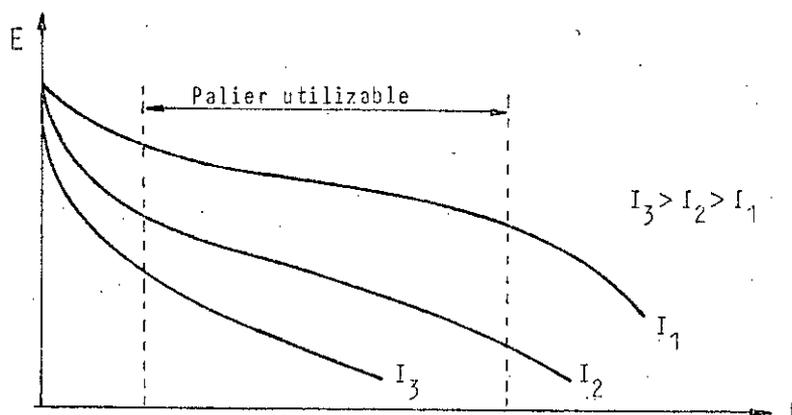


FIG.: 6.12

CARACTERISTICA DE DESCARGA DE UNA PILA

$$E(I=\text{cte}) = f(t)$$

te evaluar ciertas magnitudes importantes que caracterizan la pila en función de su empleo práctico. Estas son:

-la capacidad (en Ah), cantidad máxima de corriente que la pila puede entregar en forma útil si la características de descarga se traza intensiostáticamente ($I = \bar{I}$), se tiene:

$$Q = \bar{I} \cdot t_m$$

Si sólo se conoce la curva $I_R = f(t)$, en una resistencia constante:

$$Q = \int_0^{t_m} I \, dt$$

-la energía específica másica (en Wh \cdot kg $^{-1}$) y volumétrica (Wh \cdot l $^{-1}$); es decir la energía total que ella puede entregar en forma útil dividida por su masa M o su volumen V. Se tiene evidentemente:



$$\epsilon_m = \frac{\bar{T}}{M} \int_0^{t_m} (E - r\bar{T}) dt; \text{ en descarga intensiostática.}$$

$$\epsilon_m = \frac{1}{M} \int_0^{t_m} I(E - rI) dt; \text{ en descarga en una resistencia constante}$$

y de la misma manera:

$$\epsilon_v = \frac{\bar{T}}{V} \int_0^{t_m} (E - r\bar{T}) dt$$

$$\epsilon_v = \frac{1}{V} \int_0^{t_m} I(E - rI) dt$$

-La potencia específica másica (en $W \cdot kg^{-1}$) y volumétrica (en $W \cdot l^{-1}$) que son dados a cada instante por:

$$P_m = \frac{1}{M} U \cdot I$$

$$P_v = \frac{1}{V} U \cdot I$$

Estas magnitudes varían con el tiempo; por lo tanto, se da generalmente su valor, sea al principio de la descarga, sea a la mitad del "palier".



6.5.2 Principales tipos de pilas

Las primeras pilas utilizadas a continuación de la pila VOLTA (la pila VOLTA está constituida por la cadena:

$\text{Cu} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Zn}$, que, después de algún tiempo de funcionamiento,

se transforma en: $\text{Cu} | \text{H}_2 | \text{H}_2\text{SO}_4, \text{ZnSO}_4 | \text{Zn}$; estaban constituidas

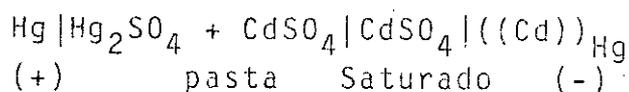
generalmente en el polo positivo por un metal (o carbón conductor) y en el polo negativo por otro metal más electropositivo (menos noble). En estas condiciones se observó desde mucho tiempo que era el polo positivo el responsable de la casi totalidad de la polarización de la pila debido a la acumulación de hidrógeno en su superficie. Es de esta observación que deriva la antigua clasificación de las pilas en dos categorías:

-las pilas impolarizables (reversiblemente polarizables) cuyo funcionamiento no modifica los extremos de la cadena.

-las pilas a depolarizante, donde se evita la formación de hidrógeno en el polo positivo, utilizando en este polo un sistema redox de tensión mucho más elevada que la del electrodo de hidrógeno.

6.5.3 Pilas impolarizables

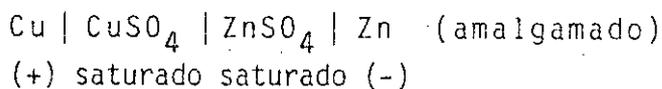
A esta categoría pertenecen las pilas que sirven de patrón de fuerza electromotriz, de las cuales la más usual es la pila WESTON:



cuya f.e.m., conocida con una gran precisión, vale en función de la temperatura t°C:

$$E = 1,0183 [1 - 4,06 \times 10^{-5}(t-20) - 9,5 \times 10^{-7}(t-20)^2 + 10^{-8}(t-20)^3] \text{ Volts}$$

La pila DANIELL que data de 1836 y que constituye la primera pila que funciona regularmente, pertenece también a este mismo tipo:



$$e^+ = 0,34 + 0,03 \log |\text{Cu}^{2+}| \qquad e^- = -0,76 + 0,03 \log |\text{Zn}^{2+}|$$

$$|\text{Cu}^{2+}| = |\text{Zn}^{2+}| = 1 \text{ (soluciones saturadas)}$$

por lo tanto:

$$e^+ = 0,34 \qquad \text{y} \qquad e^- = -0,76$$

de donde:

$$E = \text{f.e.m.} = e^+ - e^- = 1,10 \text{ V}$$

Esta f.e.m. permanece constante, incluso para flujos de corriente relativamente elevados.

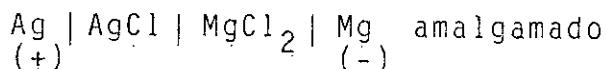
6.5.4 Pilas a depolarizante sólido

En la categoría de pilas a depolarizante sólido se encuentran prácticamente todas las pilas utilizadas hoy día



res, pero presentan también, un "palier" bien marcado. Además esta pila presente la ventaja de poder ser en parte recargable.

-Pilas a cloruro de plata:

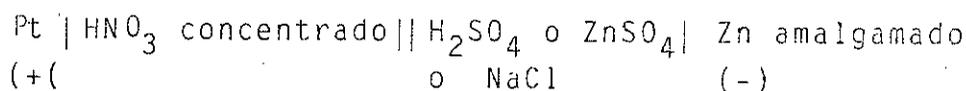


que entregan una diferencia de potencial estable, aún a temperaturas muy bajas y pueden funcionar con agua de mar como electrolito; de aquí, su importancia, como pilas activables al momento de su empleo, por adición del electrolito.

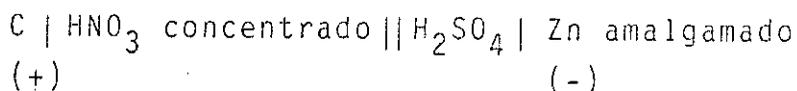
6.5.5. Pilas a depolarizante líquido o gaseoso

Las pilas a depolarizante líquido sólo representan un interés histórico. Citemos solamente:

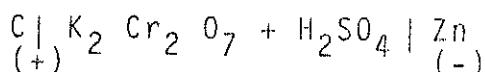
-la pila de GROVE:



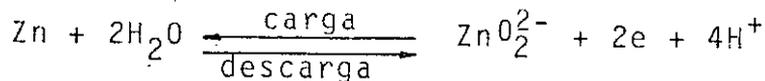
-la pila de BUNSEN:; casi idéntica:



-la pila con bicromato de POGGENDORF:



-En el polo (-):



6.7 Celdas de electrólisis

Quando una cadena electroquímica funciona como una celda de electrólisis, ella está caracterizada por las magnitudes siguientes, cuyo conocimiento en cada instante permite el control de la fabricación:

-producción horaria M (expresada por ejemplo en kg de producto formado por hora y por m^2 de electrodo) ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$).

-rendimiento farádico p_I (en %) de la fabricación, definido por el cuociente entre la corriente efectivamente utilizada para la producción y la corriente total.

-consumo energético W (por ejemplo en KWH por kg de producto formado) ($\text{KWH} \cdot \text{Kg}^{-1}$).

-rendimiento energético p_W (%) que representa la tasa de transformación de energía eléctrica en trabajo químico para la reacción estudiada.

Los dos primeros parámetros: M y $p_I = \frac{M}{M_{\text{teórica}}}$, caracterizan la producción de un electrodo independientemente de la reacción en el otro electrodo.

Los dos últimos: W y $p_W = \frac{W_{\text{teórico}}}{W} \times 100$, caracterizan la energía gastada en toda la celda.



Si U es la diferencia de potencial en los bornes de la celda, S la superficie del electrodo de producción y E_{th} la f. e.m. termodinámica de la cadena; se demuestra que los cuatro parámetros definidos anteriormente, están ligados por las relaciones siguientes:

$$M = \frac{i}{k} \frac{I}{S} \rho_I \quad (\text{Kg} \cdot \text{h}^{-1} \text{ m}^{-2})$$

$$W = \frac{10^{-3} U \cdot I}{M \cdot S} \quad (\text{KWH} \cdot \text{kg}^{-1})$$

(6.11)

$$W = 10^{-3} k \frac{U}{\rho_I} \quad (\text{KWH} \cdot \text{Kg}^{-1})$$

$$\rho_W = \frac{E_{th}}{U} \rho_I$$

$$\frac{1}{k} = \frac{3600 \times 10^{-3}}{96500} \times \frac{PM}{n}$$

PM: peso molecular de la sustancia producida.

k: es una constante característica de la reacción estudiada.

6.7.2 Elección de condiciones óptimas

Se llamará **caracterización de producción** de la celda de electrólisis a la curva $W = f(M)$. Para trazar tal curva es necesario, evidentemente, fijar ciertos parámetros de la electrólisis que, normalmente, son por una parte la densidad de corriente del electrodo de producción, y por otra parte las con-



centraciones en el baño y la temperatura. Manteniendo este segundo grupo de factores constantes se construye un haz de curvas a densidad de corriente variable. De la misma manera, se tendrá otro haz de un parámetro, manteniendo por ejemplo, la intensidad, la temperatura y todas las concentraciones, excepto una, constante. Gracias al cuadrículado del plano así realizado cada curva se encuentra graduada en concentración y densidad de corriente (figura 6.13-a).

