



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Comportamiento electroquímico del cobre en disoluciones alcalinas

Francisco A. Centellas Masuet



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – SenseObraDerivada 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – SinObraDerivada 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 4.0. Spain License.**

P.17924

UNIVERSIDAD DE BARCELONA
FACULTAD DE QUIMICA

COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL COBRE
EN DISOLUCIONES ALCALINAS

Memoria presentada para optar al
Grado de Doctor en Ciencias Qui-
micas por el Licenciado Francis-
co A. Centellas Masuet.

Barcelona, Octubre 1.979



José Virgili Vinade, Catedrático y Director del
Departamento de Química Física de esta Universidad,

CERTIFICA : Que el presente trabajo, titulado "COM-
PORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL COBRE -
EN DISOLUCIONES ALCALINAS" , ha sido rea-
lizado íntegramente en el Departamento -
de Química Física bajo su dirección y la
del Prof. Dr. Ernesto Pérez González, por
el Licenciado en Ciencias Químicas D. Fran-
cisco A. Centellas Masuet. Constituye su
memoria de tesis doctoral, cuya presenta-
ción autorizo.



Barcelona, Octubre 1.979

Deseo agradecer a los Directores de esta Memoria , Profesores Dr. José Virgili Vinadé y Dr. Ernesto Pérez González , la ayuda constante , la orientación y los consejos recibidos durante todo el periodo de realización del trabajo. Igualmente quisiera hacer constar mi agradecimiento a los compañeros del Departamento que de alguna forma me han prestado su aliento y ayuda.

A mis padres.

A mi esposa.

COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL COBRE

EN DISOLUCIONES ALCALINAS.

INDICE

1.	INTRODUCCION	2
1.1.	Corrosión, pasivación y películas anódicas en los metales	3
1.2.	Propiedades químicas y electroquímicas del cobre	8
1.3.	Corrosión, pasivación y películas anódicas en el cobre	13
1.4.	Antecedentes bibliográficos	18
1.5.	Objeto del presente trabajo	27
2.	METODO EXPERIMENTAL	30
2.1.	Célula de trabajo	31
2.1.1.	Electrodo de trabajo	32
2.1.2.	Electrodo de referencia	35
2.1.3.	Electrodo auxiliar o contraelectrodo	38
2.2.	Instrumentación auxiliar	40
2.2.1.	Termostato	40
2.2.2.	Bomba de circulación de disolución	40
2.2.3.	Tren purificador de nitrógeno	41
2.3.	Fuentes de alimentación	41
2.3.1.	Potenciostato - Galvanostato	41
2.3.2.	Generador de funciones	45

2.4.	Aparatos de medida	45
2.4.1.	Registrador Corning Mod. 840 X-T	45
2.4.2.	Registrador Riken-Denshi Mod. F-43 P, X-Y-T.	45
2.4.3.	Osciloscopio Tecktronix Mod. 654.B.	46
2.5.	Disoluciones de trabajo	46
2.6.	Técnicas experimentales	47
2.6.1.	Técnica galvanostática	47
2.6.2.	Técnica potenciostática	48
2.6.3.	Técnica potenciodinámica	49
3.	RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION DE LOS MISMOS	51
3.1.	Determinaciones sin paso de corriente	52
3.2.	Determinaciones galvanostáticas	55
3.2.1.	Introducción teórica	55
3.2.2.	Resultados experimentales	68
3.2.2.1.	Resultados experimentales en disolu- ciones diluidas: $\ln I$ vs. $\ln t$	70
3.2.2.2.	Resultados experimentales en disolu- ciones concentradas: $\ln I$ vs. $\ln t$	74
3.2.2.3.	Campo eléctrico en las películas de óxido. Sobretensión de electrodo	158
3.2.2.4.	Estudio de las pendientes de Tafel	187
3.2.2.5.	Paso de cobre a la disolución	255
3.2.3.	Discusión de los resultados experi- mentales	269
3.2.3.1.	Tiempos de transición	269
3.2.3.2.	Campo eléctrico a través de la peli- cula de óxido	277

3.2.3.3.	Sobretensiones de electrodo. Pendientes de Tafel	282
3.3.	Determinaciones potencioestáticas	289
3.3.1.	Introducción teórica	289
3.3.2.	Resultados experimentales	300
3.3.3.	Discusión de los resultados experimentales	375
3.3.4.	Técnica potencioestática de Sanghi	384
3.3.4.1.	Resultados experimentales	387
3.3.4.2.	Discusión de los resultados experimentales	396
3.4.	Determinaciones potencioestáticas	398
3.4.1.	Introducción teórica	398
3.4.2.	Resultados experimentales	406
3.4.2.1.	Disolución 0,1 N en hidróxido potásico.	406
3.4.2.2.	Disolución 0,75 N en hidróxido potásico	409
3.4.2.3.	Disolución 1,0 N en hidróxido potásico	411
3.4.2.4.	Disoluciones agitadas	411
3.4.3.	Discusión de los resultados experimentales	417
4.	MECANISMO DEL PROCESO	432
4.1.	Fórmación de compuestos de cobre monovalente	433
4.2.	Formación de compuestos de cobre bivalente	437
4.3.	Fórmación de compuestos de cobre trivalente	442

5.	CONCLUSIONES	445
6.	BIBLIOGRAFIA	453

1. INTRODUCCION

1.1 CORROSION, PASIVACION Y PELICULAS ANODICAS EN LOS METALES

La mayoría de los metales comunes en las actividades humanas; hierro, aluminio, plomo, cobre, etc., ven mermadas las propiedades mecánicas que les hacen deseables, cuando se les somete prolongadamente a la acción de la intemperie sin las adecuadas protecciones.

A esta inestabilidad espontánea frente a un determinado medio que presentan los metales se le llama "corrosión".

El hecho de asimilar la corrosión a un fenómeno químico es directo, el metal reacciona con los agentes agresivos presentes en el medio en que este se encuentra: gases del aire (O_2 , CO_2), gases que se encuentran accidentalmente disueltos en el mismo (Cl_2 , HCl , H_2S , SO_2 , SO_3), sales minerales disueltas en el agua atmosférica, etc. pasando a la forma iónica mediante un proceso de oxidación.

La corrosión se bloquea virtualmente en ausencia de humedad; por este motivo la presencia de un electrolito que esté en contacto con la superficie metálica es fundamental para que se de el proceso. El fenómeno de la corrosión es pues un fenómeno electroquímico, estando por ello justificado el aceptar una estrecha correlación entre la inestabilidad de los metales y las reacciones de transferencia de carga.

En consecuencia el estudio clásico de la corrosión consiste en la medida y control de las posibles variables electroquímicas directrices del proceso anódico: potencial de electrodo, densidad de corriente, pH, concentración de aniones presentes en la solución, etc. mediante las técnicas y modelos electroquímicos adecuados.

Las técnicas empleadas en este campo (galvanostática, potencioestática y potenciodinámica, entre otras de uso menos común) relacionan entre sí la densidad de corriente que circula a través del electrodo con el potencial a que éste está sometido y con el tien-

po de duración del proceso anódico.

El paso de una corriente anódica a través de la interfase metal-disolución, oxida al metal pasando este a una nueva fase sólida distinta o bien a la solución, en forma de una especie soluble. El que se de una u otra alternativa es función de numerosas variables; características del metal, tipo de la disolución electrolítica, concentraciones de las especies químicas presentes en la misma, temperatura, intensidad o potencial aplicados sobre el electrodo metálico, velocidad de agitación de la disolución, etc.

Cuando la forma oxidada del metal es soluble, éste, mientras exista la perturbación a la que está sometido irá pasando a la disolución, quedando con el tiempo totalmente corroído. Por el contrario cuando la forma oxidada es también un sólido, éste puede depositarse en la superficie del metal presentándose en consecuencia una resistencia adicional al paso de la corriente eléctrica que circula desde el metal hacia la disolución, disminuyéndose en una importante extensión la velocidad de transformación del metal. En los casos en que se forme anódicamente una especie sólida pero no quede adherida sobre el electrodo metálico, éste, presentará en todo momento una superficie renovada al medio corrosivo, por lo que los resultados finales son idénticos a los obtenidos para el caso de las especies oxidadas solubles.

La composición, estructura y estabilidad de las películas anódicas que se forman en la superficie de los electrodos tienen una importancia primordial en la pasivación del metal.

En relación con la pasivación de los metales, Tomasov y Chernova (1) han establecido el parámetro " grado de pasividad de un me-

tal " cuya evaluación se determina mediante el cociente entre la polarización catódica y anódica hasta un determinado potencial. A partir de los valores obtenidos, ordenan a los metales en orden decreciente respecto a su pasividad. El cobre según esta ordenación ocupa el último lugar.

No obstante, son las curvas intensidad-potencial las que aportan mayores datos al conocimiento de los fenómenos de electrodo, y en nuestro caso concreto a aquellas regiones en las que el metal se comporta de una manera pasiva o bien sufre corrosión por la disolución.

Cuando un electrodo metálico se oxida a $V = Cte$ se puede considerar que por lo general la curva densidad de corriente versus potencial presenta la forma indicada en la Fig. 1. En la misma el tramo ABC se asocia a la disolución del metal, el tramo ABDPML puede suponer la existencia en disolución de aniones activos frente al metal, las curvas A'BDUVW y ABDPML representan casos en que las películas formadas sobre el metal son poco protectoras, la curva ABDPNG es característica para los metales cuyas películas anódicas poseen una conductividad electrónica muy baja, por lo que puede existir crecimiento de película (en estos casos generalmente óxido) a potenciales muy altos.

En la zona I, el metal tiene un comportamiento activo para todas las curvas, disolviéndose y pasando a la disolución.



La dependencia densidad de corriente-potencial sigue una relación logarítmica (Ley de Tafel). El proceso de disolución del metal ocurre hasta que el potencial de electrodo alcanza un valor

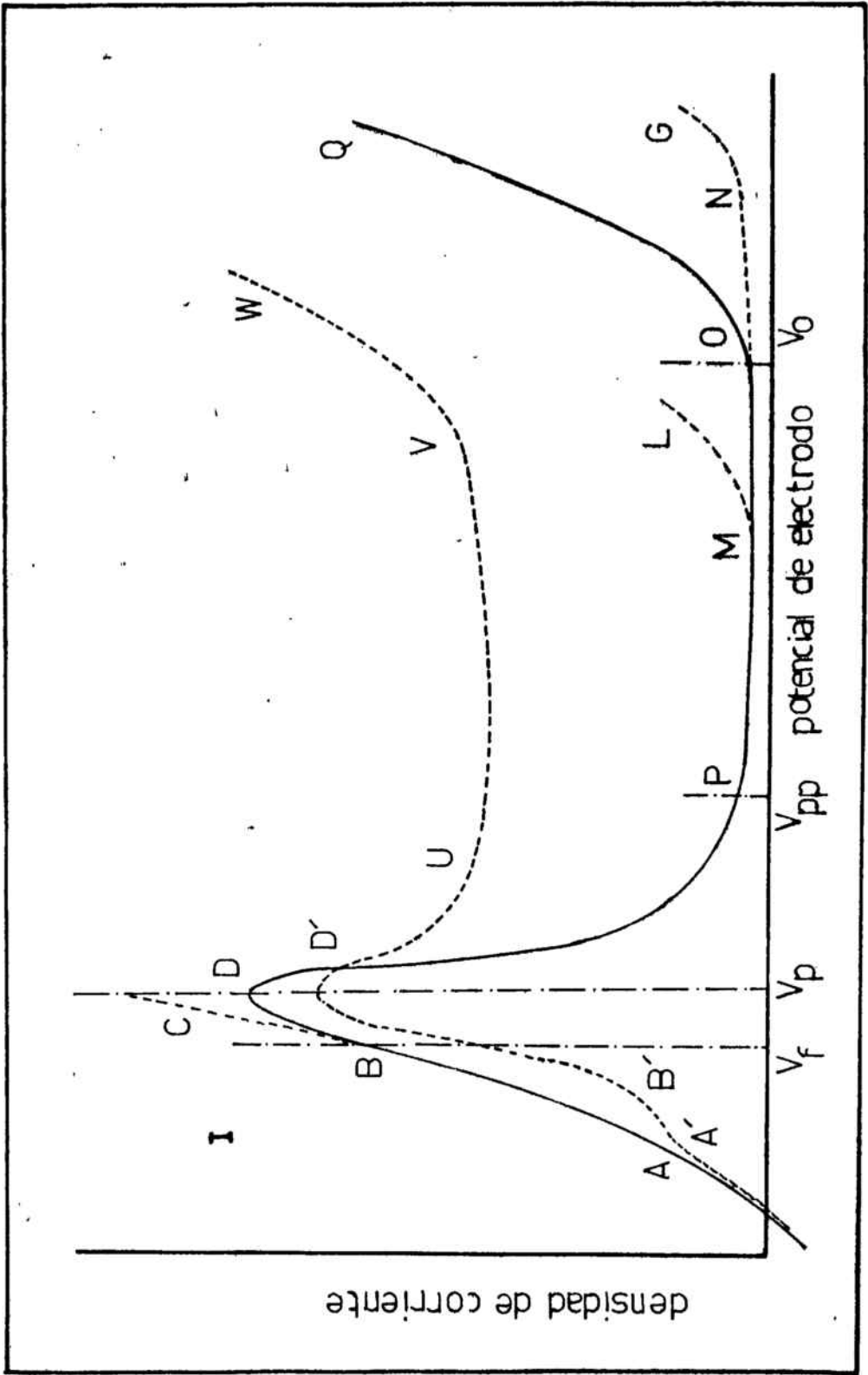
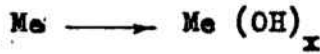


Fig. 1.1.

suficiente para que pueda tener lugar otro tipo de proceso anódico, por ejemplo la formación de una película de óxido protector.



o bien de hidróxido:



En el potencial de pasivación V_p se alcanza la corriente de pasivación límite i_p . A partir de este punto un aumento en el potencial de electrodo conduce a un aumento en la dificultad de disolución del metal, presentando su valor límite en V_{pp} , a partir del cual la velocidad de disolución se manifiesta independiente del potencial (Una variación en el potencial de electrodo no comporta variación en la densidad de corriente que circula a su través). Cuando el potencial alcanza el valor representado por V_0 se desprende oxígeno en las proximidades del electrodo. La zona comprendida entre V_{pp} y V_0 recibe el nombre de zona transpasiva dado que tiene lugar despues de alcanzado el potencial V_p , punto este característico de la llamada zona pasiva.

Según Tomasov y Charnova (1), el potencial de Flade, V_f , corresponde al potencial termodinámico a partir del cual la formación de óxido metálico es posible.

No es el objetivo de este apartado el estudiar los mecanismos de pasivación de los metales , sino solamente el perfilar los fenómenos de pasivación y corrosión en base a posteriores tratamientos mas específicos para un caso concreto.

1.2. PROPIEDADES QUIMICAS Y ELECTROQUIMICAS DEL COBRE.

El cobre con una estructura electrónica $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ presenta un comportamiento de metal noble moderadamente semejante al de la plata y el oro. En contra de lo que su configuración nos haría suponer, no presenta analogías con los metales alcalinos por el hecho de poseer la capa d completa.

El metal se oxida superficialmente en el aire formándose una película verde de hidroxocarbonato o de hidroxosulfato que no se desprende del metal protegiéndole de un posterior ataque.

En disolución se aceptan las formas iónicas Cu^{I} , Cu^{II} , y Cu^{III} ya sea en forma aniónica o catiónica.