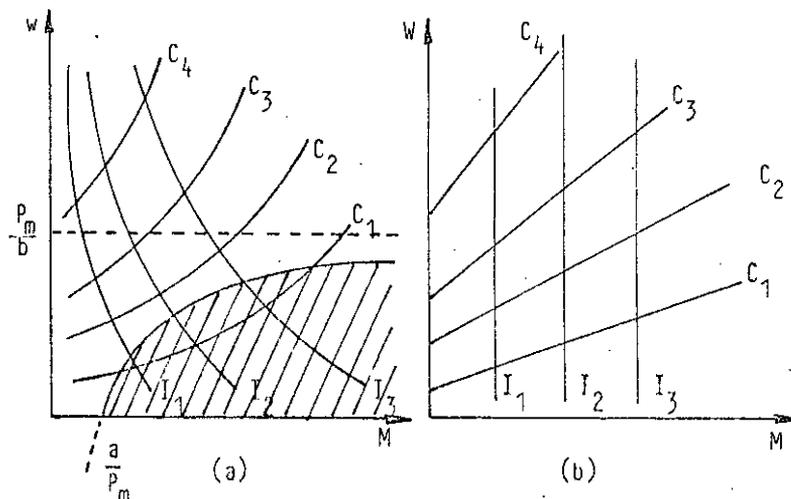


FIG.: 6.13

CARACTERISTICAS DE PRODUCCION DE UNA CELDA DE ELECTROLISIS.

Notemos que si la cadena electroquímica utilizada es termodinámicamente impolarizable (reacción infinitamente rápida) se tendrá constantemente $E' = E_{th}$, de donde:

$$W = 10^{-3} \frac{k}{\rho_I} (E_{th} + rI)$$

y teniendo en cuenta la expresión de M (ec.6.11), se tiene:

$$W = \frac{10^{-3} k}{\rho_I} \left(E_{th} + \frac{r k S}{\rho_I} M \right)$$



Si se admite que p_I permanece constante, las características $W(M)$ a concentración, por lo tanto a r constante, son entonces rectas de pendiente positiva; lo que muestra que no se puede aumentar la producción horaria, aumentando la densidad de corriente, sin aumentar W (fig. 6.13-b).

Con las mismas hipótesis, a intensidad constante, las curvas $W(M)$ son verticales puesto que M es entonces constante, si p_I lo es (fig. 6.13-b).

En la práctica, obviamente, las variaciones de p_I con los parámetros de la electrólisis deforman considerablemente este último diagrama.

El diagrama representado en la figura 6.13, permite precisar las condiciones experimentales que conducen a la producción máxima o al gasto de energía mínima. Se puede aún, para conciliar tanto como sea posible, estos dos imperativos, tratar de minimizar el cociente $\frac{W}{M}$. Los valores de los parámetros C e I correspondientes son aquellos del punto de contacto de las curvas con la tangente salida del origen (fig. 6.14).

Una vez que estas condiciones óptimas hayan sido determinadas, es necesario todavía, para que el método electrolítico considerado pueda competir con cualquier otro método, que los valores obtenidos para W y M satisfagan ciertas condiciones. Es evidente, en efecto, que W debe ser bastante pequeño ($W < W_0$) y M bastante grande ($M > M_0$). En la práctica, por otra parte, los dos límites W_0 y M_0 no son independientes, pues una parte de los gastos generales de la instalación permanece fija; mientras que otra parte es proporcional al gasto de energía total. El precio de un kg de producto obtenido electrolíticamente es, por lo tanto, de la forma:



$$p = \frac{a + b M W}{M}$$

a: representa los gastos fijos

b M W: representa los gastos variables

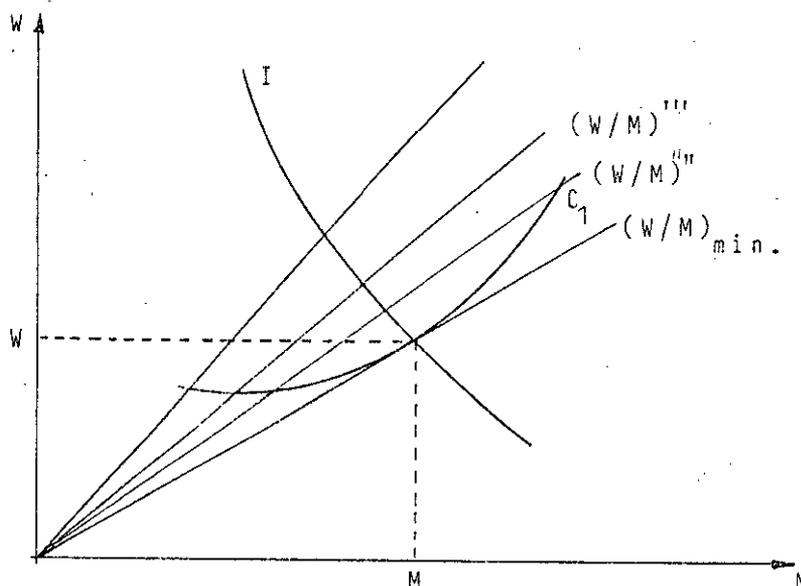


FIG.: W/M MINIMO, PARAMETRO C e I OPTIMOS

Y la única condición es que p sea inferior a un cierto valor p_m , precio del mercado mundial; lo que impone la condición:

$$\frac{a + b M W}{M} < p_m$$

o sea:

$$W < \frac{p_m M - a}{b M}$$



Esta condición define en el diagrama W-M una hipérbola equilátera y sólo se deberá considerar las partes de las características de producción situadas entre esta hipérbola y el eje de las abscisas (zona achurada de la fig. 6.13-a).



CAPITULO 7

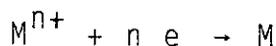
APLICACIONES Y DESARROLLOS RECIENTES

7.1 Electroobtención

7.1.1 Principios de la electroobtención

La electroobtención o electrólisis de una solución de una sal metálica, permite recuperar en el cátodo el metal a extraer y, en los casos más favorables, regenerar el reactivo de ataque para la etapa de lixiviación, en el ánodo.

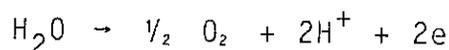
La reacción catódica principal es:



Durante la electrólisis, se observa una disminución de la concentración en iones metálicos que puede afectar la morfología del depósito (formación de polvos metálicos). Es por ello, que las celdas son alimentadas continuamente con electrolito fuertemente concentrado.

En la mayoría de los casos, la electrólisis se efectúa en medio sulfúrico. Además de su bajo costo, el ácido sulfúrico presenta la ventaja de tener una conductividad elevada.

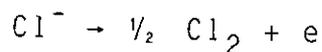
La reacción anódica, es en este caso, la oxidación del agua:



Los iones sulfato llegan, por migración, al ánodo y el ácido sulfúrico así regenerado puede ser recirculado.

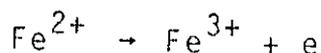


En un gran número de procesos nuevos, el tratamiento hidrometalúrgico de minerales, se efectúa en medio clorhídrico. En este caso, la reacción anódica principal, durante la electrólisis, es el desprendimiento de cloro:



El cloro desprendido en el ánodo, puede ser reciclado como reactivo de ataque o para regenerar el reactivo de ataque (Fe^{3+} o Cu^{2+} , por ejemplo).

En algunos casos, si la concentración en iones ferrosos en el electrolito es elevada, la reacción anódica puede ser:



Se notará que, en este caso, los compartimentos anódico y catódico de la celda de electrólisis están separados por un diafragma para impedir la migración de los iones Fe^{3+} hacia el cátodo.

Reacciones secundarias

Las reacciones secundarias pueden ser de origen electroquímico (reacciones de descarga simultánea) o químico (reacción de precipitación o de complejación).

-Reacciones electroquímicas simultáneas:-

El depósito electroquímico de metales no nobles (metales bajo el hidrógeno) da lugar a una reacción secundaria particularmente importante: el desprendimiento de hidrógeno. La



fracción de corriente consumida para la descarga parásita de hidrógeno es mayor en la medida que el metal a depositar tenga una débil sobretensión de hidrógeno (metales de la familia del hierro), que el electrolito sea ácido y que la densidad de corriente sea elevada.

El depósito simultáneo de impurezas metálicas es igualmente muy frecuente. El depósito de impurezas más nobles que el metal a depositar es termodinámicamente posible; por lo tanto, la purificación del electrolito debe ser lo más exhaustiva posible si el metal a depositar es más electropositivo (menos noble). Las soluciones de zinc, en particular, deben ser muy cuidadosamente purificadas; en este caso, el depósito de impurezas que tienen una pequeña sobretensión de hidrógeno provoca una disminución importante del rendimiento farádico. Debido a razones cinéticas, el depósito simultáneo de impurezas menos nobles que el metal a depositar, es igualmente posible; en particular si el metal a depositar tiene una sobretensión catódica elevada. El depósito de impurezas menos nobles es, generalmente, favorecido por una densidad de corriente elevada.

En los casos en que los productos de la reacción anódica son solubles, éstos pueden ser reducidos en el cátodo; lo que provoca una disminución del rendimiento farádico: los pares redox $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ y $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ son molestos, al respecto.

Por otra parte, la presencia de ciertas impurezas puede perturbar el funcionamiento de los ánodos: la presencia de iones Cl^- o Fe^{3+} provoca una ruptura de pasividad de los electrodos de plomo utilizados en medio sulfúrico. La presencia de iones Co^{2+} , por el contrario es favorable, pues estos iones tienen un efecto inhibitor sobre la corrosión de ánodos a base de plomo. De la misma manera, la presencia eventual de iones



SO_4^- arrastrados por migración hacia el ánodo es responsable de la degradación de los ánodos de grafito utilizados en medio clorhídrico, a causa de la formación de un complejo de fórmula global C_{24}^+ , HSO_4^- , $2\text{H}_2\text{SO}_4$.

-Reacciones químicas secundarias:-

En la vecindad de los electrodos pueden tener lugar variaciones considerables de concentración:

-Sea para los iones electroactivos, debido al desarrollo mismo de la reacción electroquímica. Por ejemplo, la alcalinización del cátodo a causa de la reducción simultánea del ión H^+ , puede provocar la precipitación del hidróxido del metal a depositar.

-Sea para los iones electroinactivos debido a la migración eléctrica (migración de cationes hacia el cátodo y de aniones hacia el ánodo). Por ejemplo la migración eléctrica de iones Al^{3+} y Mg^{2+} provoca la precipitación de hidróxidos que se adhieren al cátodo (caso de la obtención de cobre).

Se ve entonces que las **reacciones secundarias** afectan a la vez el rendimiento farádico de la electrólisis, la calidad de los depósitos y la duración de los ánodos. Para minimizar la influencia de estas reacciones, conviene purificar el electrolito y controlar las diferentes concentraciones durante la electrólisis. Se recurre, a veces, a la separación de compartimentos anódico y catódico. Sería posible contemplar en el futuro, que dispositivos de alimentación eléctrica permitan la electrólisis a tensión catódica constante (potenciostática).



7.1.2 Electroobtención de cobre

El tratamiento hidrometalúrgico de minerales oxidados y mixtos de cobre, mediante las operaciones de lixiviación seguida de extracción por solventes, produce soluciones que contienen del orden de 20 a 50 g/l⁻¹ (gpl) de iones Cu²⁺.

El cobre contenido en estas soluciones es recuperado en la forma de cátodos de cobre por electroobtención en medio ácido sulfúrico y utilizando un ánodo inerte (Pb-Ca ó Pb-Sb-Ag) y un cátodo de cobre (fig. 7.1).

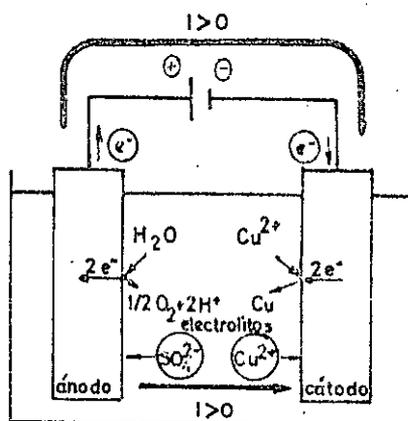


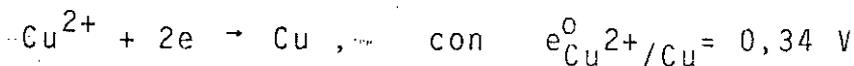
FIG.: 7.1

ESQUEMA DE UNA CELDA DE ELECTROOBTENCION DE COBRE.

Reacciones sobre los electrodos:-

-En el cátodo, polo (-):

La reacción principal es la de depósito de cobre, según:



La tensión termodinámica $e_{\text{th}}^-(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ se escribe:

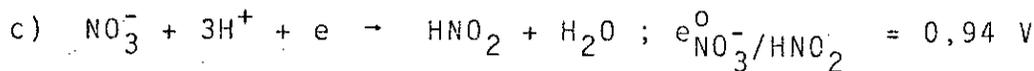
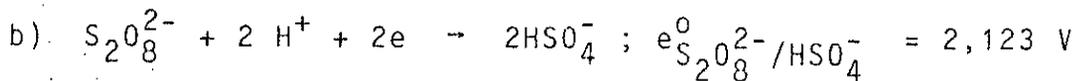
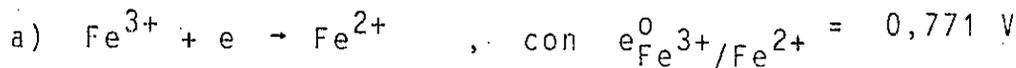


$$e_{th}^{-}(Cu^{2+}/Cu) = e_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{RT}{nF} \ln |Cu^{2+}| \quad (7.1)$$

a 25°C y para una concentración en Cu^{2+} del orden de 32 gpl (0,5 M) (el valor del coeficiente de actividad del ion Cu^{2+} , es aproximadamente 0,2 en soluciones de esta concentración; por lo tanto, $|Cu^{2+}| = 0,2 \times 0,5 \approx 0,1$), se tiene que:

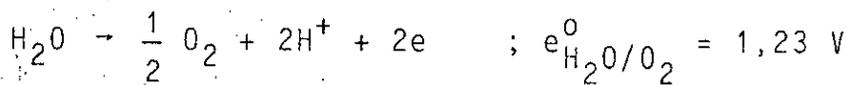
$$e_{th}^{-}(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 + 0,03 \log 0,1 = 0,31 \text{ V/ENH}$$

Las reacciones de reducción secundarias correspondientes a los sistemas redox, cuya tensión es superior a 0,31 V, pueden por lo tanto, producirse en el cátodo. Las más importantes de estas reacciones son las siguientes:



- En el ánodo, polo (+):

La reacción principal es la oxidación del agua, según:



que se produce a la tensión termodinámica, $e_{th}^{+} H_2O/O_2$, dada por:

$$e_{th}^{+} H_2O/O_2 = e_{H_2O/O_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln p_{O_2}^{1/2} |H^+|^2 \quad (7.2)$$



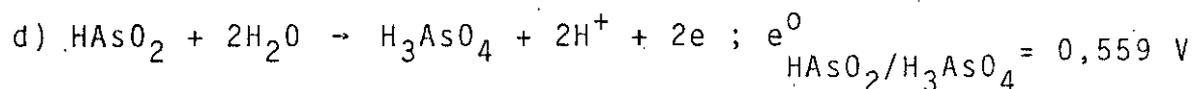
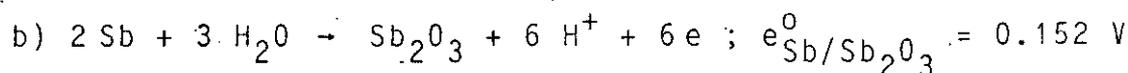
como $p_{O_2} = 1 \text{ atm. (oxígeno puro)}$ y

$|H^+| \approx 1$ (solución ácida fuerte, $\text{pH} \approx 0$)

se tiene, entonces a 25°C :

$$e_{\text{th. H}_2\text{O}/\text{O}_2}^+ = 1,23 \text{ V/ENH.}$$

Las reacciones electroquímicas de oxidación secundarias cuya tensión es inferior a 1,23 V, pueden por lo tanto producirse en el ánodo; en particular:



En la práctica, se constata a menudo que la formación simultánea de Sb(III) y AsO_4^{3-} conduce a la precipitación de SbAsO_4 .

Si estas reacciones son importantes, se observa una disolución del material anódico que puede alcanzar a 3 Kg de ánodo por tonelada de cobre depositado.

Diferencia de potencial entre los bornes de la celda.

La diferencia de potencial U entre los bornes de la



celda (Fig. 7.2), está dada por:

$$U = E + R_{el} I$$

o sea;

$$U = E_{th} + \eta_a + |\eta_c| + R_{el} I$$

donde:

$$E_{th} = e_{th}^+ - e_{th}^-$$

η_a y η_c : son las sobretensiones anódicas y catódicas.

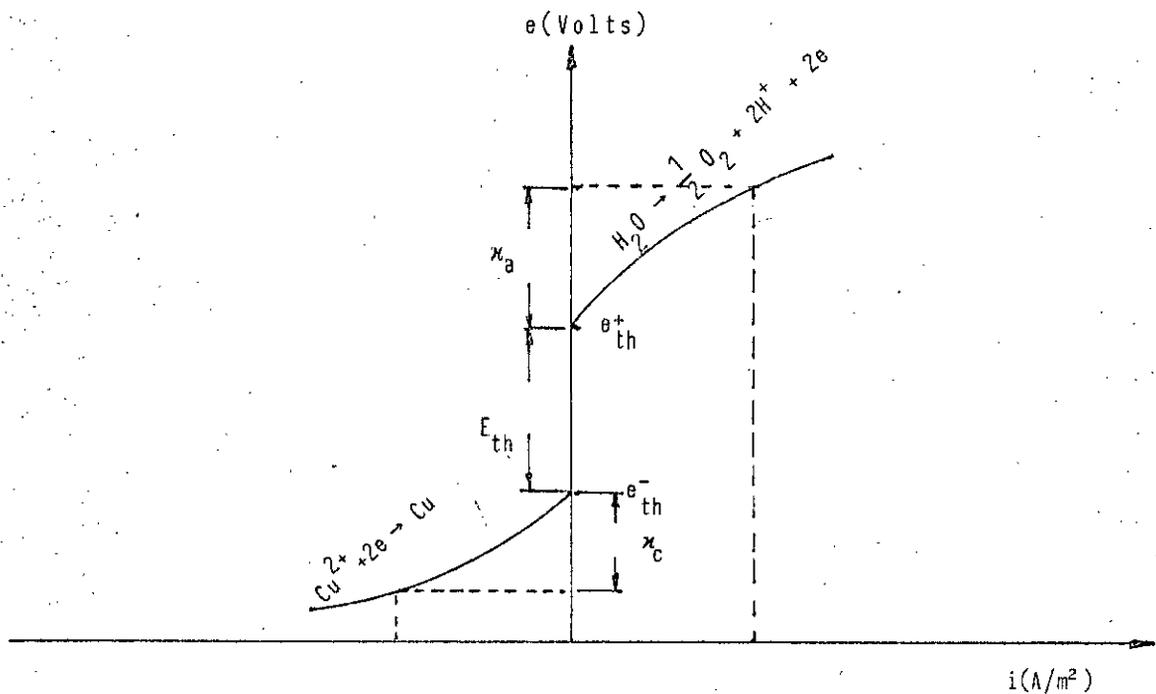


FIG.: 7.2

CELDA DE ELECTROLISIS. DIFERENCIA DE POTENCIAL ENTRE LOS BORNES.

De acuerdo a los cálculos anteriores,

$$E_{th} = e^+_{th(H_2O/O_2)} - e^-_{th(Cu^{2+}/Cu)} = 1,23 - 0,31 = 0,92 \text{ V}$$

Por otra parte, en la práctica y para una densidad de corriente de 200 A/m^2 se tiene que:

$$\eta_a = 0,60 \text{ a } 0,80 \text{ V}$$

$$\eta_c \approx -0,10 \text{ V}$$

$$R_{el} I \approx 0,20 \text{ a } 0,50 \text{ V} \quad (K_{el} \approx 0,2 \text{ a } 0,7 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$$

$$\text{Pérdidas} \approx 0,05 \text{ V}$$

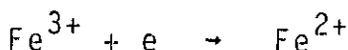
Por lo tanto:

$$U \approx 1,87 \text{ a } 2,37 \text{ Volts.}$$

es decir; la diferencia de potencial total entre los bornes de la celda varía en el rango de 1,9 a 2,4 Volts.