El ion cuproso, Cu^{+1} , posee una estructura electrónica $3d^{10}$, siendo por ello sus compuestos diamagnéticos e incoloros, excepto en los casos en que el anión acompañante sea coloreado o existan bandas de transferencia de carga (2). En solución acuosa es manifiestamente inestable dismutándose en Cu^0 y Cu^{+2} según la reacción:



La constante de inestabilidad para esta reacción es:

$$K_i = \frac{[\text{Cu}^{+2}]}{[\text{Cu}^{+1}]^2}$$

siendo su valor del orden de 10^{-6} , siendo este valor función del anión o ligandos presentes en la solución. Así, por ejemplo, los iones perclorato o sulfato, favorecen la reacción de dismutación.

El óxido cuproso resulta ser conjuntamente con el sulfuro, el compuesto más estable del cobre con valencia monovalente, su color va

del amarillo al rojo, dependiendo del método y compuestos de partida empleados en su preparación.

Tabla 1.1

ESTADOS DE OXIDACION DEL COBRE Y ESTEREOQUIMICA DE SUS COMPUESTOS.

Estado de oxidación	Numero de coordinación	Geometria	Ejemplos
Cu^{I} d^{10}	2	Lineal	Cu_2O , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$
	3	Planar	$\text{K Cu}(\text{CN})_2$
Cu^{II} d^9	4	Cuadrangular	CuO
	6	Octaédrica distorsionada	$\text{K}_2\text{Cu}(\text{E.D.T.A.})$
Cu^{III} d^8	4	Cuadrangular	K CuO_2
	6	Octaédrica	K_3CuF_6

El estado divalente es el mas abundante e importante del cobre, oxidarlo al estado superior (trivalente) presenta generalmente serias dificultades. Posee una geometria octaédrica distorsionada (efecto Jahn-Teller) o cuadrangular distorsionada. Es un ion paramagnetico y virtualmente todos sus compuestos y complejos poseen el color verde o azul, con una amplia banda de absorción situada entre los 600 y 900 m μ .

El óxido cúprico, CuO , de color negro, es soluble en ácidos diluidos y ligeramente soluble en disoluciones alcalinas asi como en amoníaco en presencia de sales amónicas.

El hidróxido cúprico, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, menos estable que el óxido, es como este prácticamente insoluble en agua destilada. Se disuelve

fácilmente en ácidos diluidos y debido a su carácter débilmente ácido, se disuelve también en álcalis concentrados, dando especies solubles complejas de color azul intenso. Se supone que los aniones formados presentan la configuración $\text{Cu}_n (\text{OH})_{2n-2}^{2+}$. En disoluciones de hidróxido amónico se forma el complejo tetraaminado de color azul oscuro. En presencia de agua oxigenada concentrada, el hidróxido cúprico se oxida dando lugar al peróxido, CuO_2 , solo estable en este tipo de disoluciones fuertemente oxidantes.

Existen pruebas concluyentes de la existencia del Cu^{III} , tanto en compuestos cristalinos como en complejos disueltos. El K CuO_2 , sólido cristalino, presenta una estructura plano-cuadrangular y un intenso color azul.

En la tabla 1.2 los tipos de compuestos de cobre que se pueden encontrar en las disoluciones acuosas ya sea disueltos o en la forma sólida (3)

Tabla 1.2.

COMPUESTOS DEL COBRE ESTABLES EN DISOLUCIONES ACUOSAS.

	<u>Numero de oxidación</u>	<u>Compuesto</u>	<u>Denominación, color y sistema cristalino</u>
<u>Sólidos</u>	0	Cu	Cobre, rojo, cúbico.
	0,5	Cu_4O	Subóxido, verde oliva.
	1	Cu_2O	Oxido cuproso, cúbico.
	1	$\text{Cu}_2\text{O} (\text{h})$	Oxido cuproso hidratado o hidroxido cuproso, $\text{Cu} (\text{OH})$, amarillo.
	2	CuO	Oxido cúprico, negro, cúbico o monoclinico.

2	$\text{CuO}_{(h)}$	Oxido cúprico hidratado o hidróxi- do cúprico, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, azul claro.
3	Cu_2O_3	Sesquióxido, rojo amaranto.
4	CuO_2	Peróxido, pardo negruzco.

Disueltos

1	Cu^{+1}	Ion cuproso, incoloro.
2	Cu^{+2}	Ion cúprico, azul claro.
2	HCuO_2^-	Bicuprito, azul.
3	Cu^{+3}	Ion cobre III, azul
3	CuO_2^-	Cuprato, rojo o pardo.

Los valores de los potenciales normales de reducción de los posibles equilibrios que puede presentar el cobre y sus compuestos en disoluciones acuosas se han reseñado en la tabla 1-3.

TABLA 1.3

REFERENCIA
BIBLIOGRAFICA

POTENCIAL NORMAL

SEMIREACCION

$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	$E^{\circ} = 0,521$		4
$Cu^{+2} + 2e \rightleftharpoons Cu$	$E^{\circ} = 0,3472$ (monocristal)		5
$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	$= 0,3454$ (amalgama)		6
$2 Cu^{+2} + H_2O + 2e \rightleftharpoons Cu_2O + 2H^+$	$E^{\circ} = 0,167$		7
$Cu + 2 H_2O \rightleftharpoons H CuO_2^- + 3H^+ + 2e$	$E^{\circ} = 0,203$		3
$Cu + 2 H_2O \rightleftharpoons CuO_2^{2-} + 4H^+ + 2e$	$E^{\circ} = 1,127 - 0,0886 \text{ pH} + 0,0295 \text{ Lg (H CuO}_2)$		3
$Cu_2O + 3 H_2O \rightleftharpoons 2H CuO_2^- + 4H^+ + 2e$	$E^{\circ} = 1,515 - 0,1182 \text{ pH} + 0,0295 \text{ Lg (CuO}_2^{2-})$		3
$Cu_2O + 3 H_2O \rightleftharpoons 2 CuO_2^{2-} + 6H^+ + 2e$	$E^{\circ} = 1,783 - 0,1182 \text{ pH} + 0,0591 \text{ Lg (H CuO}_2)$		3
$Cu^+ + H_2O \rightleftharpoons CuO + 2H^+ + e$	$E^{\circ} = 2,560 - 0,1773 \text{ pH} + 0,0591 \text{ Lg (CuO}_2^{2-})$		3
$2 Cu (OH)_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Cu_2O + 3 H_2O$	$E^{\circ} = 0,620 - 0,1182 \text{ pH} - 0,0591 \text{ Lg (Cu}^+)$		3
$2 Cu + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Cu_2O + H_2O$	$E^{\circ} = 0,747 - 0,0591 \text{ pH}$		20
$Cu_2O + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2 Cu + H_2O$	$E^{\circ} = 0,669 - 0,0591 \text{ pH}$		20
$H \cdot CuO_2^- + 3H^+ + e \rightleftharpoons Cu^+ + 2 H_2O$	$E^{\circ} = 0,471 - 0,0591 \text{ pH}$		20
	$E^{\circ} = 1,733 - 0,1733 \text{ pH}$		20

1.3.

CORROSION PASIVACION Y PELICULAS ANODICAS EN EL COBRE.

En base a las ecuaciones de equilibrio indicadas en la tabla 1.3. se pueden establecer los diagramas potencial-pH (Diagramas de Pourbaix) a 25°C., tanto para el caso de los compuestos solidos: Cu, Cu₂O y CuO, Fig.1.2. como para: Cu, Cu₂O y Cu (OH)₂, Fig. 1.3. (3).

A partir de los citados diagramas se puede establecer a su vez, las condiciones teóricas de pasivación, corrosión e inmunidad del cobre en disoluciones acuosas a 25°C. Fig. 1.4.

El estudio de los diagramas de corrosión demuestra que el cobre presenta en disoluciones acuosas un comportamiento semejante al de los metales nobles. En disoluciones fuertemente ácidas o alcalinas el metal se corroe notablemente, viéndose este proceso muy influenciado por la presencia de especies oxidantes. Las disoluciones neutras o ligeramente alcalinas, aún conteniendo oxidantes, serán inactivas frente al cobre, Este comportamiento es debido a la formación de películas de óxido estable en estas condiciones que frenan considerablemente el proceso de disolución del metal.

El agua destilada desoxigenada no presenta acción sobre el cobre, mientras que si contiene aire disuelto (oxígeno), el metal se oxida recubriéndose rápidamente de una película de óxido pardo amarillento (Cu₂O). En ciertas ocasiones esta película puede proteger al resto del metal y en otras no serlo. Aún en los casos de que la película natural sea poco protectora, la velocidad de corrosión espontánea es muy baja cuando se la compara con la presentada por otros metales, siendo este el motivo de que el cobre se emplee en el tendido de líneas de agua, depósitos, serpentines intercambiadores de calor, etc.

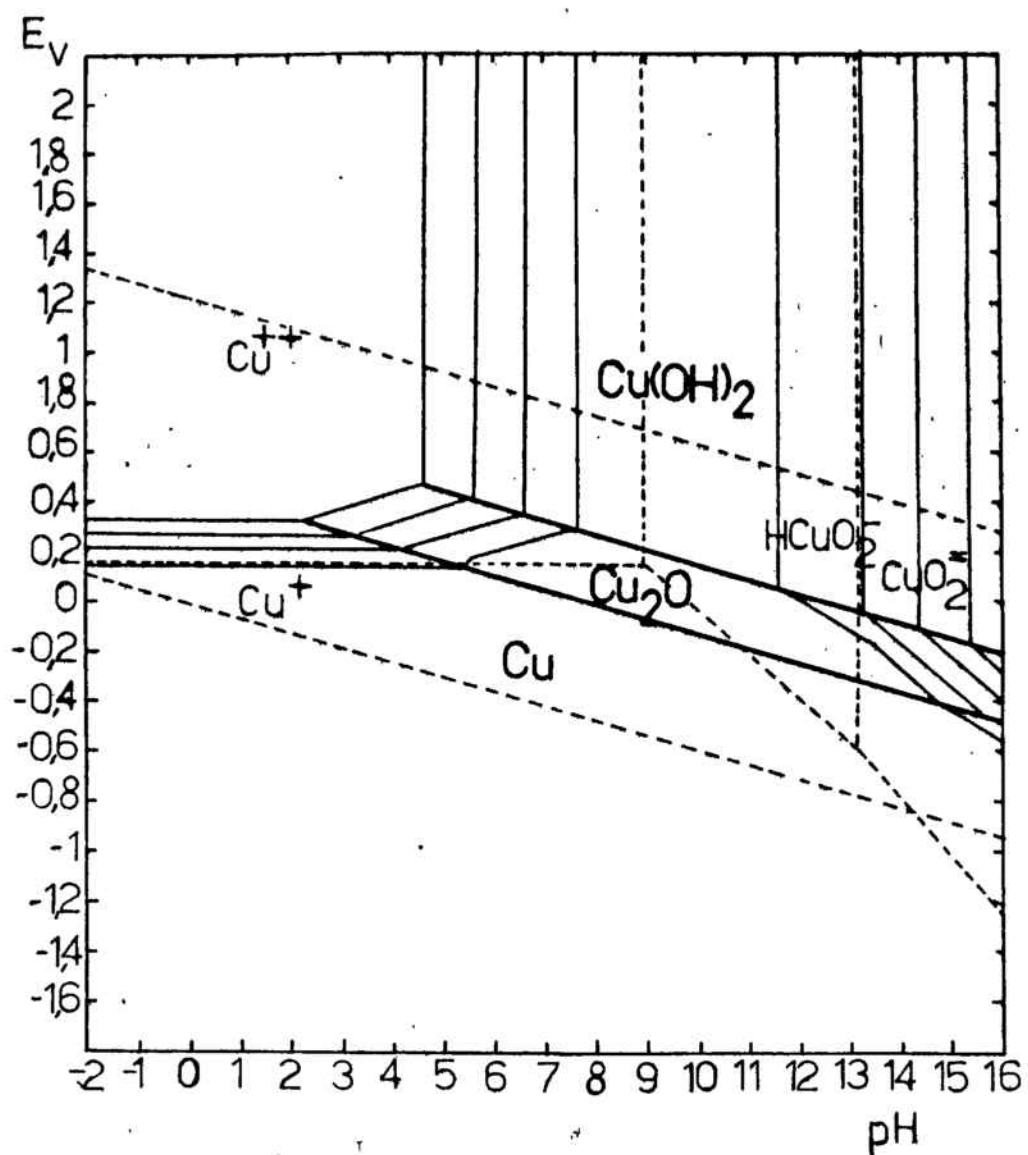


Fig. 1.2.

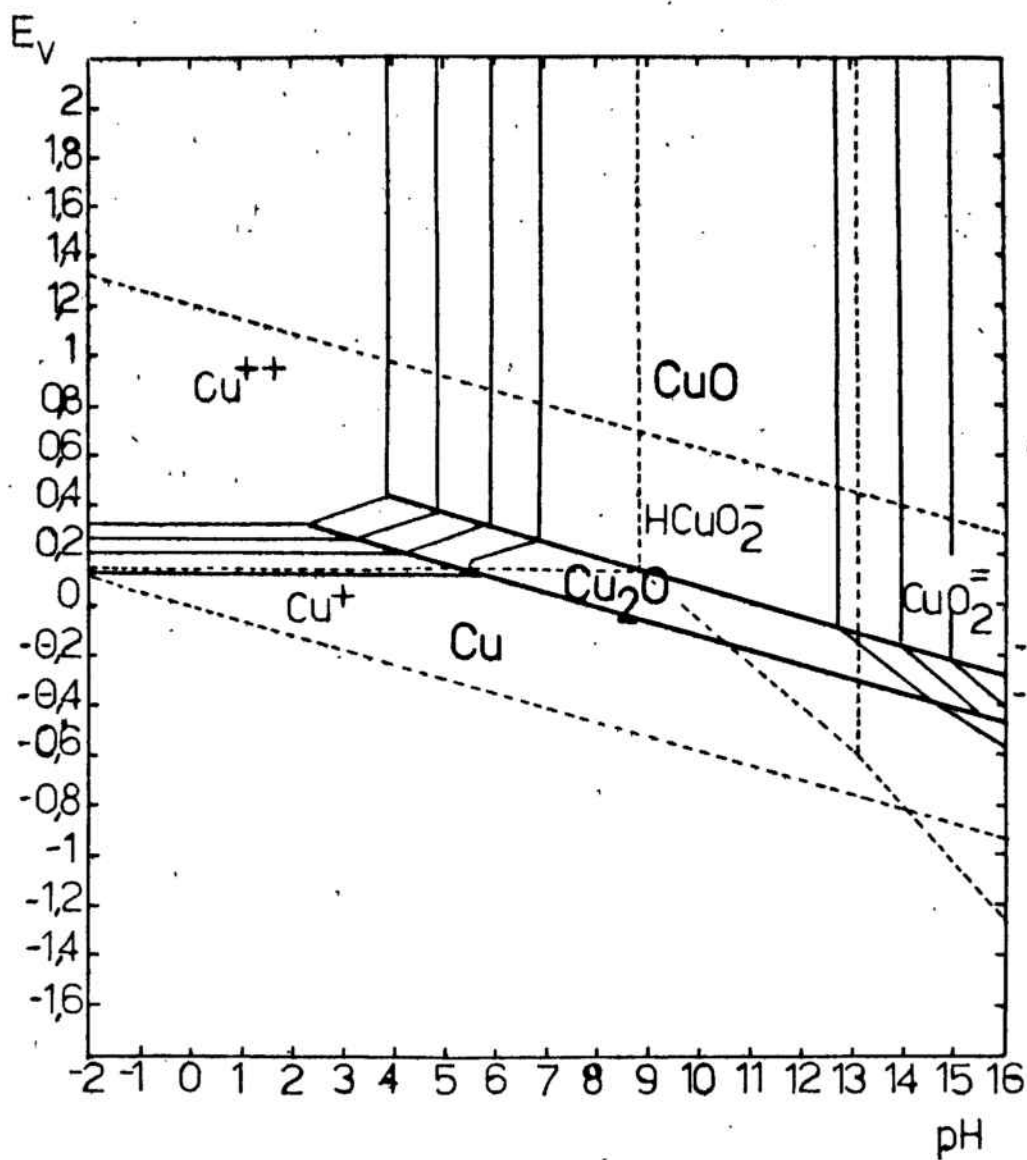


Fig. 1.3.