Rendimiento Farádico y Consumo energético.

El rendimiento farádico, en plantas de electroobtención, varía entre 76 y 90 %. Los bajos rendimientos de corriente son generalmente, el resultado de concentraciones elevadas de ión férrico en el electrolito; el cual consume parte de la corriente catódica por la reacción:



Por ejemplo cuando la concentración en iones férricos alcanza el valor de 6 gpl el rendimiento farádico, ρ_I , es apenas 77 %.

El consumo de energía (Ec. 6.11) está dado por:

$$W = 26,81 \times \frac{n}{PM} \times \frac{U}{\rho_I}$$

o sea:

$$W = 0,84 \times \frac{U}{\rho_I}$$

Para los valores de U y ρ_I señalados anteriormente, se encuentra que el consumo de energía eléctrica varía entre 2000 y 2500 kwh/ tonelada de cobre producida.



7.2 Electrorefinación

7.2.1 Principios de la electrorefinación

La electrorefinación o refinación electrolítica de metales consiste en la disolución anódica del metal impuro y el depósito catódico de este mismo metal en forma pura (fig. 7.3).

Si la sobretensión anódica no es muy elevada; la reacción de disolución sólo afecta el metal a refinar y las impurezas menos nobles que él. Los residuos insolubles, llamados **barros anódicos**, contienen los metales más nobles que el metal a refinar, las impurezas insolubles (por ejemplo Ag_2Se , Cu_2Se , Ag_2Te_4 o Cu_2S , en el caso de los ánodos de cobre) y los precipitados que provienen de las reacciones entre las impurezas oxidadas y el electrolito (PbSO_4 y AgCl en el caso de la refinación electrolítica de cobre).

Para que el depósito metálico obtenido en el cátodo sea puro, es necesario que las impurezas más nobles que el metal a depositar, hayan sido eliminadas del electrolito y que las condiciones de electrólisis sean tales, que el depósito simultáneo de impurezas menos nobles no sea posible: las concentraciones de impurezas permisibles en el electrolito son tanto más bajas, como elevada es la sobretensión catódica del metal a depositar (la electrorefinación de níquel por ejemplo, es más delicada que la de cobre). Los inhibidores de cristalización se agregan en el electrolito para controlar la morfología del depósito.

El rendimiento de la disolución anódica puede ser diferente al de depósito; por lo tanto es necesario controlar



la concentración en iones metálicos en el electrolito a fin de evitar un cambio de morfología del depósito.

De la misma manera, para evitar la pasivación de los ánodos, los electrolitos contienen, en general, iones cloruros.

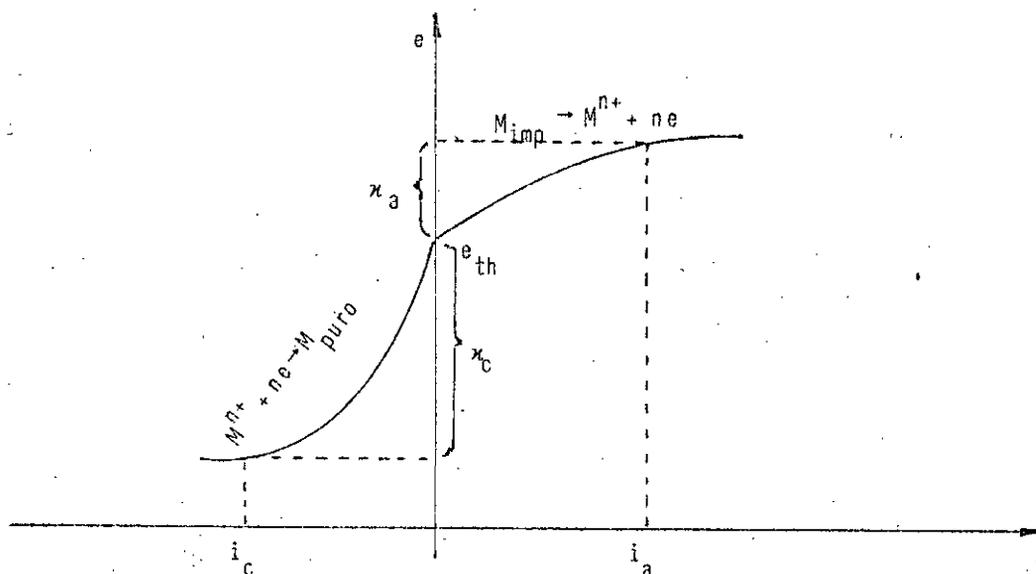
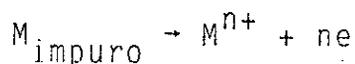


FIG.: 7.3

REFINACION ELECTROLITICA

Las reacciones electroquímicas que se producen durante la refinación electrolítica son:

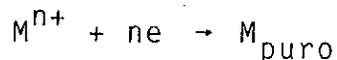
-en el ánodo (+), la reacción de disolución anódica según:



con

$$e_{th(M_{imp}/M^{n+})} = e_{(M/M^{n+})}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|M^{n+}|}{|M_{impuro}|}$$

-en el cátodo (-), la reacción de reducción catódica, según:



con

$$e_{\text{th}}^-(M^{n+}/M_{\text{puro}}) = e_{(M^{n+}/M)}^0 + \frac{RT}{nF} \ln |M^{n+}|$$

pues $|M_{\text{puro}}| = 1$ (estado standard)

Así E_{th} vale:

$$E_{\text{th}} = e_{\text{th}}^+ - e_{\text{th}}^- = - \frac{RT}{nF} \ln |M_{\text{impuro}}|$$

Si $|M_{\text{impuro}}|$ es cercana a 1, se tiene que E_{th} es próxima a cero; o sea:

$$E_{\text{th}} \approx 0$$

De ahí, entonces, que las curvas de polarización (fig. 7.3) anódica y catódica tengan aproximadamente el mismo valor de e_{th} y salgan por lo tanto del mismo punto, para $i = 0$.

7.2.2. Refinación electrolítica de cobre

7.2.2.1 Introducción

El proceso de refinación electrolítica de cobre fue introducido hace aproximadamente cien años con el objeto de producir un sustituto del cobre refinado a fuego. En la actualidad, prácticamente toda la producción mundial de co-



($\approx 8.000.000$ ton/año) es electrorrefinado, constituyendo con ello, la más importante industria de refinación electrolítica.

La electrorrefinación tiene dos objetivos:

- a) Eliminar las impurezas que perjudican las propiedades electrolíticas y mecánicas del cobre, (tales como As, Bi, Fe, Ni, Pb, Sb, Se, Te).
- b) Separar desde el cobre las impurezas valorizables, las cuales pueden ser recuperadas como sub-productos (Au, Ag y metales del grupo del Pt).

Se presenta en la Tabla 7.1 los rangos de composición industrial de ánodos y cátodos de cobre.

TABLA 7.1

Rangos de composición industrial de ánodos y cátodos de cobre

Elemento	Ánodos (rango de %)	Cátodos (rango de %)
Cu	99.4-99.8	99.99+
O	0.1-0.3	(no incluido en análisis)
Ni	0-0.5	trazas-0.0010
Pb	0-0.1	trazas-0.0005
As	0-0.3	trazas-0.0002
Sb	0-0.3	trazas-0.0002
Se	0-0.02	trazas-0.0002
Fe	0.002-0.03	0.0002-0.0020
Te	0-0.001	trazas-0.0001
S	0.001-0.003	0.0004-0.0010
Bi	0-0.01	trazas-0.0001
Ag	trazas-0.1	0.0005-0.001
Au	0-0.005	0-0.00001



7.2.2.2 Reacciones sobre electrodos

En las celdas de refinación electrolítica de cobre, los ánodos son de cobre impuro (99.4-99.8 % Cu) y los cátodos son de cobre puro ($> 99,98$ % Cu y < 0.004 % de impurezas metálicas). El electrolito es una solución ácida de sulfato de cobre que contiene entre 40 y 50 g/l de Cu^{2+} y 180 a 200 g/l de H_2SO_4 .

Por otra parte, de la Tabla 7.1 se constata que las principales impurezas en los ánodos de cobre son As, Bi, Fe, Ni, Pb, Sb, Se y Te y por lo tanto éstas deberán ser eliminadas desde el cobre. Además, el Au y la Ag están generalmente presentes en cantidades lo suficientemente importantes para ser recuperados.

Así, se presenta en la Tabla 7.2 los potenciales de electrodo estándar de los sistemas de interés en electrorefinación de cobre.

TABLA 7.2

Potenciales de electrodo estándar de los elementos más importantes en electrorefinación de cobre.

Reacción electroquímica		e^0 (Volts)
Au^{3+}	$+3e \rightleftharpoons \text{Au}$	1,41
Ag^+	$+e \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.80
Cu^{2+}	$+2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.34
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}$	$+3e \rightleftharpoons \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	0.32
$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+$	$+3e \rightleftharpoons \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.25
$\text{SbO}^+ + 2\text{H}$	$+3e \rightleftharpoons \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	0.21
2H^+	$+2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.0000
Pb^{2+}	$+2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.13

(pH=0; $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$)

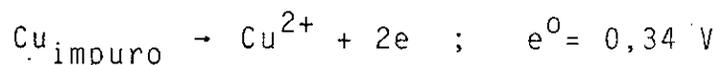


Sn^{2+}	$+2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.14
Ni^{2+}	$+2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.23
Fe^{2+}	$+2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.41

Se verá entonces, a continuación, cuáles son las reacciones principales que se producen en los procesos anódicos y catódicos.