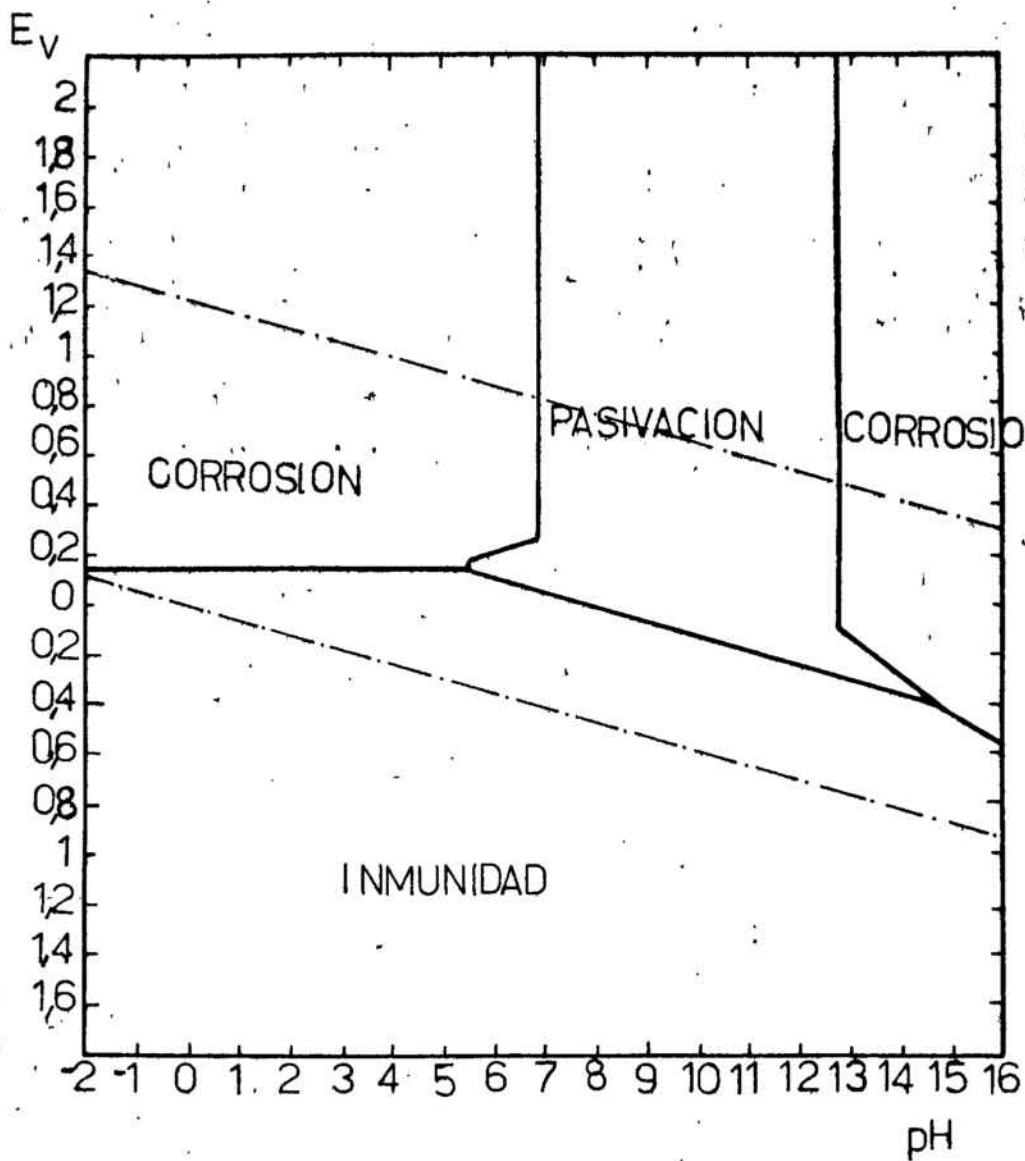


Fig. 1.4.

Los iones y gases disueltos en el agua tales como el CO_2 , NH_3 , SH_2 , cloruros, sales férricas, etc. incrementan considerablemente la velocidad de corrosión del cobre. La luz solar también tiene influencia en la formación de las películas de óxido, encontrándose que la velocidad de formación de Cu_2O es mayor en la oscuridad que en la luz. (8 y 9).

Se acepta que la película de óxido natural es una película de doble estructura; la parte más próxima al metal corresponde al Cu_2O presentando una configuración reticular muy compacta, mientras que la parte más externa corresponde al producto de oxidación de la anterior y este constituida por CuO , generalmente hidratado.

Esta visión muy simplificada del problema, no considera la presencia en el medio de aniones, ni CO_2 , ambos de primera importancia e incidencia en el fenómeno, no obstante explica bastante bien las características de las películas de óxido que se dan en la naturaleza.

Las películas pasivantes pueden producirse también electroquímicamente, tanto en soluciones ácidas como alcalinas. En el caso de las disoluciones alcalinas, se considera que las curvas correspondientes a la oxidación anódica del cobre responden a tres etapas: a/ Formación de Cu_2O , b/ Formación de CuO y c/ posterior transformación a $\text{Cu}(\text{OH})_2$. (10, 11, 12, 13 y 14). La velocidad de crecimiento de estas películas depende del pH de la disolución, la temperatura, agitación, especies disueltas, luz, etc., variables éstas que influyen en el problema de cuantificar los resultados y obtener el valor adecuado de los parámetros retores del proceso electroquímico.

1.4.

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Dada la importancia tecnológica del cobre, el estudio de la oxidación anódica ha sido llevado a cabo por numerosos investigadores, principalmente a partir de los años cincuenta. Estos estudios generalmente se llevan a cabo haciendo uso de una sola técnica, comparándose los resultados obtenidos con los reseñados en la literatura precedente. En algunos casos además del empleo de una técnica electroquímica se ha recurrido a otras técnicas auxiliares como por ejemplo las ópticas. Los resultados obtenidos a partir de estas técnicas recurrentes se usan generalmente con fines comprobativos.

W.J. Müller en su trabajo " Sobre la pasividad de los metales" (15) establece una teoría general para explicar el comportamiento galvanostático de los electrodos metálicos en disoluciones activas. Define el parámetro "tiempo de pasivación" y "densidad de corriente de pasivación" encontrando una relación doble logarítmica entre la densidad de corriente anódica y el periodo de tiempo necesario para producir la pasivación del electrodo. El estudio experimental lo lleva a cabo en el hierro, cobre, plomo y aluminio en disoluciones ácidas, encontrando un comportamiento experimental coincidente con el previsto según su teoría.

También en disoluciones ácidas, E. Mattsson y J. O'M Bockris (16) y J. O'M Bockris y M. Enyo (17) en los años sesenta determinan las sobretensiones presentadas por el electrodo al aplicarle un pulso galvanostático de corta duración. El electrolito de trabajo está constituido por $H_2SO_4 / CuSO_4$. A partir de los resultados evalúan las pendientes de Tafel (representación de las sobretensiones η , frente al $\ln i$) concluyendo que la etapa determinante de la velocidad

responde en ciertos casos a un fenómeno de difusión, mientras que en otros a una etapa de transferencia de carga. Los autores justifican este distinto comportamiento dadas las diferentes características de los electrodos y las condiciones específicas de trabajo.

El primer trabajo experimental importante realizado en medio básico, forma parte de un amplio estudio sobre diversos metales llevado a cabo por A. Hickling y D. Taylor en 1948. (18). La técnica empleada es la galvanostática usando como aparato de medida un osciloscopio de rayos catódicos. Los objetivos del trabajo consisten en determinar los potenciales a los que ocurren los diversos procesos e identificar a partir de los mismos los compuestos químicos presentes. Por el comportamiento de las curvas de carga asimilan las diversas etapas a los siguientes procesos: a/ carga de la doble capa y b / formación y crecimiento de óxido sobre el electrodo. Suponen que inicialmente se forma el óxido cuproso desarrollándose el óxido cúprico a partir del primero.

En 1953 J.S. Halliday, (12) empleando también la técnica galvanostática en disoluciones de NaOH con y sin agitación mecánica, corroboran la teoría dada por W.J. Müller, encontrando una buena linealidad entre $\lg i$ y el $\lg \tau$ (tiempo de transición). La estimación del rendimiento de corriente permite comprobar que su valor disminuye al aumentar la concentración de NaOH así como con la agitación. En este trabajo se emplea como técnica auxiliar la difracción electrónica con el fin de examinar las estructuras cristalinas. A pesar de ello, no llegan a caracterizar claramente las especies químicas involucradas en el proceso de electrodo.

El trabajo de A.M. Shams el Din y F.M. Ab el Wahab (19), coetáneo

del anterior (12), se lleva a cabo empleando bajas densidades de corriente y obtiene resultados análogos a los reseñados en los anteriores. A partir de las estimaciones de la carga anódica empleada, indican que el espesor de la película de óxido cuproso es de unas 4 ó 5 moléculas. Por otra parte no encuentran evidencia de la formación del Cu_2O_3 , prevista por Müller.

En 1964, A.M. Shams El Din y F.M. Abd El Wahab (11), revisan lo publicado anteriormente, adoptando una postura ecléctica frente a los resultados hasta entonces obtenidos. Postulan en consecuencia mecanismos intermedios. Cuantitativamente dan como válida la expresión:

$$i_c^{1/2} = 80 [\text{OH}^-]$$

en la que relacionan por primera vez la concentración de alcalí, la densidad de corriente y el tiempo necesario para llevar al electrodo al desprendimiento de oxígeno. Otro aporte original de este trabajo, consiste en el estudio de diversos ciclos anódicos consecutivos sobre un mismo electrodo, justificándose las diferencias encontradas. Se evalúan además los rendimientos de corriente tanto para las disoluciones concentradas como diluídas. Estos valores son similares a los reseñados por J.S. Halliday (12).

N.A. Hampson, R.J. Lathan, J.B. Lee, y K.J. MacDonald, efectúan una serie de trabajos bajo el nombre general de "Oxidaciones sobre electrodos de cobre", en los que estudian la capacitancia diferencial del electrodo de cobre en medio alcalino (20), su comportamiento en las voltametrías cíclicas (13) y como posible aplicación, la oxidación de α -aminoácidos sobre ánodos de cobre producida potencioestática y potenciodinámicamente (21).

En lo respectivo a su primer trabajo, justifican los picos halla-

dos en las curvas de capacitancia por efectos de adsorción. El estudio potenciodinámico llevado a cabo desde los potenciales de evolución del H_2 hasta el O_2 , pone de manifiesto la existencia de dos tipos de picos, uno debido a la formación de Cu_2O y el otro a la de óxido cúprico, CuO , presentando este último una altura (densidad de corriente de pico) diez veces superior a la del primero. A grandes velocidades de barrido el pico correspondiente a la formación del CuO se desdobra en dos, atribuyéndose este hecho a la posible formación de una especie soluble de Cu^{+2} .



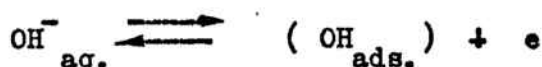
Se encuentra en este estudio, una buena correlación i versus $v^{1/2}$ para el pico correspondiente a la formación de Cu_2O . El coeficiente de difusión para el Cu^{+2} , evaluado según esta técnica, resulta ser del orden de $10^{-8} \text{ cm.}^2 \text{ s.}^{-1}$, valor este muy inferior al usual.

En lo que respecta a la oxidación electroquímica de α -aminoácidos, (21), determinan los potenciales a que estos son adsorbidos e indican que el único producto de reacción hallado es el nornitrilo. (R-CN).

Desde 1970 hasta la actualidad, el estudio del comportamiento anódico del cobre, ha merecido de nuevo la atención de los investigadores. Es quizás en este periodo de tiempo, en el que gracias al desarrollo y perfeccionamiento de las técnicas electroquímicas y la instrumentación adecuada para llevarlas a cabo así como por el hecho de ya haberse efectuado anteriores trabajos que representaran una base de partida, cuando se ha avanzado más en la comprensión del comportamiento anódico del cobre en disoluciones alcalinas.

H. J. Dignam y D. B. Gibbs (22), que siguen empleando la técnica gal-

vanostática, desarrollan un modelo de formación de núcleos de óxido a partir de los cuales la película tiene lugar por el crecimiento superficial y rápido de los mismos. Para ello postulan la presencia de la especie (OH_{ads}) que no posee carga eléctrica y se forma en la superficie del metal a partir de:



poseyendo una importancia crucial en la formación del óxido cuproso. Este modelo explica con una concordancia experimental excelente la formación de las películas extraordinariamente delgadas de Cu_2O . El modelo a pesar de lo seductor, no explica el comportamiento del cobre a mayores densidades de corriente anódicas, entre otros motivos posiblemente por que no considera la cinética de formación de los núcleos activos.

En el mismo año H.P. Leckie (23), lleva a cabo un amplio estudio galvanostático y potenciodinámico tanto en soluciones ácidas como básicas, con el fin fundamental de determinar los parámetros característicos de la pasivación. Cuantitativamente establece las relaciones siguientes:

$$E_{\text{pp}} = E_{\text{pp}}^{\circ} - 0,086 \text{ pH}$$

$$\text{Lg } i_{\text{crit.}} = K \text{ pH} + K'$$

Siendo: E_{pp} = Potencial de pasivación

$i_{\text{crit.}}$ = Densidad de corriente crítica para producir la pasividad

En la polarización galvanostática, se parte de - 1000 mV. (v.s. calomelanos saturado) para asegurar una superficie metálica libre de óxido. Asocia las tres mesetas de potencial obtenidas a los valo-

res de -570 , -320 y 0 mV., observándose finalmente en todos los casos un aumento del potencial hasta los 700 mV. en donde se observa el desprendimiento de oxígeno. A los dos primeros potenciales se les asigna la formación de Cu_2O y $\text{Cu}(\text{OH})_2$, mientras que al tercero, después de revisar las interpretaciones posibles, se le asigna la formación de H CuO_2^- .

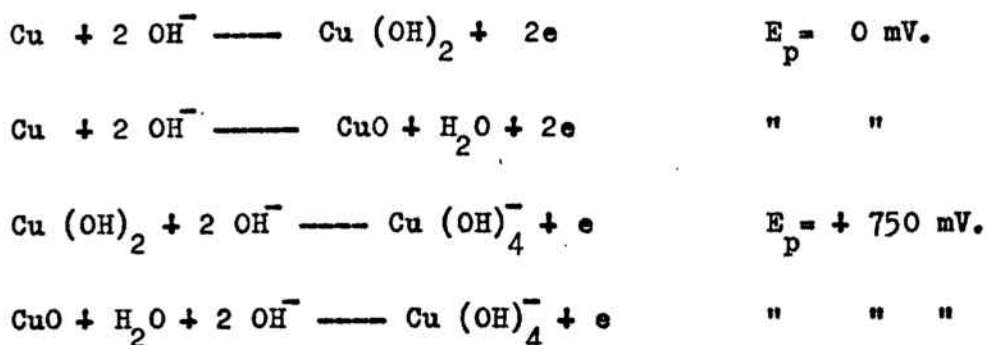
En 1973, J. Ambrose, R.G. Barradas y colaboradores de la Universidad de Carleton (Ottawa),, acometen de nuevo el problema empleando la voltametría cíclica y la nueva técnica del electrodo de disco rotatorio independientemente, comparando los resultados obtenidos en ambos casos. (24, 25, 26).

Con el uso de la técnica potenciodinámica, identifica los potenciales correspondientes a nueve picos (anódicos y catódicos), algunos de ellos esencialmente especulativos, por lo que según los autores se requieren posteriores estudios para proponer con mas seguridad las identidades de las especies. Los potenciales han sido medidos frente al semielemento $\text{Hg}/ \text{HgO}/ \text{KOH}_{(c)}$.

Los picos obtenidos en los semiciclos de oxidación se resumen en la tabla 1.4

Tabla 1.4.

<u>Reacción electroquímica</u>	<u>Potencial de pico</u>
$\text{Cu} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2^- + e$	$E_p = -550 \text{ mV.}$
$2 \text{Cu} + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e$	$E_p = -400 \text{ mV.}$
$\text{Cu}_2\text{O} + 6 \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-} + 2e$	$E_p = -100 \text{ mV.}$
$\text{Cu} + 4 \text{OH}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-} + 2e$	" " "
$\text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2e$	" " "



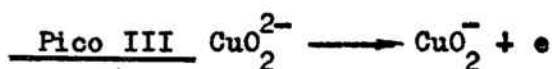
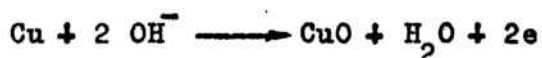
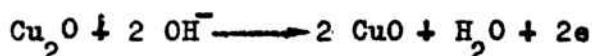
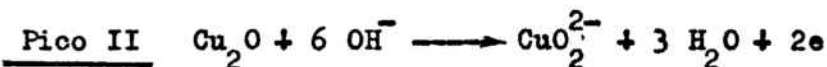
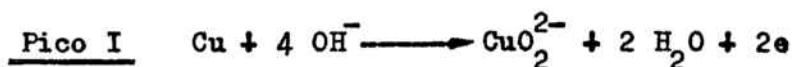
En su segundo trabajo, J. Ambrose y col. llevan a cabo un estudio de los transitorios potencioestáticos mediante la técnica de electrodo de disco rotatorio, demostrando que el cobre se disuelve reversiblemente en la forma de $\text{Cu}(\text{OH})_4^-$ y que la película pasivante en las condiciones potencioestáticas parece ser el $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

En una posterior nota breve J. Ambrose propone la formación de especies trivalentes, tanto para el cobre como para la plata, hecho que se pone de manifiesto cuando a la disolución de trabajo se añade periodato potásico.

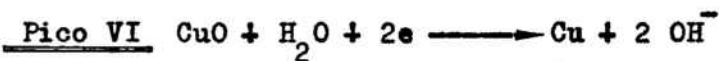
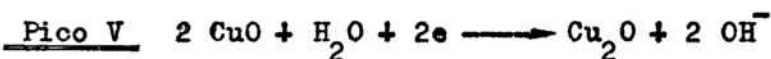
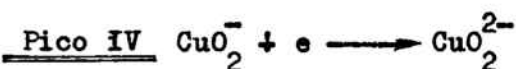
Después de estos trabajos, la bibliografía es prácticamente novedad científica. A partir de 1975 han sido publicados dos nuevos trabajos que hacen especial incapié en los aspectos que quedaban confusos o eran objeto de discrepancia entre los anteriores autores.

D.D. MacDonald, empleando de nuevo la técnica potenciodinámica propone la existencia del CuO_2^{2-} para la forma soluble de cobre y el Cu_2O y CuO como especies insolubles, (27).

La formación y reducción del Cu_2O_3 , encuentra que tiene lugar en los potenciales próximos al desprendimiento de oxígeno. En el semiciclo anódico asimila los tres picos experimentales por el hallados a los procesos reseñados en la tabla 1.5.

Tabla 1.5.

En las reducciones encuentra también tres picos de densidad de corriente. Los procesos asociados a los mismos se recogen en la tabla 1.6.

Tabla 1.6.

Etapas que da como válidas para un rango de temperatura entre los 25 y 250°C., que es el rango en el que él ha efectuado las determinaciones.

En 1976, aparece un nuevo artículo de D.W. Shoesmith y col. (28) en el que hace un uso conjunto de las tres técnicas electroquímicas usuales; galvanostática, potencioestática y potenciodinámica, de-

terminando la estructura y composición de las películas anódicas obtenidas por rayos X, difracción electrónica y microscopía de scanning electrónico. Los autores, en vista de los resultados se muestran eclécticos frente a las dos teorías postuladas para la pasivación del cobre: la de Müller (15) y la de Ambrose y col. (24,25 y 26), aceptando tanto la formación de CuO o Cu(OH)_2 según sea la magnitud de las velocidades de cristalización.

1.5.

OBJETO DEL PRESENTE TRABAJO

Como hemos podido observar despues de esta breve reseña bibliográfica, aunque el estudio del anodizado del cobre arranca prácticamente en los años cincuenta, no se ha abandonado aun en la actualidad, encontrándose a lo largo de los trabajos, en algunos casos teorías enfrentadas y en otros la búsqueda y justificación de una solución intermedia que pudiera satisfacer los casos extremos enfrentados.

No existe pues unanimidad de criterios ni en cuanto a las especies químicas que intervienen en el proceso ni en cuanto al mecanismo del mismo. Es también una norma bastante general que el único soporte teórico para la aceptación de un determinado mecanismo sea el que los potenciales de pico, en las curvas potenciodinámicas, o los potenciales de cambio de pendiente, en las galvanostáticas coincidan con los potenciales termodinámicos para la formación de las especies solubles o insolubles que posteriormente integran las reacciones secuenciales del mecanismo general.

No se establecen ecuaciones de base que puedan justificar el comportamiento anódico del cobre si exceptuamos la reseñada por la escuela egipcia, representada por A.M. Shams El Din y col. en la que interviene la concentración de OH^- como agente corroyente y por ello su concentración juega un importante papel en la cinética del proceso. Es digno de consideración el trabajo de Dignam y Gibbs (22) en el que establecen un modelo teórico de crecimiento de película de óxido encontrando un perfecto ajuste del mismo con los resultados experimentales obtenidos a bajas densidades de corriente, aunque al aumentar estas el comportamiento del electrodo se separe del

supuesto.

La revisión de los trabajos publicados hasta el momento, aconseja el empleo simultáneo de las tres técnicas electroquímicas usuales que pueden aportar soluciones al problema partiendo de bases distintas. De cada una de las técnicas se obtendrán parámetros comunes o bien independientes y de su estudio y concordancia se podrá obtener un punto de partida que permita cuantizar la cinética del proceso y justificar el mecanismo de la oxidación anódica del metal.

En consecuencia, se plantea en el presente trabajo, una investigación sistemática del comportamiento electroquímico del cobre en medio alcalino para la zona de potenciales de electrodo abarcados entre el desprendimiento de hidrógeno y oxígeno, en disoluciones de KOH de distinta concentración y sometidas a diversas velocidades de agitación.

A fin de llevar a cabo el estudio cinético del proceso, se realizan en primer lugar una serie de experimentos potenciodinámicos con distintas velocidades de barrido de potencial, con el objeto de asociar los máximos de densidad de corriente a los potenciales de electrodo a que aparecen y establecer la reversibilidad o irreversibilidad de los procesos anódico y catódico. Una vez identificados los potenciales a los que aparecen los procesos de electrodo, se investigará el comportamiento del electrodo, mediante el empleo de la técnica potencioestática, en la zona de los potenciales en los que se suponga la formación y crecimiento de las películas de óxido o hidróxido anódico, obteniendo los parámetros electroquímicos que esta técnica permite. Se procederá al estudio galvanostático, comparando los resultados obtenidos con los procedentes de las otras técnicas.

De los datos experimentales que resulten se decidirá sobre el me

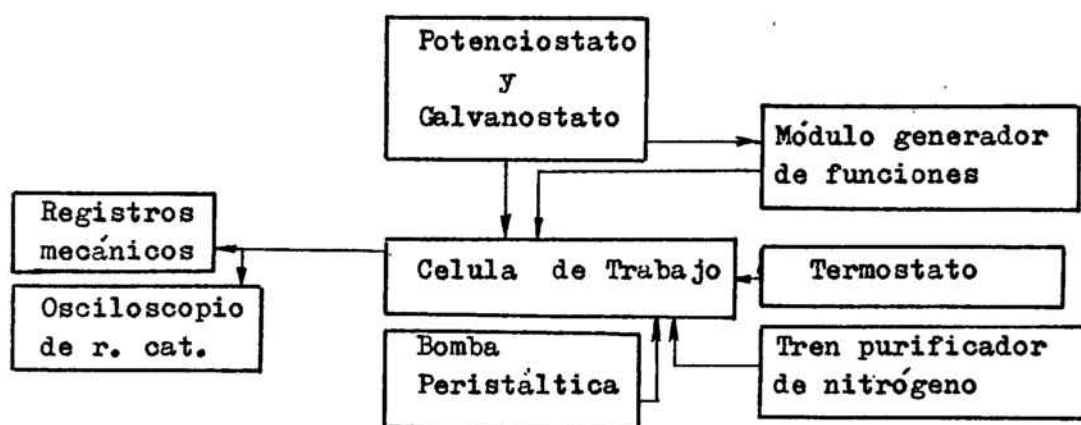
canismo de los procesos anódicos y catódicos , así como la posible composición de las especies formadas.

2. METODO EXPERIMENTAL

El montaje experimental que se ha usado puede agruparse de la siguiente manera: a/ Celula de trabajo e instrumentación auxiliar que permite la termostatación de la misma y la circulación de la disolución de KOH desoxigenada. b/ fuente de tensión y corriente eléctricos y c/ sistemas que permitan el registro de las respuestas, transducidas en potenciales, de la unidad de trabajo.

En la figura 2.1. se representa el diagrama del montaje experimental empleado.

Fig. 2.1.



2.1.

CELULA DE TRABAJO

La unidad de trabajo esta constituida por la célula de trabajo (monocompartimental y de tres electrodos: electrodo de trabajo, electrodo auxiliar o contraelectrodo y electrodo de referencia.), termostato, bomba peristáltica que permite la circulación de la disolución y tren purificador de nitrógeno que permite la desoxigenación de la disolución de trabajo y de la disoluciones de reactivos empleadas.

La célula de anodizado propiamente dicha esta constituida por un vaso de vidrio pirex de doble camisa con el fin de permitir la termostatación del sistema y cerrada por una tapa de polimetacrilato de metilo cuyo fin además es el albergar y fijar cada una de las partes de la célula así como los dispositivos de entrada tanto de líquidos como de gases, Figura 2.2.

La capacidad útil del vaso de vidrio es de unos 450 c.c. El conjunto cuerpo-tapa se muestra en la figura 2.3.

La termostatación se hace por agua proveniente por bombeo de un termostato lejano y conducida a la camisa mediante conducciones de goma latex convenientemente aseguradas.

Todos los elementos incluidos en tapa se sujetan a la misma ya sea por soldadura mediante disolución de polimetacrilato de metilo en tricloro-etileno (en el caso de que la pieza a fijar es de este mismo material) o bien mediante fijación mecánica a través de tornillos de nylon. Con ello se consigue un rigidez del sistema imprescindible para obtener fiabilidad y reproducibilidad en los datos experimentales.

2.1.1.

ELECTRODO DE TRABAJO

Como electrodo de trabajo se han usado barras mecanizadas de cobre refinado electrolíticamente con una pureza garantizada del 99,9% suministrados por Electrolisis del Cobre S.A. y cuya impureza mayor es la presencia de oxígeno (aire en realidad) disuelto u ocluido. La concentración en el cobre empleado, de otros metales es del orden

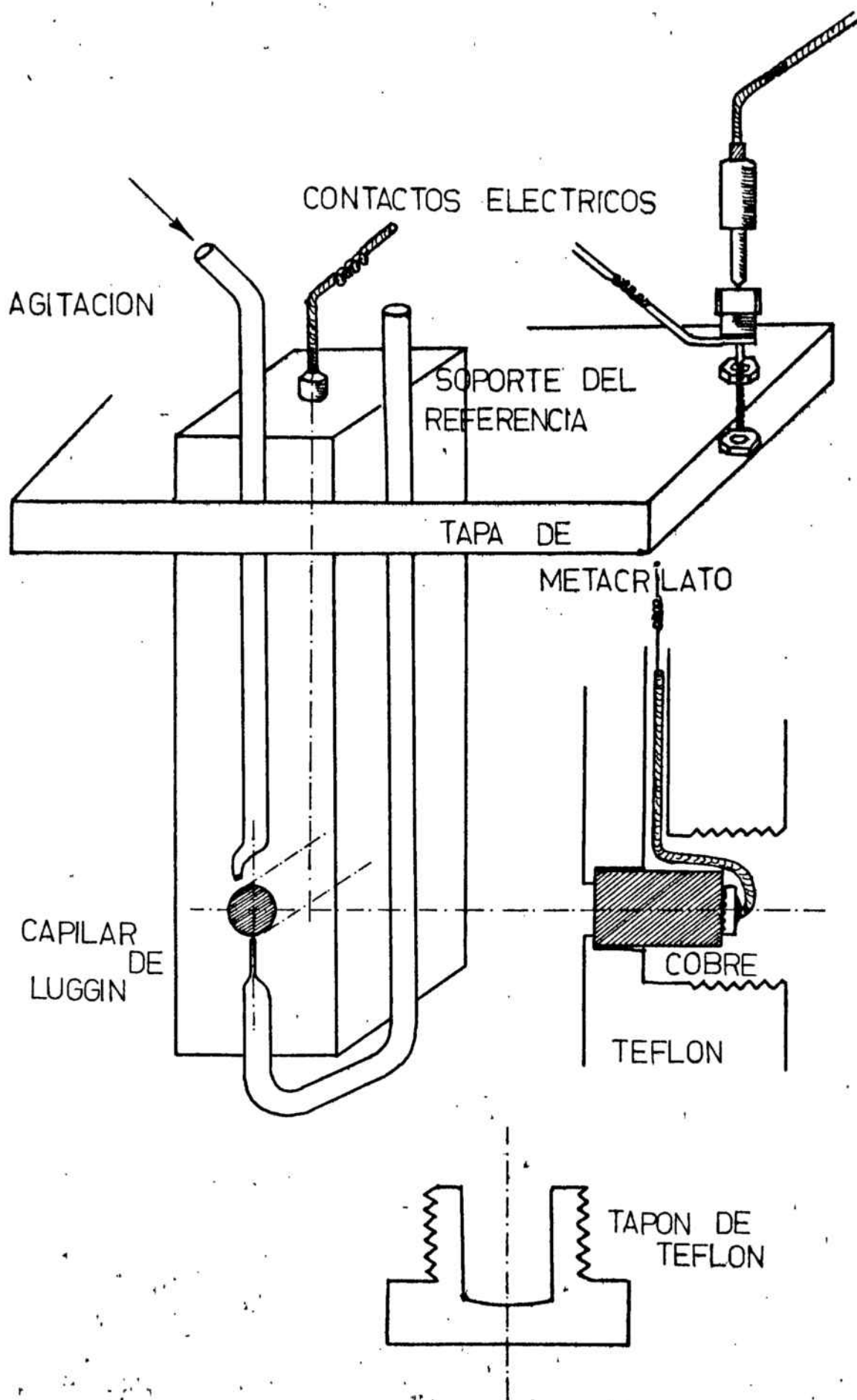


Fig. 2.2.

de unas pocas partes por millón. Los lingotes metálicos suministrados han sido mecanizados mediante torno hasta la obtención de barras cilíndricas de 96 mm. de diámetro. ($S = 0,724 \pm 0,005 \text{ cm}^2$).