Procesos Anódicos

En el ánodo (+), la reacción anódica principal es la disolución electroquímica del cobre impuro y según:



con

$$e_{\text{th}} = e^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{|\text{Cu}^{2+}|}{|\text{Cu}_{\text{impuro}}|}$$

Si se considera que:

$$|\text{Cu}_{\text{impuro}}| \approx 1$$

y

$$|\text{Cu}^{2+}| \approx 0.1 \quad (\gamma_{\text{Cu}^{2+}} = 0,2 \text{ para } [\text{Cu}^{2+}] = 0.5 \text{ M} \\ (32 \text{ g/l}))$$

se tiene entonces que a 60°C, la tensión termodinámica de equilibrio del sistema $\text{Cu}_{\text{impuro}}/\text{Cu}^{2+}$ vale:

$$e_{\text{th}}^+ \text{ Cu}_{\text{imp}}/\text{Cu}^{2+} = 0,31 \text{ V}$$



Por lo tanto, todas las impurezas cuyo potencial termodinámico de equilibrio se inferior a 0.31 V serán termodinámicamente susceptibles de disolverse electroquímicamente. Se trata de impurezas menos nobles que el cobre, principalmente: As, Bi, Co, Fe, Ni, Sb, Pb y Sn.

La selectividad del proceso anódico es ayudado por la naturaleza refractaria a la disolución electroquímica de algunos compuestos, que contienen las impurezas presentes en el ánodo de cobre (Ag, S, Se y Te se encuentran como sulfuros, selenuros y telururos de cobre y plata, muy refractarios, tales como: $Ag_2 Se$, $Cu_2 Se$, $Ag_2 Te_4$, $Cu_2 S$, $Ag_2 Te$, $Cu Se$, $Cu Te$). Estos compuestos no se disuelven electrolíticamente en el electrolito y pasan entonces, como constituyentes de los barras anódicos al igual que los metales nobles. A pesar de esto, una muy pequeña cantidad de plata tiende aún ($e^0 = 0,80 V$) a disolverse desde los ánodos de cobre y depositarse en el cátodo. Esta disolución parcial es suprimida manteniendo alrededor de 30 mg/l de iones Cl^- en el electrolito, de tal manera que la concentración del ión Ag^+ en el electrolito no exceda el valor dado por el producto de solubilidad del $AgCl$ ($K_{ps} AgCl = 10^{-9.7}$).

El oro y los metales del grupo del platino no se disuelven en medio sulfato ácido; en consecuencia ellos no pasan al electrolito ni se depositan en el cátodo.

Puesto que estos metales (Ag, Au y grupo Pt) son más nobles que el cobre (Tabla 7.2), es decir, termodinámicamente posibles de depositar a la tensión de depósito del cobre; es afortunado que ellos no pasen al electrolito y cualquier aparición de ellos en el cátodo se debe a la oclusión de pequeñas cantidades de residuos anódicos (barras anódicos) lo que



provocaría pérdidas económicas.

Las impurezas comunes que normalmente se disuelven desde el ánodo, pueden también estar presentes en los ánodos en una forma débilmente soluble (el níquel se encuentra a menudo presente en los ánodos de cobre como NiO refractario, apareciendo al menos parcialmente, bajo esta forma, en el barro anódico). El plomo y el estaño, forman sulfatos insolubles ($PbSO_4$ y $Sn(OH)_2SO_4$); por lo tanto estos metales no se disuelven en el electrolito en cantidades apreciables. Un componente que, contrariamente a lo que predice la teoría, se encuentra presente como componente mayoritario en los barros anódicos es el metal a refinar; en este caso el cobre.

Las impurezas menos nobles que el cobre (As, Bi, Co, Fe, Ni y Sb), son oxidadas aún en forma preferencial y pasan a la solución, donde se produce un aumento de su concentración durante la electrorefinación. Las concentraciones de estas impurezas en el electrolito deben ser mantenidas en niveles bastante bajos, con el objeto de evitar la contaminación de los cátodos de cobre y principalmente debido a oclusiones del electrolito impuro en el depósito catódico en formación. Es por ello que regularmente se realizan descartes de soluciones desde el circuito principal hacia las secciones de purificación de la refinera. Las composiciones límites de estas impurezas en electrolitos de refineras, están dadas en la Tabla 7.3.



TABLA 7.3

Rangos de composición del electrolito en refinerías modernas de cobre. Los electrolitos de refinerías de cobre también contienen adición de agentes orgánicos.

Componente	Concentración (kg m ⁻³)
Cu	40-50
H ₂ SO ₄ (libre)	170-200
	Límites Superiores
Ni	20 (INCO)
As	10
Fe	2
Sb	0.5
Bi	0.2
Cl	0.03
Gravedad específica	1.25 [±] 0.03
Temperatura	60-65°C

El arsénico, el antimonio y el bismuto son parcialmente eliminados bajo formas de sales básicas insolubles; estos tres elementos se combinan para formar precipitados de arsenatos, los cuales también entran en los barros anódicos.

Después de algunas horas de electrólisis, se observa a veces la formación de un film aislante de sulfato de cobre (CuSO₄ · 5H₂O) en la superficie del ánodo. Esta pasivación es favorecida por la presencia de ciertas impurezas en el ánodo (Pb y Ag fundamentalmente). La adición en el electrolito de una pequeña cantidad de iones cloruro mejora el ataque anódico.



El comportamiento típico de las impurezas anódicas en varios procesos de refinación se presenta resumido en la Tabla 7.4. Se observa que en los procesos de refinación de Au, Ag, Cu y Pb, las impurezas más nobles que el metal a refinar, permanecen insolubles en los barras anódicas.

TABLA 7.4

Disposición de impurezas en algunos procesos de refinación.

Procesos	PM ^a	Au	Ag	Se	Te	S	Cu	Sb	As	Bi	Ni	Co	Fe	Pb	Zn
Refinac. Au	E ^c	-	S	-	-	-	E	-	-	-	-	-	-	S	-
Refinac. Ag	Se ^e	S	-	-	S	-	E	-	-	S	-	-	-	sE ^d	-
Refinac. Cu	S	S	S	S	S	S	-	S	sE	sE	sE	-	E	S	E
Refinac. Ni	S	S	S	-	-	S	sE	-	E	-	-	E	E	Se	-
Refinac. Pb	S	S	S	S	S	-	S	Se	S	S	E	E	E	-	E

- a) PM : metales del grupo del platino
 b) S : barras
 c) E : electrolito
 d) sE : mayormente en el electrolito
 e) Se : mayormente en los barras

Procesos Catódicos

En el cátodo (-), la reacción catódica principal es la reducción del ión Cu²⁺, según:



con

$$e_{th}^- = e^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left| \frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}} \right|$$



como: $|\text{Cu}| = 1$ (sólido puro)

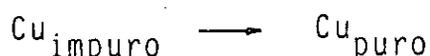
y $|\text{Cu}^{2+}| = 0,1$

se tiene que a 60°C: $e_{\text{th Cu}^{2+}/\text{Cu}}^- = 0,31 \text{ V}$

Por lo tanto:

$$E_{\text{-th}} = e_{\text{th}}^+ - e_{\text{th}}^- = 0$$

y la reacción electroquímica global, es entonces:



Así, todas las impurezas cuyo potencial termodinámico de equilibrio sea superior a 0.31 V podrán ser termodinámicamente reducidas en el cátodo junto con el cobre.

Ahora bien, la selectividad del proceso catódico con respecto a las impurezas solubles menos nobles que el metal a refinar, depende de la cinética de la reducción catódica de este metal. Felizmente, los metales como Ag, Cu, Pb y Zn son sistemas reversibles (rápidos) a diferencia del Ni, que es un sistema más lento y, por lo tanto, la selectividad del proceso catódico en el caso del cobre, es bastante buena y el cobre refinado electrolíticamente generalmente contiene < 5 ppm de Ni y < 1 ppm de As y Bi; a pesar que estas impurezas están presentes en la mayoría de los electrolitos de refinera de cobre en relativamente altas concentraciones ($\approx 20 \text{ g/l Ni}$, $\approx 1 \text{ g/l As}$, $\approx 0,1 \text{ g/l Bi}$).

Sin embargo, la selectividad del proceso catódico, con



respecto a algunas impurezas puede disminuir apreciablemente, si se aumenta en forma excesiva la sobretensión catódica. Ello sucede en el caso del arsénico. Aunque el arsénico no se co-deposita generalmente junto al cobre en los cátodos, el podría hacerlo, dado que su tensión de depósito (0,25 V) es muy próxima a la del cobre (0.34 V), si la sobretensión de difusión (polarización de concentración) llega a ser tan elevada debido a una baja concentración de cobre en el electrolito o debido a una alta densidad de corriente.

La causa más corriente de contaminación de los cátodos, sin embargo, es la simple oclusión mecánica de barros anódicos (especialmente barros en suspensión) y electrolito cuando el cátodo es rugoso y poroso. Se cree que la mayor parte de las impurezas encontradas en los cátodos de cobre han sido incorporadas a través de este mecanismo. Es ciertamente la razón por qué el cobre electroobtenido contiene menudo > 20 ppm de Pb.

7.2.2.3 Agentes de adición

Los metales que tienen una sobretensión catódica elevada, por ejemplo el níquel, pueden ser depositados en forma compacta y microcristalina en ausencia de aditivos, debido a que la alta sobretensión facilita la nucleación. Los metales que tienen una baja sobretensión catódica, tales como Ag, Pb, y en alguna medida el Cu, tienden a producir depósitos cristalinos gruesos cuya rugosidad aumenta con el aumento de espesor. Esto se debe a la relativamente difícil nucleación a baja polarización, lo cual hace que el nuevo metal crezca preferencialmente sobre los pocos núcleos existentes. En la mayoría de las celdas de refinación con electrodos verticales es, sin embargo, importante que los depósitos alcancen un es-



pesor adecuado sin llegar a ser rugosos, dendríticos y porosos. Esto se logra mediante la adición en el electrolito de varios inhibidores para la reacción catódica.

Estos inhibidores, generalmente llamados agentes de adición o nivelación, son adsorvidos sobre el cátodo, aumentando así la sobretensión de la reacción catódica, y por consiguiente facilitando la nucleación.

Una adsorción preferencial sobre los sitios de crecimiento más activo ayuda también a inhibir el crecimiento de grandes cristalitas, las cuales tienen la tendencia a transformarse en dendritas.