La superficie del metal expuesta a los efectos de la disolución es tan solo $0,484 \pm 0,005 \text{ cm}^2$ dado que las barras que constituyen el electrodo están incluidas en un bloque de teflón, herméticamente. Este bloque prismático de teflón está a su vez fijado a la tapa de la célula mediante tornillos de nylon. El contacto eléctrico del electrodo de trabajo se logra mediante un hilo de cobre soldado a un aro del mismo material que se sitúa en el fondo de un tapón de teflón que se rosca en un orificio dispuesto a ese fin en la parte posterior del bloque.

El bloque sostén de teflón posee además en dos de sus caras, dos canaladuras semicilíndricas dispuestas con el fin de albergar al soporte del electrodo de referencia y el tubo de entrada de la disolución. (Agitación por bombeo peristáltico), Figura 2.4. Este tubo termina en una punta que está dirigida hacia la cara del electrodo de trabajo para prevenir y evitar que las burbujas de oxígeno e hidrógeno que se desprendan electrolíticamente, queden adheridas en la superficie metálica falseando los resultados obtenidos en los experimentos o disminuyendo la reproducibilidad de los mismos.

Con el fin de conseguir un mayor concordancia en los datos experimentales se han sometido las barras de cobre a un proceso de recocido lento a la temperatura de 750°C . mediante un horno cerámico provisto de una caña pirométrica con el fin de asegurar el control de la temperatura. El proceso de recocido se ha logrado aumentando gradualmente la temperatura hasta llegar a la que se había prefijado de antemano y una vez alcanzado ésta, mantenerla durante unas

dos horas. Pasado este tiempo se deja bajar la temperatura del horno hasta que alcanza la ambiente por desconexión del mismo. El proceso señalado se repite tres veces para cada barra metálica.

Con anterioridad al inicio de la experiencia se sometía la superficie de trabajo de cada electrodo a un pulido mecánico mediante un papel de esmeril disminuyendo el granaje del mismo, paulatinamente desde los dos ceros hasta los cuatro ceros. Con un paño suave de algodón se lograba una vez pulida la superficie del cobre un acabado especular. El electrodo posteriormente se desengrasaba con acetona R.A. y se lavaba con abundante agua bidestilada. En otros casos una vez obtenido el brillo especular se sumergía el extremo pulido del electrodo durante un segundo en una disolución 1:3 de ácido nítrico, (experiencias potenciodinámicas), efectuándosele a continuación otro lavado con abundante agua bidestilada.

Además de este tratamiento mecánico y químico, antes de comenzar las experimentos se sometía al electrodo a una polarización (galvanostática o potenciostática, según fuese la técnica empleada) catódica durante un periodo de tiempo de 5 minutos con el objeto de reducir las trazas de óxido u otras sustancias reducibles que pudieran quedar adheridas en la superficie del metal.

Con estos tratamientos se logra una reproducibilidad en la superficie del metal. Este hecho se constata por la observación directa mediante el microscopio metalográfico y se refrenda por la concordancia de los datos experimentales obtenidos en la repetición de una misma determinación.

2.1.2.

ELECTRODO DE REFERENCIA

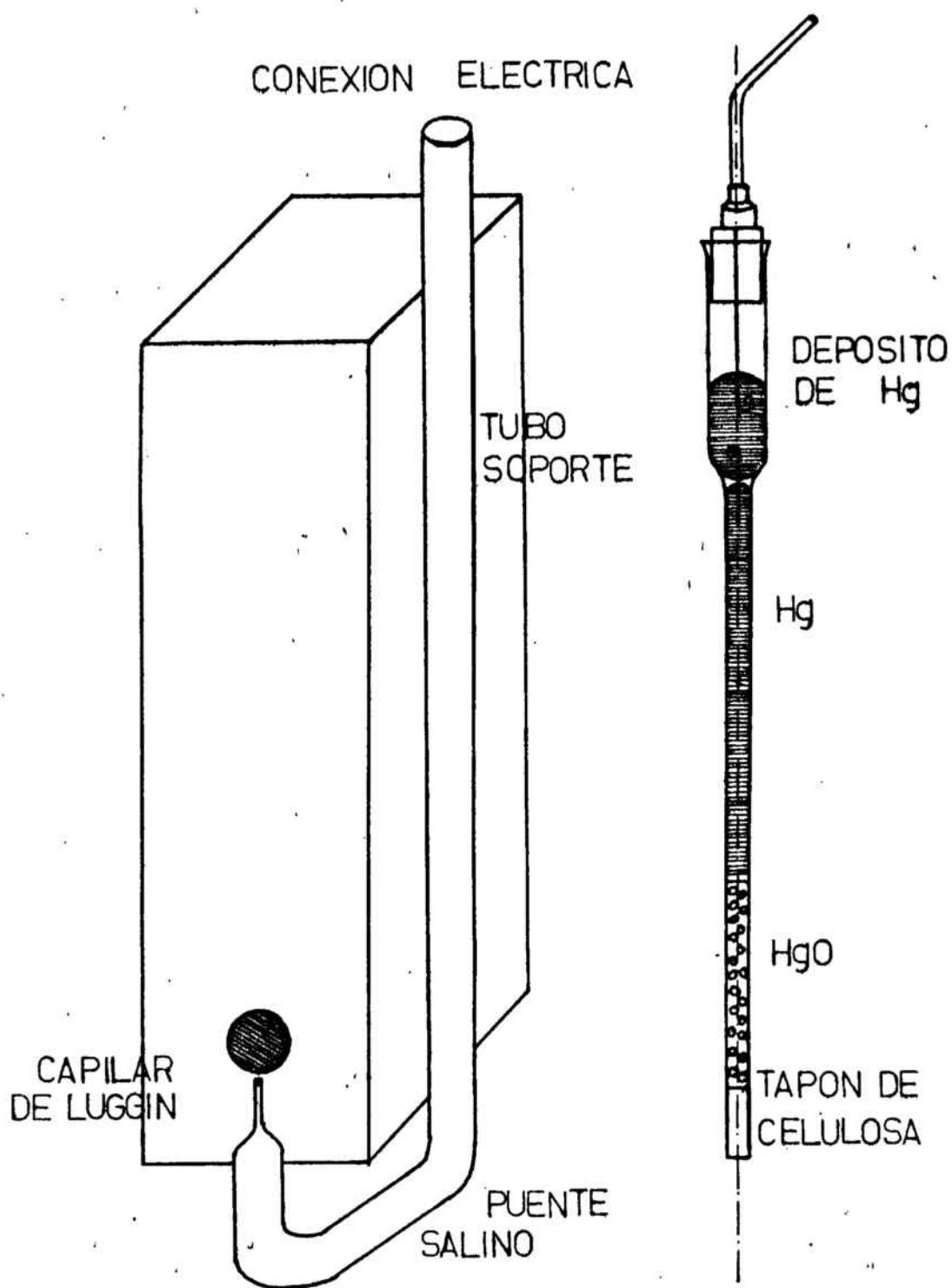


Fig. 2.3.

El electrodo de referencia consta de dos partes: a/ tubo de vidrio que hace las veces de soporte del semielemento de referencia y acaba en una prolongación capilar (Capilar de Luiguin) y b/ el semielemento de referencia propiamente dicho.

El tubo soporte es de vidrio pirex y esta unido al bloque de teflón, que constituye el cuerpo del electrodo de trabajo, mediante un aro del mismo material plástico. En su parte inferior posee un estrechamiento que sirve de tope con el fin de impedir que el tubo interior que constituye el semielemento de referencia se descuelgue. A partir de este estrechamiento, el tubo soporte tiene la función de un puente salino. Su extremo en forma de capilar está dispuesto de manera que la separación al electrodo de trabajo sea la mínima (Aproximadamente unos 0.1 mm.) y a la vez no produzca distorsión en el campo eléctrico ni sombras sobre el electrodo de trabajo.

El semielemento de referencia está también construido en vidrio pirex y consta de dos compartimentos unidos entre sí mediante un hilo de platino. El superior hace las veces de depósito de mercurio y está destinado a asegurar el contacto eléctrico adecuado del semielemento con el circuito eléctrico externo a la célula de trabajo. El compartimento inferior acoge los compuestos químicos que integran la semipila: Mercurio purificado por destilación y óxido de mercurio rojo, HgO , R.A. El sistema está cerrado por un tapón de celulosa que previamente se ha hervido en una solución de hidróxido potásico. La disposición total del sistema de referencia viene indicada en la figura 2.3.

El óxido mercuríco usado en la construcción del electrodo de referencia ha sido humedecido por una disolución molar de potasa cáustica. Cuando se inicia una nueva serie de experiencias de distinta

concentración, se deja al electrodo durante dos o tres días en un recipiente que contenga esta nueva disolución.

Con este tipo de electrodo de referencia se minimizan los potenciales de union líquida y eliminan los problemas resultantes de la elevada resistencia de las placas porosas, características en las celulas multicompartimentales. El hecho de haber elegido el sistema Hg/HgO como semielemento de referencia reside en el hecho de poseer una magnífica estabilidad en medio básico.

2.1.3.

ELECTRODO AUXILIAR O CONTRAELECTRODO

El electrodo auxiliar que hemos empleado se ha construido sobre un bloque prismático de metacrilato, sujeto a la tapa de la célula mediante dos tornillos de nylon, reforzando esta union con una soldadura mediante una disolución concentrada de polimetacrilato de metilo en tricloroetileno.

Fundamentalmente consta de una malla densa de platino enmarcada en un aro del mismo metal por soldadura neta. Su superficie es aproximadamente una 15 veces superior a la del electrodo de trabajo y dispuesta paralela y coaxialmente a unos seis centímetros del mismo, Figura 2.4.

Estas características geométricas de construcción, procuran el logro de un campo eléctrico de simetría cilíndrica entre el electrodo auxiliar y el de trabajo.

El hecho de usar malla de platino en vez de placa, tiene por objeto el facilitar la libre circulación de la disolución en el interior de la célula.

Cada uno de los tres electrodos esta fijado fuertemente a la tapa

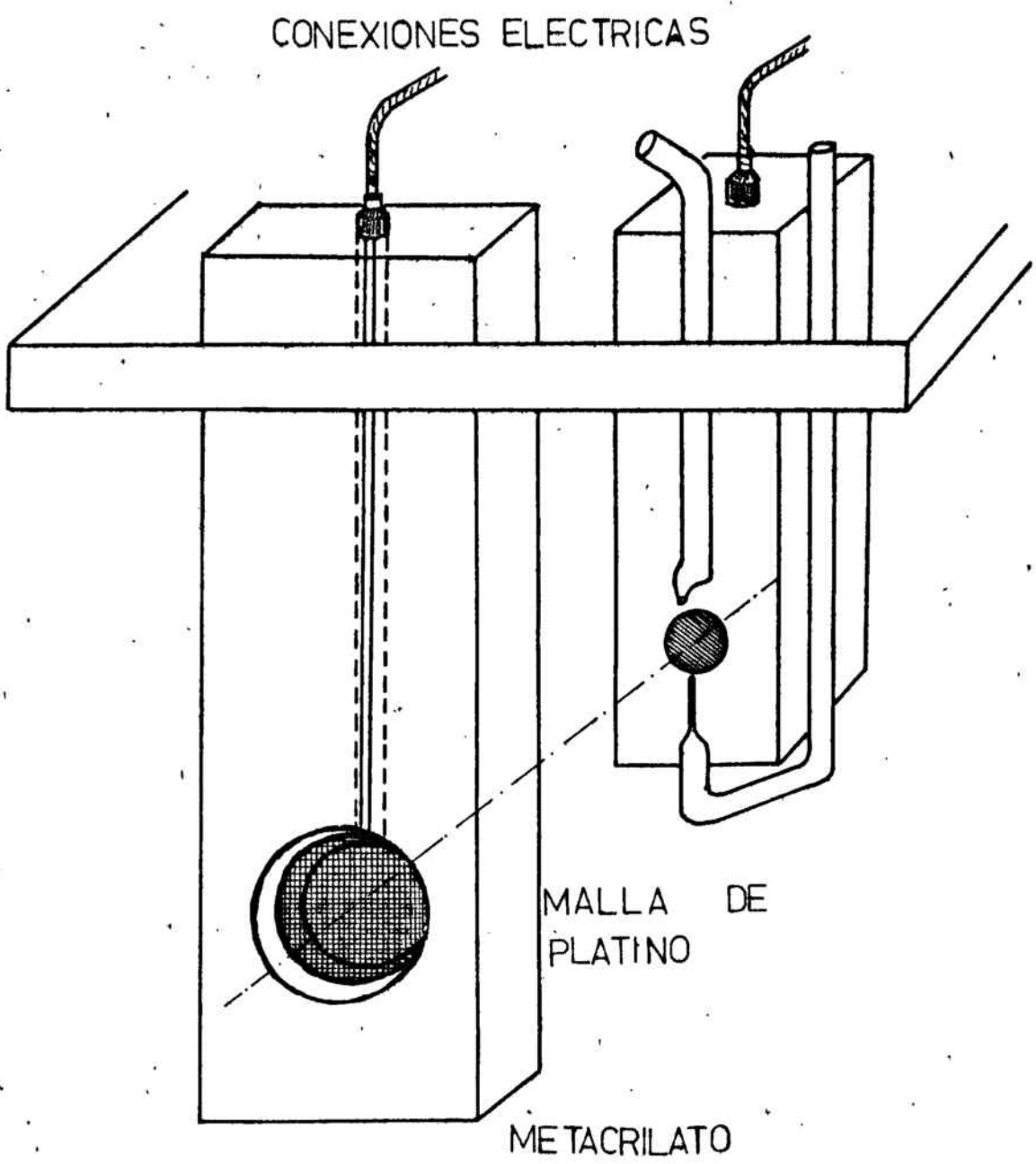


Fig. 2.4.

por lo que puede asegurarse que las distancias entre los mismos permanecen envariables a lo largo de las experiencias. Este hecho es de una importancia crucial pues esta totalmente comprobado que el potencial del electrodo de trabajo depende del emplazamiento tanto del electrodo de referencia como del auxiliar , (34 y 35).

2.2. INSTRUMENTACION AUXILIAR

2.2.1.

TERMOSTATO

Con objeto de mantener la temperatura constante a lo largo de las experiencias se ha usado un termostato Colora K - 5 con un depósito de fluido para bombeo cuya capacidad es de 2 l. y que permitía la circulación de agua a la temperatura deseada a través de la doble camisa que constituye el cuerpo de la célula. La oscilación de la temperatura del baño (según especificaciones del fabricante, comprobadas por nosotros) es de $\pm 0,05$ °C.

El equilibrio térmico en la disolución electrolítica empleando la máxima potencia del calefactor del termostato (800 W) se alcanzaba a los 10 ó 15 minutos de iniciada la circulación.

2.2.2.

BOMBA DE CIRCULACION DE DISOLUCION

El método usado para la agitación de la disolución, ha consistido en el empleo de una bomba peristáltica Masterflex, dotada de un controlador de caudal, cabezal y tubo de circulación de la disolución de Tygón 6408 que presenta una buena estabilidad frente a los agentes corrosivos ácidos y básicos.

La bomba peristáltica empleada presta una buena constancia de caudal con el tiempo, sobre todo cuando su funcionamiento es a bajas re-

voluciones por minuto.

2.2.3.

TREN PURIFICADOR DE NITROGENO.