En la refinación de cobre, el más importante agente de adición es la cola animal, la cual de alguna u otra forma, es usada en la mayoría de las refinерías. Una dosificación típica (30-100 gr/ton de cátodo) aumenta la polarización catódica entre 30 a 50 mV, debido a la adsorción de moléculas orgánicas no conductoras; esto provoca un aumento del consumo de energía durante la refinación, pero la ventaja de obtener un mejor depósito catódico justifica el leve aumento en los costos de energía. Sin embargo, la cola es inestable en el electrolito de refinación de cobre fuertemente ácido y caliente, y se hidroliza gradualmente, lo cual destruye eventualmente sus efectos benéficos (la actividad de la cola en el electrolito de refinación se destruye completamente mediante calentamiento a 95°C durante 40 minutos). Por otra parte, también se producen pérdidas de cola debido a su incorporación en el depósito y por adsorción sobre los barras anódicos.

Otro agente usado en todas las refinерías de cobre es el ión cloruro, el cual es mantenido a una concentración entre 10 y 40 mg/lt en el electrolito. Este anión aumenta tam-



bién la polarización catódica, pero a una concentración sobre 40 mg/lt, la calidad del depósito se deteriora rápidamente, probablemente debido a la precipitación de CuCl .

La mayoría de las refinerías de cobre usa, al menos, un agente de adición más, seleccionado desde los siguientes grupos: a) tiourea, 2) aditivos relacionados con la lignina, (Goulac, Bindereno o Lignone, Orzano A), 3) Avitone (producto sulfonado del petróleo), 4) Safranina, y 5) Caseina.

La tiourea (NH_2CSNH_2) es quizás el agente de adición más ampliamente usado de estos grupos. Ella aumenta la polarización a través de un film de sulfuro sobre el cátodo, lo cual provoca la incorporación del orden de 10 ppm de S en los cátodos de cobre.

7.2.2.4 Transporte de masa en celdas de refinación

En las celdas de refinación con electrodos verticales, el transporte de iones metálicos desde la superficie del ánodo hacia el seno del electrolito, y desde éste hacia la superficie del cátodo, es realizado mediante una combinación de difusión y convección natural. Esto es, el gradiente de concentración cerca del electrodo hace que el electrolito tenga una concentración superficial de la sal metálica diferente a la del seno de la solución. Consecuentemente, este electrolito tendrá también una gravedad específica diferente a la del seno; esto es, él será más denso en la capa de difusión cerca del ánodo, y menos denso cerca del cátodo, con relación a su valor en el seno del electrolito. Las diferencias de gravedad específica provocan un lento flujo al interior de estas capas de difusión: flujo hacia abajo en el ánodo y flujo hacia arriba en el cátodo. Los perfiles del gradiente de difusión tienen la forma característica representada en la figu-



ra 7.4, y el espesor de estas capas de difusión está determinado por las velocidades de los flujos en estas capas convectivas.

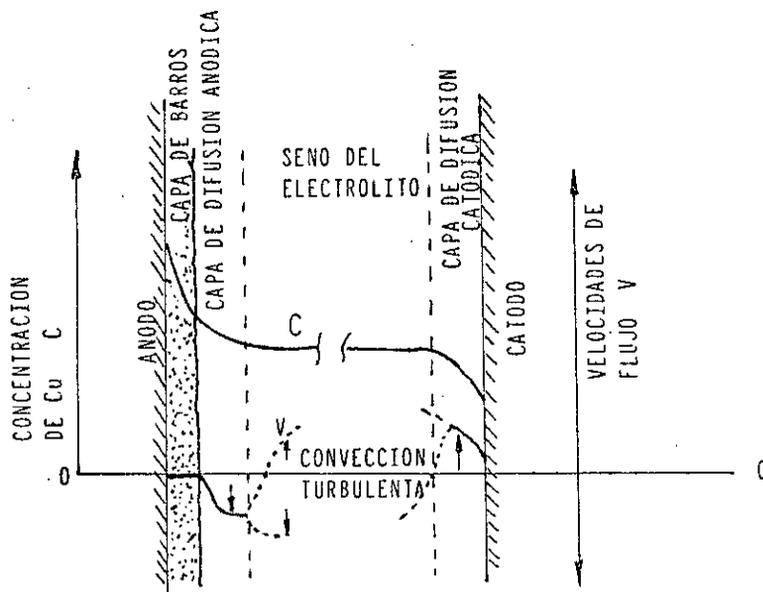


FIG.: 7.4

CONVENCCION NATURAL Y PERFILES. DE CONCENTRACION EN REFINACION DE COBRE.

A bajas densidades de corriente y/o a bajas concentraciones de electrolito, el gradiente de densidad es pequeño y el flujo convectivo es lento y laminar. En las condiciones de trabajo de las celdas de refinación, el gradiente de densidad es, sin embargo, tan grande que el flujo convectivo es turbulento.

El flujo de electrolito agotado sobre el cátodo tiende a separarse en microcorrientes verticales y paralelas separadas por una distancia del orden de 0.5 a 2 mm. Esto mejora el acceso de electrolito fresco a la superficie del electrodo entre estas microcorrientes, obteniéndose una región vertical con eficiente transferencia de masa respecto a las

regiones verticales que son fuentes de las microcorrientes. El cambio periódico de la eficiencia de transferencia de masa a través de la cara del cátodo puede causar una velocidad de crecimiento no uniforme de tal manera que el cátodo llegue a ser estriado.

La transferencia de masa por convección natural con flujo turbulento en la capa de difusión puede ser descrita por una correlación semi-empírica de números adimensionales:

$$Sh = 0,31 (Sc Gr)^{0,28} \quad (7.3)$$

donde:

$$Sh = \frac{ih}{nF D \Delta C} = \frac{h}{\delta_N}$$

$$Sc = \frac{v}{D}$$

$$Gr = \frac{h^3 g \Delta \rho}{v^2 \rho_B} = \frac{h^3 g \alpha \Delta C}{v^2}$$

Sh : número de Sherwood (una medida de la velocidad de transferencia de masa)

Sc : número de Schmidt (describe el proceso de difusión).

Gr : número de Grashof (describe el proceso de convección natural).

i : densidad de corriente.

h ; altura de electrodo

D : coeficiente de difusión

ΔC : diferencia de concentración

δ_N : espesor de la capa de difusión de Nernst



- ν : viscosidad cinemática.
 g : aceleración de gravedad
 ρ_B : densidad en el seno del electrodo (bulbo).
 $\Delta\rho$: diferencia de la densidad del electrolito entre el seno y la capa adyacente al electrodo.
 α : coeficiente de densidad.

De la expresión 7.3, se ve que la velocidad de transferencia de masa es proporcional a $\Delta C^{1,28}$, lo cual significa que si la capa de difusión de Nernst δ_N está definida por:

$$\delta_N = \frac{nF D \Delta C}{i}$$

ésta no es independiente de ΔC ; es decir, de la densidad de corriente. Un aumento de la densidad de corriente, entonces, hace que la velocidad de flujo convectivo aumente y que la capa de difusión δ_N sea más delgada.

Bajo las condiciones normales de operación, en refinación de cobre, por ejemplo, el espesor de la capa de difusión es del orden de 0.3 mm. Esto implica que la densidad de corriente límite teórica es 2 o 3 veces más grande que la densidad de corriente de operación normal (200 a 250 A/m²).

La transferencia de masa cerca del ánodo es también impulsada por convección natural, pero el flujo en la capa de difusión está dirigido hacia abajo. La transferencia de masa cerca del ánodo es, sin embargo, dificultada por la capa de barro la cual está generalmente presente sobre la superficie de los ánodos que se disuelven. Puesto que la convección no es posible en el interior de una capa porosa, el transporte



de masa a través de esta capa es sólo por difusión. En estado estacionario, el espesor de esta capa y su porosidad dependen de la composición del ánodo, y variaciones sustanciales de estos factores han sido informados en ánodos de refinación de cobre. Los gradientes de concentración a través de la capa de convección natural y a través de la capa de barro pueden llegar a ser tan elevados que el electrolito en el interior de la capa de barro anódico se sobresatura y cristaliza. Este fenómeno es conocido en refinación de cobre como **pasividad anódica**. Para reducir la pasivación de ánodos, el electrolito deberá mantenerse lo más caliente que sea posible y la concentración de los componentes del electrolito (CuSO_4 , NiSO_4 y H_2SO_4) lo más bajo que permita la práctica. Las concentraciones de cobre del orden de 40 g/l (usada en la mayoría de las refineras) es la resultante de un compromiso que permite una transferencia de masa satisfactoria en ambos electrodos. Los ánodos con alto contenido de plata son particularmente propensos a la pasivación.

El rol crítico de la capa de barro sobre el ánodo en el proceso de transferencia de masa es ilustrado por los cálculos teóricos, los cuales predicen que, en ausencia de la capa de barro, los ánodos de refinación de cobre, no deberían pasivarse bajo 1400 A/m^2 . Esta conclusión es también confirmada por un experimento en el cual se encontró que los ánodos de cobre se pasivan a densidades de corriente más bajas (por un factor 3) que los ánodos hechos de cobre puro.

Los flujos por convección natural en las celdas de refinación de cobre hacen que el flujo del electrolito agotado sea en dirección ascendente de los electrodos hacia la superficie de la celda y el electrolito enriquecido fluye hacia abajo de los ánodos hasta el fondo de la celda. Esto, no so-



lamente conduce a una estratificación del electrolito, sino que también a una turbulencia intensiva en el electrolito entre los electrodos, lo cual ha sido demostrado utilizando técnicas con trazadores.

La circulación artificial del electrolito usada en celdas de refinación no mejoran apreciablemente la transferencia de masa causada por convección natural, aún a muy altas velocidades de circulación. Se calcula a partir de la teoría de transferencia de masa en sistema de flujos forzados que la velocidad de flujo del electrolito entre los electrodos en una celda de refinación de cobre debería ser 3 cm/seg para aumentar las velocidades de transferencia de masa cerca de los electrodos. Por comparación, la velocidad de circulación de electrolito más rápida usada en la industria de refinación de cobre es solamente 0.26 cm/seg (en Onahama). La circulación del electrolito es, sin embargo, necesaria para mantener constante el suministro de agentes de adición, para controlar la temperatura del electrolito y para evitar la estratificación del electrolito.

7.2.2.5 Costos de operación

Los costos de refinación de cobre tienen tres componentes principales:

- 1) Mano de obra.
- 2) Costos de capital (depreciación e intereses), y
- 3) Costo de inventario de cobre.