Mediante este procedimiento, el nitrógeno que va a parar a la célula con el fin de desoxigenar la disolución de electrolito y mantener una atmósfera inerte encima de la misma, pierde el oxígeno que llevaba disuelto, (la riqueza del nitrógeno empleado es del 99,8%).

El gas procedente de la bombona de alimentación se hace pasar mediante un manoreductor S.E.O. mod. "P.bloc" a través de una columna que contiene metavanadato amónico 0,1 N. y ácido perclórico 1 N. En la columna se dispone además de un tubo de P.V.C. convenientemente agujereado y relleno de amalgama de cinc con objeto de reducir al vanadio V, oxidado por el oxígeno que impurifica al nitrógeno empleado, a su valencia inferior.

Tanto a la salida como a la entrada de la columna se disponen unos frascos lavadores de gases vacíos para evitar las reabsorciones. Además se disponen también un par de frascos lavadores con potasa cáustica para evitar el paso a la disolución de posibles trazas de ácido perclórico y CO₂.

El nitrógeno así purificado se hace burbujear en el seno de la disolución a través de un receptáculo provisto de una placa de vidrio fritado nº 0.

2.3. FUENTES DE ALIMENTACION

2.3.1.

POTENCIOSTATO - GALVANOSTATO.

Como fuente principal de alimentación se ha usado en el presente estudio el potenciotato-galvanostato Amel mod. 551 que es capaz de suministrar una corriente o un potencial constante según sea el tipo de función preseleccionada.

En la función potencioestática, fig.2.7. puede suministrar un potencial máximo de ± 32 V. y una corriente operativa de 1 A. Los potenciales operativos están comprendidos entre ± 5 V. mediante tres escalas ± 1 V.; ± 2 V.; ± 5 V. ajustables mediante un potenciómetro micrométrico cuya carrera es de 1000 divisiones, con una resolución del 0,1%.

Para cada escala de potencial, la intensidad que circula a través de la resistencia calibrada R_M , se convierte mediante un amplificador operacional de salida M_1 en una señal de potencial cuyo valor máximo en la salida (terminales A y B) es de 100 mV.

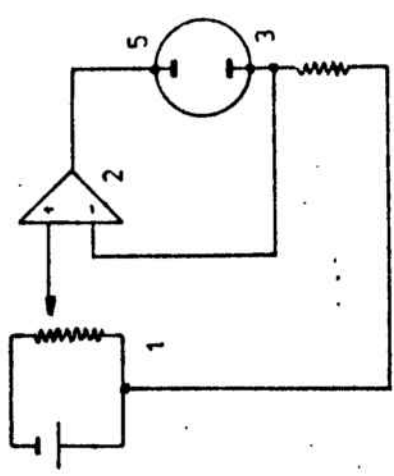
Este modelo de potencioestato está provisto además de un dispositivo de realimentación dispuesto en serie con el electrodo de referencia con el fin de compensar la caída de potencial debida a la resistencia óhmica presentada por la disolución de trabajo.

Debido a su elevada impedancia de entrada, el potencioestato acepta prácticamente todo tipo de electrodos de referencia. La polaridad de la señal de trabajo impuesta al electrodo es reversible automáticamente.

Por su construcción el modelo Amel 551 permite la conexión en acoplamiento con otros módulos Amel, tal es el caso de los módulos generadores de funciones de potencial 566 y 565.

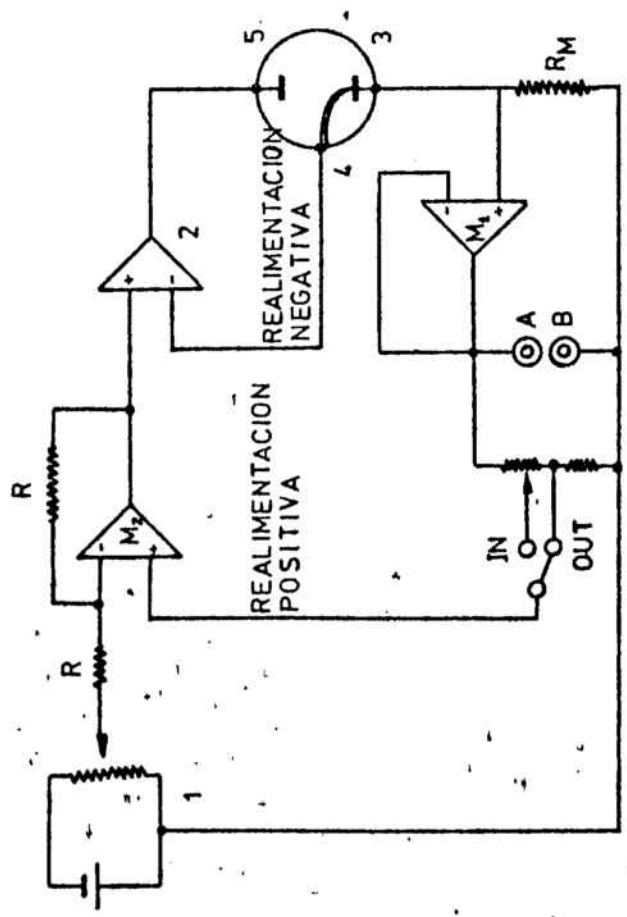
Operando en la función galvanostática, fig. 2.8., dispone de cinco escalas de corriente comprendidas entre $100 \mu\text{A}$. y 1 A. con una precisión del 0,1%, ajustables con el mismo potenciómetro micrométrico.

Fig. 2.6



- 1) = Fuente de corriente continua
- 2) = Amplificador operacional fundamental
- 3) = Electrodo de trabajo
- 4) = Electrodo de referencia
- 5) = Contraelectrodo
- R_M = Resistencia calibrada
- M_1 y M_2 = Amplificadores operacionales de respuesta rápida
- A y B = Terminales de salida para registro

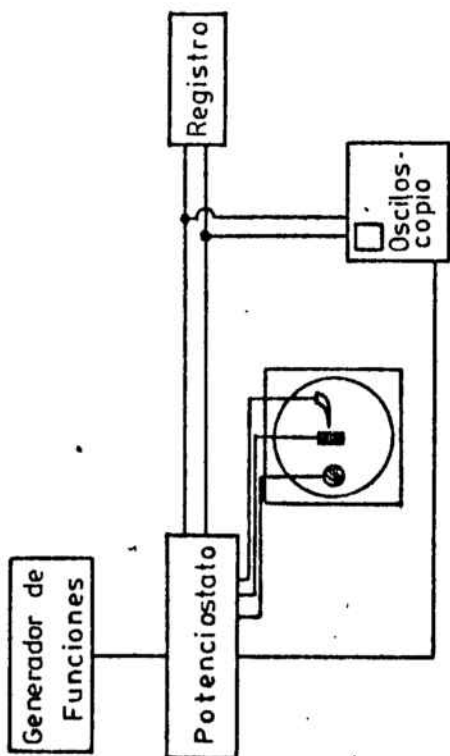
Fig. 2.5



Esquema básico

- a) Operando como potencióstato
- b) Operando como galvanostato

Fig. 2.7



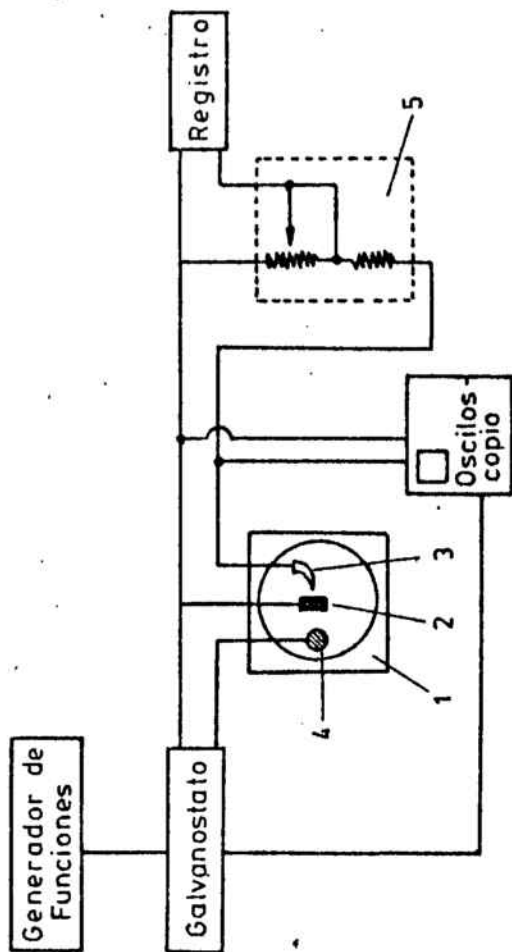
(a)

Esquema de conexiones eléctricas

a) Método Potenciostático y Potenciodinámico

b) Método Galvanostático

Fig. 2.8



(b)

1) Célula

2) Electrodo de trabajo

3) Electrodo de referencia

4) Contraelectrodo

5) Divisor de tensión

co que en el caso de la función potencioestática.

Ambas operaciones pueden modularse con señales procedentes del generador de funciones, que se describe a continuación.

2.3.2.

GENERADOR DE FUNCIONES

Como elemento generador de funciones se ha usado el modulo Amel mod. 566 capaz de programar ondas cuadradas, doble impulso, dientes de sierra, ondas triangulares, ondas trapezoidales etc. auxiliado por el potencioestado - galvanostato descrito anteriormente. La amplitud de estas funciones se puede ajustar micrométricamente entre ± 1 V. y ± 5 V. con una precisión de $\pm 0,2$ V.

La pendiente de las rampas se puede ajustar entre los valores de $0,2 \text{ mV.s}^{-1}$ a 1.000 V.s^{-1} , siguiendo las secuencias 1, 2, 5.

La duración de los impulsos se ajusta en 18 pasos, desde $1 \mu\text{s}$ a 20s. siguiendo la misma secuencia.

2.4. APARATOS DE MEDIDA

2.4.1.

REGISTRADOR CORNING MOD. 840 X-T

Dotado con velocidades de registro de 0,05, 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 12, y 30 cm. min^{-1} .

El tiempo de recorrido de la pluma a fondo de la escala es de 0,8 s., con una reproducibilidad mejor que el 0,1%.

2.4.2.

REGISTRADOR RIKEN-DENSHI MOD. F-43 P, X-Y-T.

Puede actuar como registro X-Y ó como X-tiempo. Las velocidades de registro son 10, 20, 50, 100, 300, 600, mm.hora⁻¹ y de 20, 50, 100, 300, 600 mm.min⁻¹.

La sensibilidad es idéntica para ambos canales y va desde 0,5 mV. hasta 100 mV. en secuencias de 1, 5, 10. Para las escalas en milivoltios existe un ajuste micrométrico continuo de sensibilidad.

El tiempo de recorrido de la pluma a fondo de escala es de 0,5 s.

2.4.3.

OSCILOSCOPIO TEKTRONIX MOD. 654 B.

Lleva incorporado una pantalla memorizadora. Esta equipado con dos unidades operacionales: un amplificador diferencial Mod. 3A9 y una base de tiempos Mod 3B3.

La unidad 3A9 permite efectuar medidas comprendidas entre 10 V/división y 50 μ V./división en doce escalas distintas con una precisión del 0,2%.

La base de tiempos posee a su vez velocidades de barrido comprendidas entre 1s./división y 0,5 μ s./división, repartidas en 20 posiciones, con una precisión de un 3%.

Los oscilogramas han sido registrados con una cámara fotografica Petri Mod. TTL.

2.5. DISOLUCIONES DE TRABAJO.

Como disolución de electrolito se ha usado la de hidróxido potásico, calidad reactivo, "Merck", extenta de carbonatos y desoxigenada mediante el paso a su traves de una corriente de nitrógeno purificado.

Las disoluciones de las concentraciones deseadas (0,1, 0,5, 0,75, 1, 2 y 5 N.) se han preparado con agua bidestilada recién preparada y por ello supuestamente exenta de carbonatos, valorándose con disolución de ftalato ácido de potasio, patrón primario.

2.6. TECNICAS EXPERIMENTALES.

2.6.1.

TECNICA GALVANOSTATICA.

Con el empleo de esta técnica se aplica al sistema una intensidad de corriente constante y se determina la variación de la sobretensión con el tiempo, obteniéndose de este modo una curva de respuesta potencial-tiempo galvanostática.

Para mantener la constancia de corriente, se utiliza el galvanostato cuyo esquema ya se ha indicado en las figuras 2.7 y 2.8, conectado a la célula de trabajo y a los aparatos de medida como se muestra en la figura 2.9.

Puesto que la impedancia de entrada del registrador X-T empleado era solo de unos $500\text{ K}\Omega$, se intercaló un divisor de tensión que presentaba al electrodo de referencia un impedancia de $10\text{ M}\Omega$ considerada suficiente para evitar una polarización apreciable del mismo.

El osciloscopio presenta con las puntas de prueba empleadas, una impedancia de entrada de $20\text{ M}\Omega$.

Las conexiones eléctricas se han realizado utilizando cables y terminales blindados, conectando todas las mallas externas de los blindajes a una toma de tierra común, a fin de evitar influencias eléctricas externas de cualquier tipo.

Antes de proceder a la oxidación del electrodo, en cada ensayo, con el objeto de reducir cualquier traza de óxido que pudiera quedar sobre la superficie, se somete a un corriente catódica constante de 5 mA durante 5 minutos en la propia célula de trabajo, interrumpiendo a continuación el paso de corriente durante otros 5 minutos, tiempo durante el cual, el electrodo en contacto con la disolución alcanza un valor constante del potencial.

Efectuado este tratamiento, se aplica a continuación sobre el electrodo la densidad de corriente anódica deseada. Las curvas catódicas se realizan a continuación de las oxidaciones, invirtiendo el signo de la corriente una vez el sistema haya alcanzado el potencial correspondiente a la región estudiada.

2.6.2.

TECNICA POTENCIOSTATICA.

Con el empleo de esta técnica, se impone entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia una diferencia de potencial constante, midiéndose entonces la variación de la densidad de corriente con el tiempo. Se obtiene de este modo un curva corriente-tiempo potencioestática.

Para mantener esta diferencia de potencial constante, independientemente del valor de la corriente que circule a través de ambos electrodos, se hace uso del potencioestato, cuyo esquema de funcionamiento se ha indicado en la figura 2.7.

El diagrama de conexiones del potencioestato con la célula de trabajo y la instrumentación de medida se ha indicado en la figura 2.10.

La resistencia de entrada del instrumento es muy alta, de modo que la corriente que circula entre los conectores de dicha entrada y el electrodo de referencia es despreciable y en consecuencia el electrodo de referencia, apenas se polariza.

Cuando se emplea la técnica potencioestática, el electrodo de trabajo se somete inicialmente a un potencial catódico de - 1600 mV. frente al sistema Hg/ HgO , $\text{KOH}_{(c)}$, durante dos minutos, desconectando acto seguido dicha diferencia de potencial por intervalos de 5 minutos, transcurrido el cual se aplica la diferencia de potencial previamente seleccionada.

2.6.3.

TECNICA POTENCIODINAMICA.

Con el empleo de esta técnica, se aplica entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, un potencial que varia linealmente con el tiempo a una cierta velocidad de barrido prefijada, midiendo la densidad de corriente que circula en función del tiempo, obteniendose de este modo una curva de respuesta corriente-potencial.

Las conexiones eléctricas empleadas en esta técnica son análogas a las empleadas en la técnica potencioestática (Figuras 2.7 y 2.10) salvo que utilizamos el conjunto Potencioestado - Generador de Funciones para mantener la diferencia de potencial variable, independiente de la densidad de corriente que circule.

Se parte de un potencial catódico de - 1600 mV. frente al semielemento Hg/ HgO , $\text{KOH}_{(c)}$, suficiente para que tenga lugar el des-

prendimiento de hidrógeno. A este valor de potencial inicial se superpone una onda de potencial triangular de amplitud suficiente para que el electrodo de trabajo alcance un valor de potencial suficientemente alto para que tenga lugar el desprendimiento de oxígeno.

Se obtiene de este modo un diagrama $i - V$ para los procesos de oxidación y la subsiguiente reducción de las especies formadas.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y
DISCUSION DE LOS MISMOS

3. - RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION DE LOS MISMOS.

3.1. DETERMINACIONES SIN PASO DE CORRIENTE.

Este estudio se ha llevado a cabo con el fin primordial de determinar el potencial de equilibrio para el sistema de trabajo.

Para ello se ha sometido el electrodo de trabajo previamente pulimentado y desengrasado a la acción de una corriente catódica de 5 mA., mediante el galvanostato, durante 5 minutos, para reducir cualquier especie química que pudiera existir en la superficie del electrodo y producir en consecuencia error en la medición del potencial de equilibrio.

De la superficie electródica, al aplicar la densidad de corriente de pretratamiento, se desprenden pequeñas burbujas de hidrógeno. Las experiencias se llevan a cabo bajo la acción de una leve agitación cuyo objeto es el de desprender las burbujas de hidrógeno que pudiesen quedar adheridas en la superficie del metal. Esta sistemática se ha mantenido para todas las concentraciones que han constituido la disolución electrolítica.

Finalizado el período de tratamiento electroquímico, se desconecta el electrodo de trabajo del galvanostato y se registra gráficamente la evolución del potencial del electrodo cuando ya no existe una corriente exterior impuesta.

Bajo estas condiciones el electrodo abandona el potencial de desprendimiento de hidrógeno, aumentando primero de una manera brusca para mas tarde hacerlo de un modo mas lento, hasta alcanzar un po-

tencial constante . Este proceso de evolución del potencial con el tiempo se indica en la Figura 3.1.

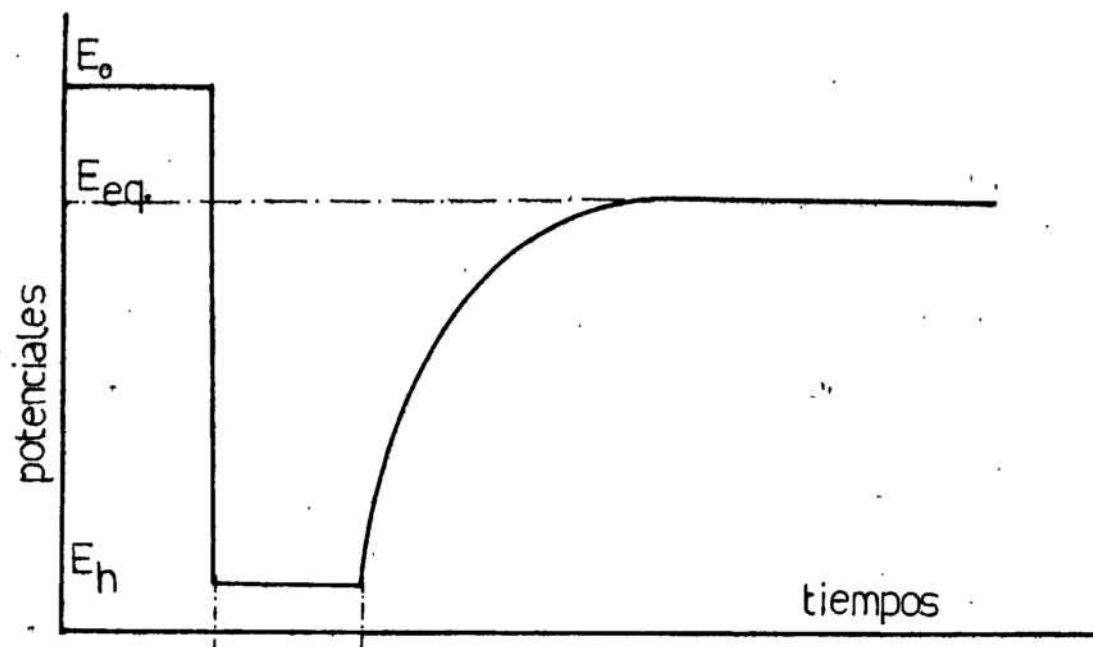
El valor de potencial constante se alcanza generalmente para todo el rango de concentraciones usadas de alcalí, antes de los 15 minutos.

En la Tabla 3.1. se indican los valores del potencial de equilibrio para el sistema electrodo de trabajo/ electrodo de referencia para las diversas soluciones de trabajo empleadas.

El conocimiento de los potenciales de equilibrio del sistema en cuestión, dada la constancia del potencial del elemento de referencia, permite la determinación de las sobretensiones de electrodo y a partir de ellas la elaboración de los resultados experimentales.

Las sobretensiones debidas a la presencia de especies químicas sobre el electrodo se determina fácilmente refiriendo sus potenciales al potencial de equilibrio encontrado para el sistema. Esta metodología es válida con el empleo de la técnica galvanostática. Cuando se usa la técnica potencioestática o potenciodinámica, el valor del potencial de equilibrio deberá coincidir con el del potencial en el cual no hay paso de corriente a través del electrodo de trabajo, obteniendo con valores superiores o inferiores al mismo una respuesta de corriente ya sea en forma anódica o catódica.

Fig. 1.



$K(OH)/\text{mol.}\Gamma^{-1}$	0,1	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
$E_{eq.}/\text{mV.}$	-400	-430	-440	-460	-460	-470	-480	-480

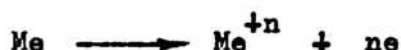
Tabla 1.

3.2. - DETERMINACIONES GALVANOSTÁTICAS.

3.2.1.

INTRODUCCION TEORICA.

Quando se somete a un sistema metal/ disolución a una corriente anódica, se produce, si no existe otro proceso cinética o termodinámicamente más favorecido, el paso del metal a su forma oxidada:



La forma oxidada del metal según sea el tipo de la disolución, la concentración de la misma, la intensidad aplicada, agitación, temperatura y otros parámetros que puedan influir en el proceso, puede quedar en forma soluble o bien formando una nueva fase insoluble (óxido metálico, hidróxido, sal precipitada, etc.) junto a la superficie del electrodo.

El proceso de la oxidación anódica del metal, en el caso de la formación de una nueva especie sólida, se ve acompañado por un aumento brusco del potencial de electrodo, hecho este justificable dado que el metal ve incrementada enormemente su resistencia por la presencia de la nueva especie, generalmente con características semiconductoras.

El estudio de las curvas potencial de electrodo (o bien sobreten-sion) frente al tiempo, que son las curvas de respuesta que obtenemos con el uso de la técnica galvanostática, figura 3.2., puede abordarse de diferentes maneras.

No existe un modelo general de proceso por el que acotando sus parámetros directores, podamos hacerlo válido para un problema en particular. Por este motivo se ha aceptado convencionalmente dos ti-

pos de formación de películas anódicas sobre superficies metálicas:

- a/ Por reacción directa sobre el electrodo y
- b/ Disolución del metal a una forma catiónica y posterior precipitación de la misma debido a otras especies presentes en la disolución electrolítica.

En el primer caso los iones metálicos pasan directamente del metal a la nueva especie superficial, por este hecho se le denomina Modelo de Descarga - Nucleación.

En el segundo caso, en el que las características de la disolución son muy importantes, recibe el nombre de Modelo de Disolución - Precipitación.

Dado que uno de los parámetros mejor definidos en las curvas galvanostáticas es el tiempo de pasivación o tiempo de formación de la película pasivante, deberemos conocer la relación entre éste y la intensidad aplicada, según sea el mecanismo por el cual se forma la especie anódica.

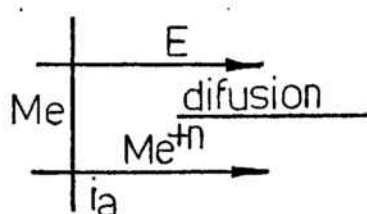
MODELO DE DISOLUCION - PRECIPITACION.

El metal por acción de una corriente anódica pasa a una especie soluble (catión) que emigra del electrodo por un modelo simple, solamente por difusión, (32). Si bien este hecho puede coexistir con una difusión por convección y por acción del campo eléctrico entre electrodos, supondremos tan solo que las condiciones experimentales permiten tomar tan solo como importante la intensidad de corriente debida a la difusión.

No obstante antes de alcanzar el estado estacionario (uniformidad en la concentración del ión electrogenerado a lo largo de toda la disolución) las concentraciones en las proximidades del electrodo alcanzan valores que superan a los del producto de solubilidad de

una especie insoluble. Figura 3.3.

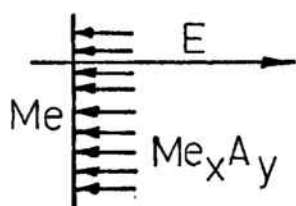
Fig.3.3. Representación esquemática de la formación de una película anódica según un modelo de Disolución - Precipitación.



$$(A^-) = Cte$$

$$(Me^{+n}) = 0$$

a/ Disolución



$$(A^-) = Cte$$

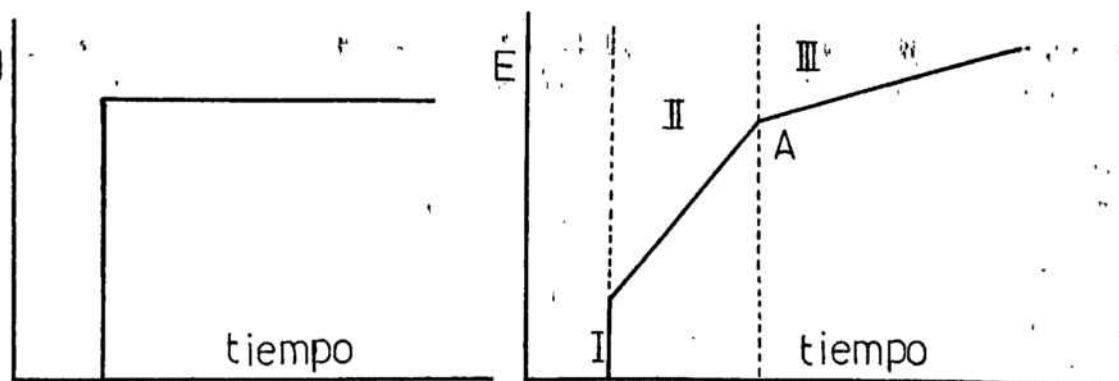
$$(Me^{+n}) = 0$$

b/ Precipitación.

El precipitado reduce la superficie del electrodo, lo cual produce un gradual aumento de la sobretensión del mismo. Cuando el metal está totalmente recubierto por la especie pasiva, la sobretensión (o bien el potencial de electrodo) aumenta bruscamente.

Por este motivo la curva galvanostática de respuesta a la perturbación de intensidad es generalmente del tipo indicado en la figura 3.2

Fig. 3.2. Perturbación galvanostática y curva de respuesta de potencial de electrodo



Zona I : Correspondiente a la carga de la doble capa, generalmente insignificante en cuanto a duración respecto a la totalidad del proceso.

Zona II: En ella tiene lugar una disminución de la superficie metálica, ya sea por precipitación gradual de una especie insoluble o por generación directa de la misma. En el punto A, el electrodo queda totalmente cubierto por la especie pasivante o pseudo-pasivante.

Zona III: Como consecuencia del carácter menos conductor de la superficie electródica (propiedades semiconductoras) se produce a partir del punto A un cambio brusco en el crecimiento del potencial de electrodo.

Cuando se trabaja a una temperatura constante, eliminando las posibles corrientes por convección y el electrolito de fondo asegura que la corriente por migración es despreciable, aceptamos que tanto el transporte de masa como de carga tiene lugar por difusión. Podemos pues en este caso establecer una relación entre el tiempo que dura la etapa de pasivación o pseudo-pasivación del electrodo y la intensidad de corriente de difusión.

En el caso de electrodos planos y un modelo de disolución semi-infinita la ecuación de continuidad es de la forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2^{\circ} \text{ Ley de Fick })$$

Siendo: c = Concentración de la especie soluble oxidada, Me^{+n}

D = Coeficiente de difusión de la citada especie.

Para resolver esta ecuación debemos de fijar las condiciones de contorno:

Dado que la concentración de la especie catiónica es función de la distancia al electrodo y del tiempo de proceso, supondremos que:

$$c(x,0) = C_0$$

Es decir que en el instante inicial tenemos una concentración uniforme en toda la disolución.

Supondremos además que la concentración no varía en los puntos muy alejados del electrodo:

$$c(\infty, t) = C_0$$

En la técnica galvanostática se hace pasar una intensidad de corriente por el electrodo de trabajo por lo que este se oxida a una velocidad constante, en consecuencia y para las proximidades del electrodo podremos escribir:

$$i = nF(J)_{x=0}$$

Representando por J , el flujo de la especie Me^{+n} . De donde:

$$i = nF(J)_{x=0} = -nFD \left[\frac{\partial c}{\partial x} \right]_{x=0} ;$$

$$\left[\frac{\partial c}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{-i}{nFD}$$

El valor de n vendrá expresado por la reacción:



La resolución de la ecuación de continuidad, una vez impuestas las ligaduras de contorno, se logra introduciendo una nueva variable definida como:

$$c'(x,t) = c(x,t) - C_0$$

y aplicando las transformaciones de Laplace.

Cabe hacer notar que la nueva variable $c'(x,t)$ representa el exceso de concentración en la sustancia Me^{+n} en cualquier punto de la disolución.

Las ecuaciones en c' serán:

$$\frac{\partial c'}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2}$$

$$c'(x,0) = 0$$

$$c'(\infty,t) = 0$$

$$\left[\frac{c'}{x} \right]_{x=0} = \frac{-i}{nFD}$$

La solución en $c'(x,t)$ mediante el empleo de la técnica de las transformadas de Laplace es:

$$c'(x,t) = \frac{i}{nFD^{1/2}} \left[2 \left(\frac{t}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{x^2}{4Dt} \right) - \frac{x}{D^{1/2}} \cdot \operatorname{erfc} \frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right]$$

Siendo; $\operatorname{erfc} \frac{x}{2(Dt)^{1/2}}$ la llamada función de error conjugada definida de la siguiente forma:

$$\operatorname{erfc}(z) = 1 - \frac{2}{(\pi)^{1/2}} \int_0^z \exp(-u^2) du$$

Su valor varía de 1 a 0 al variar el argumento de 0 a ∞ .

Si consideramos que estamos en la superficie del electrodo ($x=0$), tendremos:

$$c'(0,t) = \frac{2i}{nF} \left(\frac{t}{D\pi} \right)^{1/2}$$

y si la concentración de Me^{+n} al alcanzar un valor crítico C_p es

suficiente para producir la precipitación de una especie insoluble, siendo t_p el tiempo necesario para que ello ocurra, podemos escribir:

$$c'(0,t) = c(0,t) - C_o = \frac{2i}{nF} \left(\frac{t_p}{D\pi} \right)^{1/2}$$

$$C_p - C_o = \frac{2i}{nF} \left(\frac{t_p}{D\pi} \right)^{1/2}$$

$$it_p^{1/2} = \frac{(D\pi)^{1/2} nF}{2} (C_p - C_o)$$

En el caso en que $C_o = 0$ (no exista disolución química del metal o bien que la disolución electrolítica no contenga en su momento inicial iones Me^{+n}), tendremos:

$$it_p^{1/2} = \frac{(D\pi)^{1/2} nF}{2} C_p = \text{Cte.}$$

dado que C_p lo podemos considerar constante para una determinada disolución electrolítica y una temperatura dada.