Los costos de energía eléctrica y vapor son varias veces más pequeños que los tres componentes anteriores. El requerimiento típico de energía eléctrica es 0.25 KWH/Kg y sus componentes están dados en la Tabla 7.5



TABLA 7.5

Requerimientos típicos de energía eléctrica en refinación de cobre.

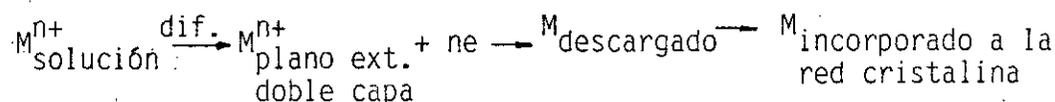
Densidad de corriente	210 A/m ²
Eficiencia de corriente	97 %
Componentes del voltaje de la celda:	
-sobretensión catódica	≈ 80 mV
-sobretensión anódica	≈ 30 mV
-caída ohmica en el electrolito	≈ 100 mV
-pérdidas por contacto en la celda	≈ 70 mV
Voltaje promedio de la celda	280 mV
Requerimiento de energía eléctrica	≈ 0,25 KWH/kg



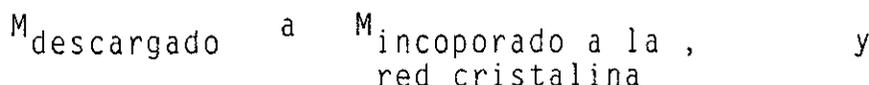
7.3 Electrocrystalización

Los fenómenos de cristalización juegan un rol importante durante el proceso de refinación de metales.

El depósito de un metal sobre el cátodo, puede expresarse en forma general, según:



En electrocrystalización, la parte que interesa es la última etapa, es decir el paso de:



se trata entonces, de estudiar el mecanismo de incorporación de la **especie descargada** a la **red cristalina** y de estudiar el **crecimiento cristalino** a fin de conocer la estructura morfológica del depósito.

7.3.1 Mecanismo de electrocrystalización

El estudio cinético de las reacciones de depósito catódico de metales efectuados en condiciones experimentales estrictamente controladas ha permitido confirmar la existencia de etapas elementales propias de los fenómenos de cristalización (fig.7.5) descritas a continuación en el orden cronológico:



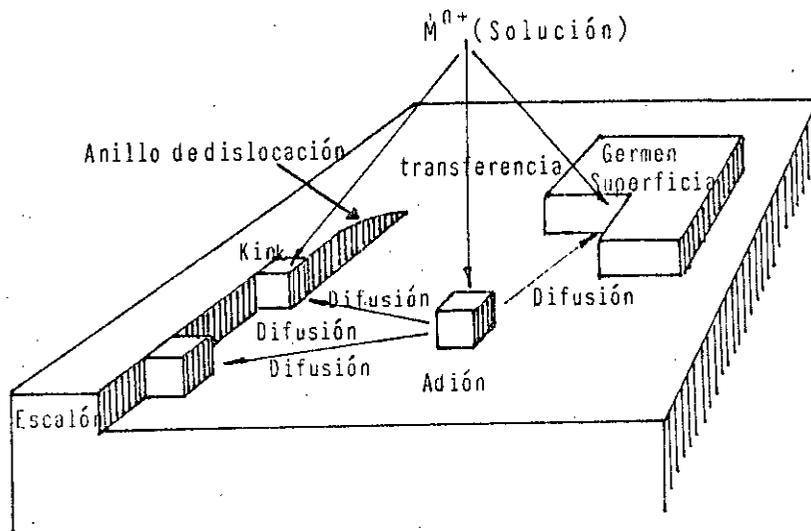


FIG.: 7.5

MODELO DE CRECIMIENTO CRISTALINO

1) Una o varias reacciones de transferencia electrónica pueden tener lugar para reducir el ión metálico inicial al estado monovalente.

2) La reacción de transferencia del ión metálico monovalente puede, entonces, efectuarse. El producto de esta reacción es una especie adsorbida pudiendo estar todavía hidratada y parcialmente cargada: ella se llama **adición** o **adátomo**, según su carga.

3) Durante la etapa siguiente de **difusión superficial**, el ión adsorbido difunde hacia los sitios más favorables para su incorporación en la red cristalina (sitios de crecimiento: **escalón** (step), **kink**) donde él se deshidrata.

4) Es igualmente posible que el ión metálico se despla-

ce en el plano de la capa externa de HELMHOLTZ hasta que él encuentre un sitio de cristalización. En este caso, la incorporación a la red es directa e inmediatamente a continuación de la reacción de transferencia.

5) Si la superficie, sobre la cual la reacción se efectúa no ofrece un sitio favorable para la incorporación de los adátomos, estos pueden crear una nueva fase de dimensión microscópica, llamada **germen**. Tal es el caso, si el depósito tiene lugar sobre una superficie idealmente plana y sin dislocación o sobre un sustrato diferente, o si el proceso de incorporación es inhibido por la adsorción de impurezas en los sitios de cristalización.

Si una de estas etapas específicas impone su velocidad a la reacción global, aparece una **sobretensión de cristalización**.

7.3.2 Morfología de los depósitos electrolíticos

En la mayoría de los casos, se trata de obtener un depósito metálico de estructura densa y compacta y de poca rugosidad superficial. Además, se ha mostrado que las características de pureza química de los depósitos están a menudo ligadas a su aspecto físico.

Numerosos factores condicionan el depósito catódico de metales, y los mecanismos fundamentales que originan las diferentes morfologías se encuentran en la actualidad aún en estudio.

-Los parámetros de la reacción de depósito

Empíricamente, se ha mostrado, desde hace mucho tiem-



po, que la morfología de un depósito electrolítico, depende en gran medida de las condiciones de electrólisis.

Muchos autores están de acuerdo en considerar que los factores susceptibles de condicionar la calidad de un depósito son: la densidad de corriente, la concentración en iones metálicos, la concentración en iones electroinactivos, las condiciones hidrodinámicas, la temperatura y la presencia de inhibidores de cristalización.

La morfología de un depósito está fuertemente influenciada por la velocidad de germinación por una parte, y por la velocidad de crecimiento de gérmenes metálicos por otra parte.

De manera esquemática, se puede decir que:

-Si la cinética de germinación es lenta y la cinética de crecimiento elevada, se obtendrán granos gruesos.

-Si sucede lo inverso, se obtendrán granos finos.

Si se considera el depósito electrolítico de un metal sobre un mismo metal, la forma y la distribución de los gérmenes en la superficie depende de la orientación del sustrato, de la densidad de corriente o de la sobretensión. A densidades de corriente bajas, o sobretensiones bajas, los gérmenes formados son pocos y su crecimiento uniforme, da crecimiento a una estructura densa. La germinación bidimensional es preponderante respecto a la germinación tridimensional. A densidades de corrientes elevadas, un mayor número de gérmenes se crean y crecen de manera más irregular.

La germinación tridimensional es la etapa inicial del



depósito de un metal sobre un sustrato de naturaleza diferente. El estado de superficie del soporte influye considerablemente en este fenómeno.

-Morfología de los depósitos

Los depósitos catódicos se clasifican según la teoría de Fischer. Este autor propone cuatro principales tipos de crecimiento de electrodepósitos policristalinos:

- 1) **cristales aislados orientados en el campo (FI)**
(Whiskers, dendritas, polvos con estructura dendrítica esponjosa). Este tipo de depósito no permite recubrir la superficie base, y por lo tanto, de manera general, es malo para las aplicaciones técnicas.
- 2) **Cristales orientados según la reproducción de la base (BR).** En este tipo de depósito se observa una tendencia a reproducir la base cuando la epitaxiis es posible. Se trata en general de buenos depósitos coherentes que cubren la superficie, pero cuyo grano puede ser grueso y la superficie bastante irregular.
- 3) **Cristales con textura orientada en el campo (FT).** Estos cristales presentan una textura coherente con una orientación de conjunto en el campo.
- 4) **Cristales dispersos sin orientación (UD).** Estos cristales conducen a una estructura coherente de granos finos que puede contener, a veces, electrolito ocluido.



Generalmente estos tipos de morfología se encuentran bajo diferentes condiciones experimentales.

El primer tipo es generalmente observado a baja inhibición. Aumentando la densidad de corriente, se obtienen sucesivamente depósitos whiskers, cristales prismáticos, dendríticos y, finalmente, pulverulentos.

El segundo tipo es observado a inhibición moderada y/o a densidad de corriente moderada. El depósito es compacto y crece por repetición de capas horizontales.

El tercer tipo es obtenido generalmente a inhibición y/o densidad de corriente bastante fuerte. Los cristales son finos y perpendiculares al sustrato.

El cuarto tipo es observado aún a más altas inhibición y/o densidad de corriente.

Los tres primeros tipos de depósitos son obtenidos a través de nucleación bi-dimensional, mientras que para el último se requiere nucleación tri-dimensional, la cual es, generalmente, observada en solución pura, cuando la sobreten-sión total excede 100 mV.

Para formarse un cuadro global del problema, se dibuja un diagrama esquemático que muestra los campos de estabilidad de estos depósitos en función de los dos parámetros principales $i_c/[M^{n+}]$ y la inhibición (Fig. 7.6). El factor experimental real que caracteriza este último parámetro no está definido aún. Solamente estudios comparativos de diferentes inhibidores orgánicos pueden ayudar a su determinación.



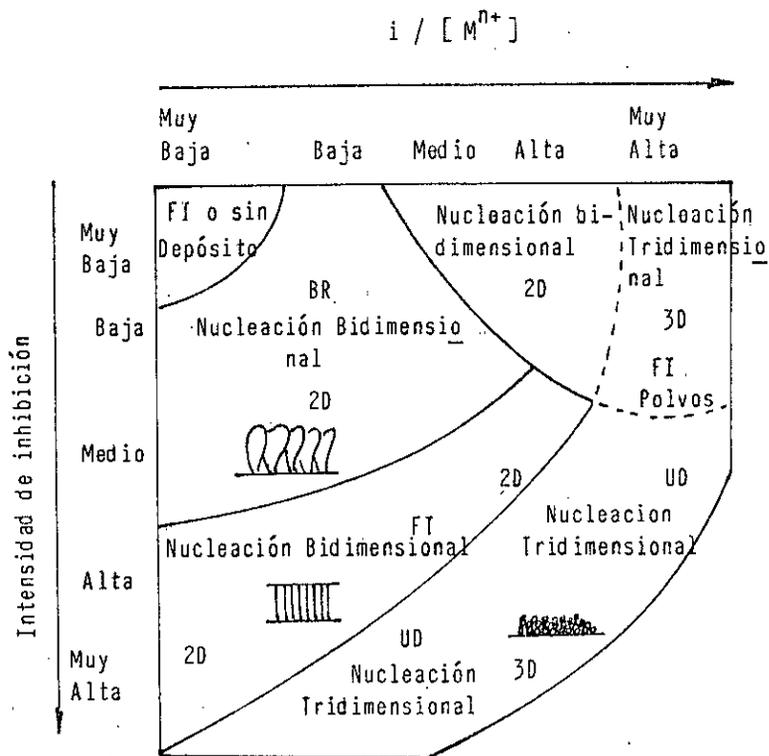


FIG.: 7.6.

DIAGRAMA ESQUEMATICO MOSTRANDO LOS DIFERENTES TIPOS POSIBLES DE ELECTRODEPOSITOS POLICRISTALINOS.

7.3.3 Aplicación: Electrocrystalización de Cobre

El cobre tiene una densidad de corriente de intercambio entre 0.4 y 300 A/m². Se obtiene en general depósitos del tipo BR, BR-FT y FT.

En función de la concentración de ácido sulfúrico, se obtiene a 60°C y a 200 A/m² las siguientes zonas (Fig.7.7)

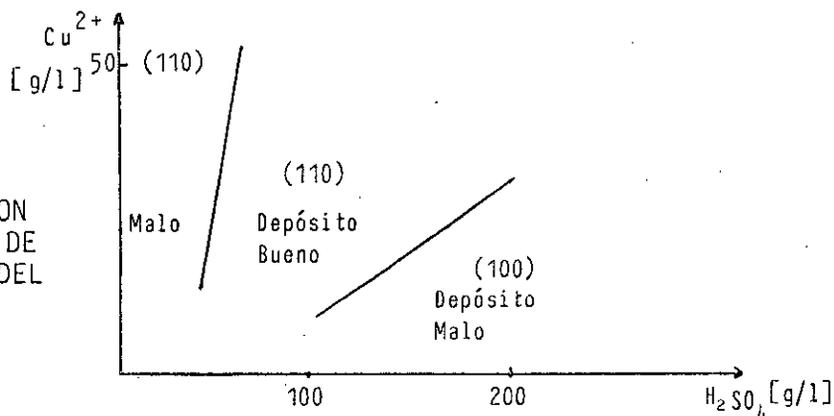


FIG.: 7.7.

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE ACIDO Y CONCENTRACION DE COBRE SOBRE LA CALIDAD DEL DEPOSITO.

7.4 Desarrollos Recientes

7.4.1 Aspectos Tecnológicos

Han habido dos principales desarrollos recientes en refinación electrolítica tendientes a reducir el costo del proceso convencional.

El primero ha sido el uso de una sustancialmente mayor densidad de corriente ($\approx 300 \text{ A/m}^2$) con el objetivo de aumentar la velocidad de depósito y así reducir el segundo de los tres principales componentes de los costos de operación (costo de capital). Esto es posible mediante la inversión periódica de la dirección de la corriente; por ejemplo 10 segundos cada 200 segundos. Durante la inversión de corriente, parte del cobre depositado es redisuelto, siendo los nódulos en nucleación, presumiblemente disueltos en forma preferencial mediante un efecto de pulido electrolítico.

Este proceso fue patentado por una refinería de cobre Búlgara y es, actualmente, usado por varias refinerías de cobre (Brixlegg en Austria, IMI en Inglaterra, Tamano en Japón, y, más recientemente, Río Tinto en España). Varias otras refinerías han instalado el sistema (rectificador), pero no han adoptado el proceso a escala industrial en forma completa. El uso de corriente periódica inversa (Periodic Current Reversal, PCR) aumenta el consumo de electricidad en alrededor de un 40 %.

Una ventaja atractiva del proceso PCR es que permite aumentar la capacidad de una nave electrolítica antigua sin una excesiva inversión de capital.



Sin embargo, no es seguro que cátodos de alta calidad puedan ser producidos mediante el proceso PCR bajo cualquier circunstancia (por ejemplo, con ánodos muy impuros).

El segundo ha sido desarrollado por la refinería Onahama en Japón y consiste en el uso de un sistema de moldeo continuo de ánodos delgados que reduce el inventario de cobre en alrededor de un 50 % y permite colocar alrededor de 20 % más de electrodos en la celda (mayor velocidad de producción por celda). Además aumenta la distancia superficie-superficie entre ánodo y cátodo, lo cual hace disminuir los problemas de cortocircuito al extremo que el trabajo de inspección de la celda quede eliminado completamente.

A diferencia del proceso PCR, el requerimiento de energía en el proceso Onahama no aumenta. Las únicas desventajas del sistema son el alto costo del moldeo de ánodos y una mayor cantidad de scrap de ánodos que necesita ser refundida (≈ 30 % del peso del ánodo).

7.4.2 Aspectos Cinéticos

Los desarrollos recientes en cinética electroquímica, en refinación de cobre, están orientados fundamentalmente en tres direcciones:

- 1) Aplicación industrial de las técnicas de medida de polarización para el control del proceso:

Se sabe, de los estudios de laboratorio, que el proceso de electrorefinación puede ser caracterizado en términos de parámetros electroquímicos, tales como la sobretensión. Las técnicas de medidas electroquímicas



cas, entonces, ofrecen la posibilidad de controlar el curso de la electrodeposición, dado que los parámetros medidos pueden estar relacionados con la morfología del crecimiento cristalino deseado.

Estas técnicas están basadas en la medida de los voltajes de la celda o de las sobretensiones asociadas con el depósito catódico, o la disolución anódica del metal.

Puesto que la electrorefinación se realiza a densidad de corriente constante, es lógico seguir la evolución de la tensión catódica o anódica a través del tiempo.

Por otra parte, puesto que el proceso de electrorefinación de cobre requiere de la adición de agentes orgánicos, para evitar que los depósitos lleguen a ser rugosos y nodulares, es necesario controlar cuidadosamente las concentraciones de estos aditivos. Los estudios mediante voltametría cíclica (trazado de curvas $I = f(e)$) indican el comportamiento bastante complejo de estos aditivos frente a la polarización, lo que requiere experiencia en la interpretación de los resultados, para aplicarlos al control de la dosificación de estos reactivos.

- 2) Estudios sobre la influencia de aditivos y sus interacciones en la electrocristalización de cobre.

Se trata de estudiar la influencia de los agentes de adición sobre la morfología del depósito y la cinética de las reacciones, relacionando la estructura y dosificación del compuesto orgánico, sobretensión y estructura metalográfica de los depósitos, según la cla-



NOMENCLATURA

\tilde{A}	: Afinidad Electroquímica
α	: Coeficiente de transferencia anódica
$ i $: Actividad de la especie i
$ $: Valor absoluto
β	: Coeficiente de transferencia catódica
C	: Capacidad
C_i	: Concentración de la especie i;
CE	: Contra electrodo
γ	: Coeficiente de actividad
D	: Coeficiente de difusión
d.d.p.	: Diferencia de potencial
δ_x	: Espesor de la capa de difusión de la especie x.
Δ	: Variación de una función
ΔG^*	: Energía libre de activación
$\Delta\phi$: Tensión absoluta de un electrodo
E	: f.e.m. de una pila
E_{th}	: Tensión eléctrica reversible de una cadena
E'	: f.c.e.m. de una celda electrolítica
ECS	: Electrodo de calomelano saturado
ENH	: Electrodo normal de hidrógeno
EA	: Electrodo auxiliar
ER	: Electrodo de referencia
ET	: Electrodo de trabajo
e	: Tensión (relativa) de un electrodo
\bar{e}	: Tensión impuesta
e_M	: Tensión mixta
e_p	: Tensión de pasivación
p	: Presión



e^0	: Tensión normal o estandar
e_{th}	: Tensión de equilibrio termodinámico
$e_{i=0}$: Tensión al abandono
α	: Sobretensión
α_m	: Sobretensión mínima
F	: Constante de FARADAY
f.c.e.m.	: Fuerza contra electromotriz
f.e.m.	: Fuerza electromotriz
h	: Constante de PLANCK
h	: Diferencia de nivel de altura
I	: Intensidad de corriente
\bar{I}	: Intensidad impuesta
i	: Densidad de corriente
\bar{i}	: Densidad de corriente impuesta
i_0	: Densidad de corriente de intercambio
i_{corr}	: Densidad de corriente de corrosión
$i_{\infty a}, i_{\infty c}$: Densidad de corriente límite
i_{ox}, i_{Red}	: Densidad de corriente parcial
i_T	: Densidad de corriente TAFEL
J_i	: Flujo de la especie i
K	: Constante de equilibrio
k	: Constante de BOLTZMANN
\bar{k}, \bar{k}	: Constante de velocidad directa e inversa
M	: Producción horario de una celda electrolítica
N	: Número de AVOGADRO
n	: Grado de oxidación
v	: Factor estequiométrico
v_i	: Coeficiente estequiométrico de una reacción
v_i^{ox}, v_i^{Red}	: Orden de la reacción de oxidación (o de reducción) respecto de la especie.



CURSO :

"CINETICA ELECTROQUIMICA"

π	: Polarización de un electrodo
R	: Constante de los gases ideales
R	: Resistencia eléctrica de un circuito
R^*	: Resistencia de polarización de activación
R_c	: Resistencia de polarización de <u>crystaliza</u> ción
R_d	: Resistencia de polarización de difusión
r	: Resistencia interna de una cadena
ρ o ρ_I	: Rendimiento farádico
ρ_Q	: Rendimiento coulombico de un acumulador
ρ_W	: Rendimiento energético de un acumulador o de una celda electrolítica
S	: Superficie de un electrodo
s	: Sitio de adsorción
T	: Temperatura
t	: Tiempo
U	: Diferencia de potencial en los bordes de una cadena
V	: Volumen
ϕ	: Potencial termodinámico
W	: Consumo energético de una celda electrolí tica
x	: Abscisa
x_i	: Fracción molar del constituyente i



DEPARTAMENTO DE CAPACITACION