La ley rectora pues para este proceso resulta ser:

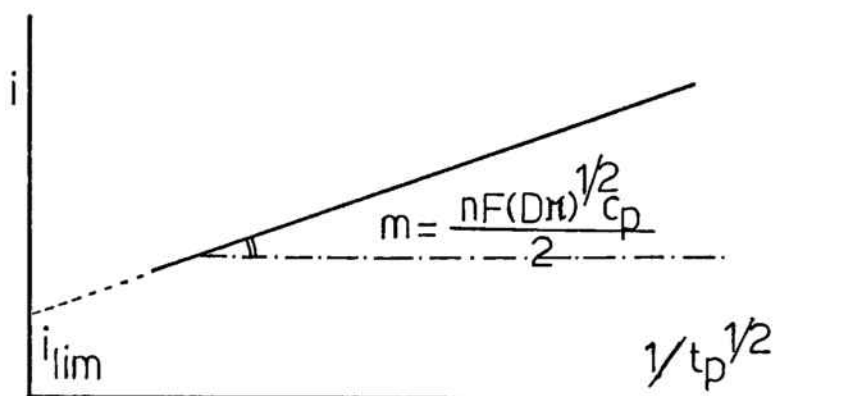
$$it_p^{1/2} = K \quad \text{o bien} \quad i = K t_p^{-1/2}$$

A pesar de ello, se encuentra experimentalmente que para que suceda el proceso anódico en algunos casos particulares, la densidad de corriente impuesta deberá ser superior a un valor mínimo. Este valor mínimo de corriente por debajo del cual no existe proceso recibe el nombre de intensidad o densidad de corriente límite. Este parámetro es justificable como una corriente eléctrica producida por flujos de convección, (33, 34 y 35) dando lugar a una expresión más general:

$$i - i_{\text{lim}} = K t_p^{-1/2}$$

Representando graficamente $i = f(t_p^{-1/2})$, se obtendrá una recta en el caso que el proceso este regido por la difusión. La ordenada en el origen, i_{lim} , nos indicará la magnitud de la convección que tiene lugar en las proximidades del electrodo, Figura 3.4.

Fig. 3.4. Relación entre la intensidad de corriente impuesta y el tiempo de pasivación, para un modelo de Disolución-Precipitación.



Cuando la solubilidad de la especie pasivante es muy baja no tiene lugar el proceso difusivo o bien tiene lugar en poca extensión, la película se forma rápidamente aun que solo sea de un modo local sin producir la completa pasividad del electrodo.

Dado que apenas existe la presencia de especies solubilizadas este caso queda englobado dentro del:

MODELO DE DESCARGA - NUCLEACION

La suposición de partida consistirá en imaginar que la formación de una especie insoluble esta termodinámicamente mas favorecida frente a la de una especie soluble.

Los fenomenos de adsorción son de una importancia capital en es-

te modelo y como es natural la oxidación del electrodo esta estrechamente relacionada con las características de las especies presentes en la disolución electrolítica. (36).

Los modelos empleados para encontrar las relaciones directoras de este proceso son mas complejas que en el caso del mecanismo de Disolución - Precipitación. Se acepta generalmente que:

- a/ En un primer estadio, se adsorben iones presentes en la disolución en la superficie del metal.
- b/ Tiene lugar la oxidación del mismo, formándose una especie insoluble sobre el electrodo.
- c/ Posterior crecimiento de la película anódica gracias a la presencia de núcleos de crecimiento, dispuestos segun una determinada geometría a lo largo de la superficie del electrodo.

Cuando suponemos un crecimiento bidimensional para la película sobre los núcleos de crecimiento, la expresión que obtenemos es :

$$i = K t_p^{-1}$$

En este caso se acepta que el electrodo alcanza su pasivación anódica cuando el espesor de la película alcanza un valor crítico "δ". (37).

Por ello para una superficie electródica dada la cantidad de óxido pasivante y en consecuencia, la carga anódica que deberá pasar, serán constantes, (ley de Faraday).

Cuando los núcleos de crecimiento, producen en la película un crecimiento en las tres direcciones del espacio y por otra parte su número es proporcional a la densidad de corriente, tendremos:

$$N = C.i$$

Siendo N= Núcleos de crecimiento por unidad de superficie.

C= Constante.

Además, si aceptamos que el crecimiento de los núcleos es hemisférico y radial, en el momento de tener pasivado el electrodo podremos escribir:

$$\pi R_m^2 = \frac{1}{N} = \frac{1}{Ci}$$

Siendo R_m = Radio medio de los núcleos en el momento que el electrodo alcanza la pasivación.

Es conveniente el definir el valor del radio del núcleo de crecimiento como un valor medio, dado que los núcleos se pueden ir generando a lo largo del tiempo que dura la pasivación y cuanto mayor sea este lapso de formación menor será el crecimiento alcanzado al cabo de t_p .

En consecuencia:

$$\text{Carga de pasivación} = it_p = N \frac{2}{3} \pi R_m^3 \frac{\rho}{M} nF$$

$$\begin{aligned} it_p &= Ci \frac{2}{3} \pi (\pi Ci)^{-3/2} \frac{\rho}{M} nF \\ &= \frac{2\rho nF}{3M (\pi C)^{1/2}} i^{-1/2} \end{aligned}$$

es decir:

$$\begin{aligned} it_p^{2/3} &= \left[\frac{2\rho nF}{3M (\pi C)^{1/2}} \right]^{2/3} = K \\ i &= K t_p^{-2/3} \end{aligned}$$

El estudio de estos casos conduce a expresiones generales aplicables a los procesos que transcurren en medio básico.

Otro hecho importante que no se ha tenido en consideración hasta ahora, es que la película anódica que se va formando, puede irse disolviendo debido a la acción del electrolito presente en la disolución. Este hecho es bastante general, sobre todo en disolu-

ciones agresivas químicamente, (ácidos, bases, agentes complejantes, cloruros, etc.). Es de suponer que entonces la carga necesaria para producir la pasivación deberá ser mayor que la que cabría esperar por la ley de Faraday. En estos casos el fenómeno de la disolución de las películas pasivantes se ve altamente favorecido por el aumento de la temperatura del sistema y por la agitación a la que esta sometida el electrolito que se encuentra en las proximidades del electrodo.

También en este caso podemos suponer que la ley directora del proceso es del tipo:

$$i_p t^n = \text{Cte.}$$

Siendo n mayor que la unidad y función de las características del electrolito, su concentración, temperatura, agitación, etc.

En los casos en que exista posibilidad de disolución de las películas anódicas se deberán fijar exactamente los parámetros del proceso, con el fin de poder establecer que los resultados son comparables y reproducibles.

Vemos pues que en cualquier caso y sea cual sea el modelo aceptado para el proceso de formación de película pasivante, los resultados experimentales obedecerán leyes del tipo:

$$i = K t_p^{-m}$$

Oscilando los valores de m entre $1/2$ y 1 para los procesos en que los medios electrolíticos no sean agresivos y con un valor superior a la unidad en los casos en los que debemos pensar en una disolución de la película anódica.

Ademas de los tiempos empleados por el sistema para alcanzar los puntos anteriormente señalados, se ha calculado la relación entre la carga empleada para llevar al electrodo desde el potencial de desprendimiento de oxígeno al de desprendimiento de hidrógeno, (carga catódica) y la carga empleada en la oxidación del electrodo hasta que este alcanza el potencial de desprendimiento de oxígeno, (carga anódica).

$$r = \frac{\text{Carga catódica}}{\text{Carga anódica}} = \frac{Q_H}{Q_O}$$

Este coeficiente nos indicará para cada disolución de electrolito el porcentaje que representa el proceso de disolución de las películas anódicas, con respecto a la totalidad de los procesos que contribuyen a la formación de uno o varios óxidos anódicos.

En el caso de que no exista el proceso de disolución, "r" deberá presentar valores muy próximos a la unidad. Cuando la disolución del óxido tenga lugar en una apreciable extensión, "r" será menor que la unidad, alejándose tanto más de este valor cuando mayor sea el peso del proceso de disolución.

Para un caso general tendremos:

$$Q_O = Q_{Ox} + Q_{Dis} \quad \text{o bien; } Q_{Ox} = Q_O - Q_{Dis}$$

Siendo Q_O = Carga eléctrica que se necesita hacer pasar por el electrodo para que este alcance el desprendimiento de oxígeno.

Q_{Ox} = Fracción de carga eléctrica necesaria para la formación de óxido sobre el electrodo a fin de que este pueda alcanzar el potencial de desprendimiento de oxígeno.

Q_{Dis} = Fracción de carga eléctrica empleada en la formación de óxido que posteriormente se solubiliza por acción del electrolito.

Por ello:

$$r = \frac{Q_H}{Q_O} = \frac{Q_H}{Q_{Ox} + Q_{Dis}} < 1$$

para los procesos en los que tenga lugar una apreciable disolución de las películas anódicas.

En los casos en que el óxido presente sea reducible catódicamente, podremos escribir:

$$Q_{Ox} = Q_H$$

y en consecuencia:

$$r = \frac{Q_H}{Q_O} = \frac{Q_H}{Q_H + Q_{Dis}}$$

$$r(Q_H + Q_{Dis}) = Q_H$$

Si consideramos por otra parte que la cantidad de carga anódica que corresponde a la disolución en el proceso de oxidación es proporcional a la concentración de electrolito, tendremos:

$$r(Q_H + K(OH^-)) = Q_H$$

$$rQ_H + rK(OH^-) = Q_H$$

$$rK(OH^-) = Q_H - rQ_H = Q_H(1 - r)$$

$$(OH^-) = \frac{Q_H}{Kr}(1 - r)$$

$$(OH^-) = \frac{Q_H}{K} \left(\frac{1}{r} - 1 \right)$$

Expresión, esta última, en la que vemos que si $(OH^-) \neq 0$, entonces $r \rightarrow 1$, y a medida que aumentamos la (OH^-) , r disminuirá.

A base de este sencillo modelo, podemos evaluar el efecto de la concentración del electrolito sobre la relación Q_H / Q_O .

3.2.2.

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

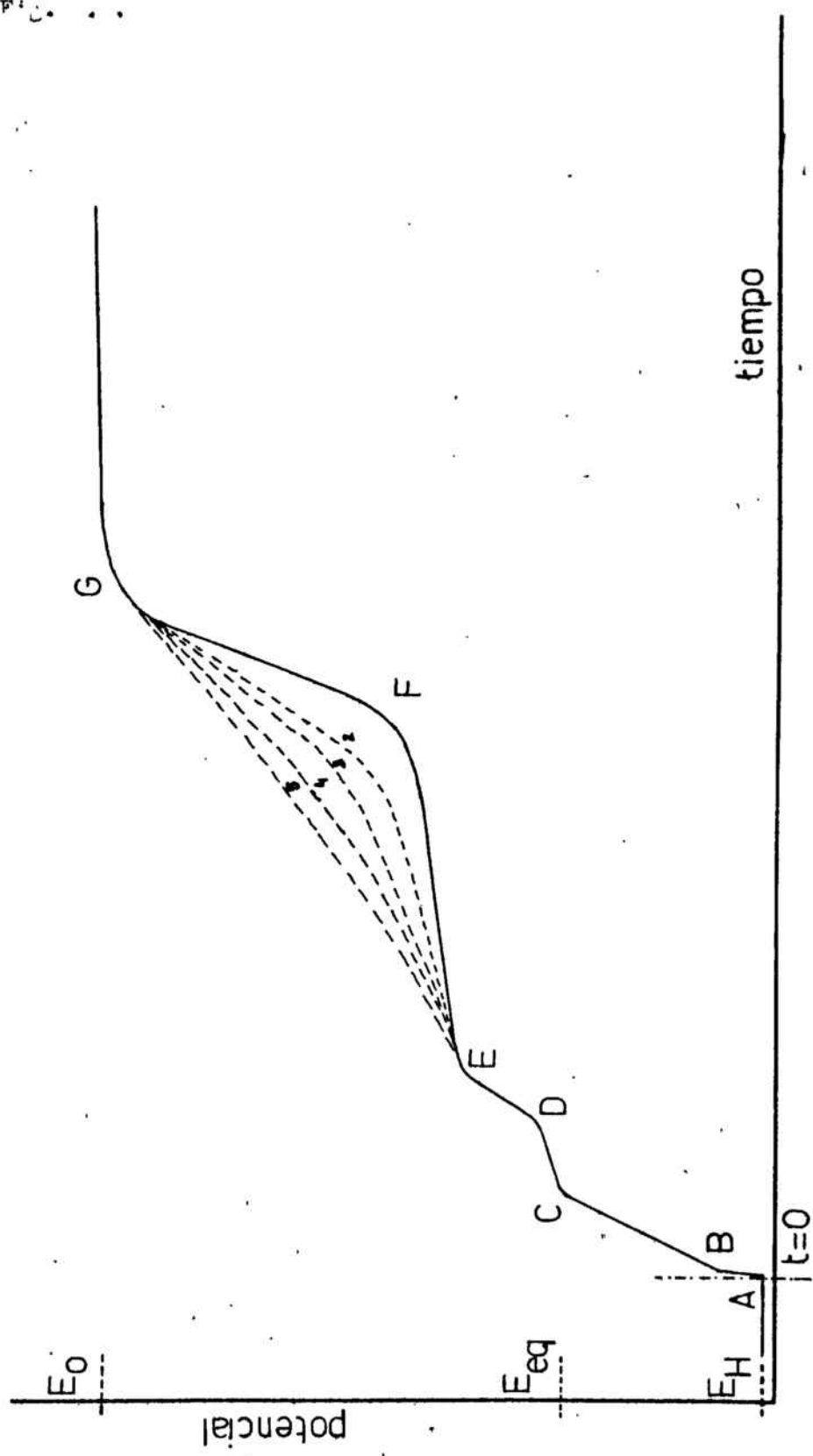
El estudio experimental se ha llevado a cabo variando las concentraciones en KOH del electrolito y la velocidad de agitación del mismo.

La forma de las curvas de respuesta obtenidas depende de la densidad de corriente impuesta y de la concentración de alcali.

La sistemática de trabajo adoptada en las experiencias galvanostáticas ha sido:

- a/ Pulido mecánico del electrodo con papel de carburo de silicio de dos, tres y cuatro ceros de granulometría.
- b/ Pulimentación y limpieza del electrodo sobre paño de algodón hasta alcanzar una superficie especular.
- c/ Tratamiento químico del electrodo con HNO_3 1:3, por inmersión durante 1 ó 2 segundos y posterior limpieza con abundante agua bidestilada.
- d/ Disposición del electrodo en la célula de trabajo . Conexión del registrador de potenciales. Se deja que el electrodo evolucione libremente hasta que alcance un potencial constante con el tiempo.
- e/ Desaireación de la disolución electrolítica mediante el paso de una corriente de nitrógeno durante 15 minutos.
- f/ Tratamiento electroquímico del electrodo, haciendo pasar a través suyo una corriente reductora de 5 mA. durante 5 minutos con la que se pretende eliminar cualquier traza de óxido sobre la superficie electródica.
- g/ Prefijar la intensidad anódica de trabajo y someter al electrodo a su acción, registrando la curva de respuesta en potenciales.

FIG. . . .



Con esta sistemática se ha logrado que los resultados experimentales obtenidos presenten una buena reproducibilidad, tanto en lo que se refiere a los tiempos de proceso como en cuanto a lo potenciales que caracterizan a los mismos.

3.2.2.1.

RESULTADOS EXPERIMENTALES EN DISOLUCIONES DILUIDAS.

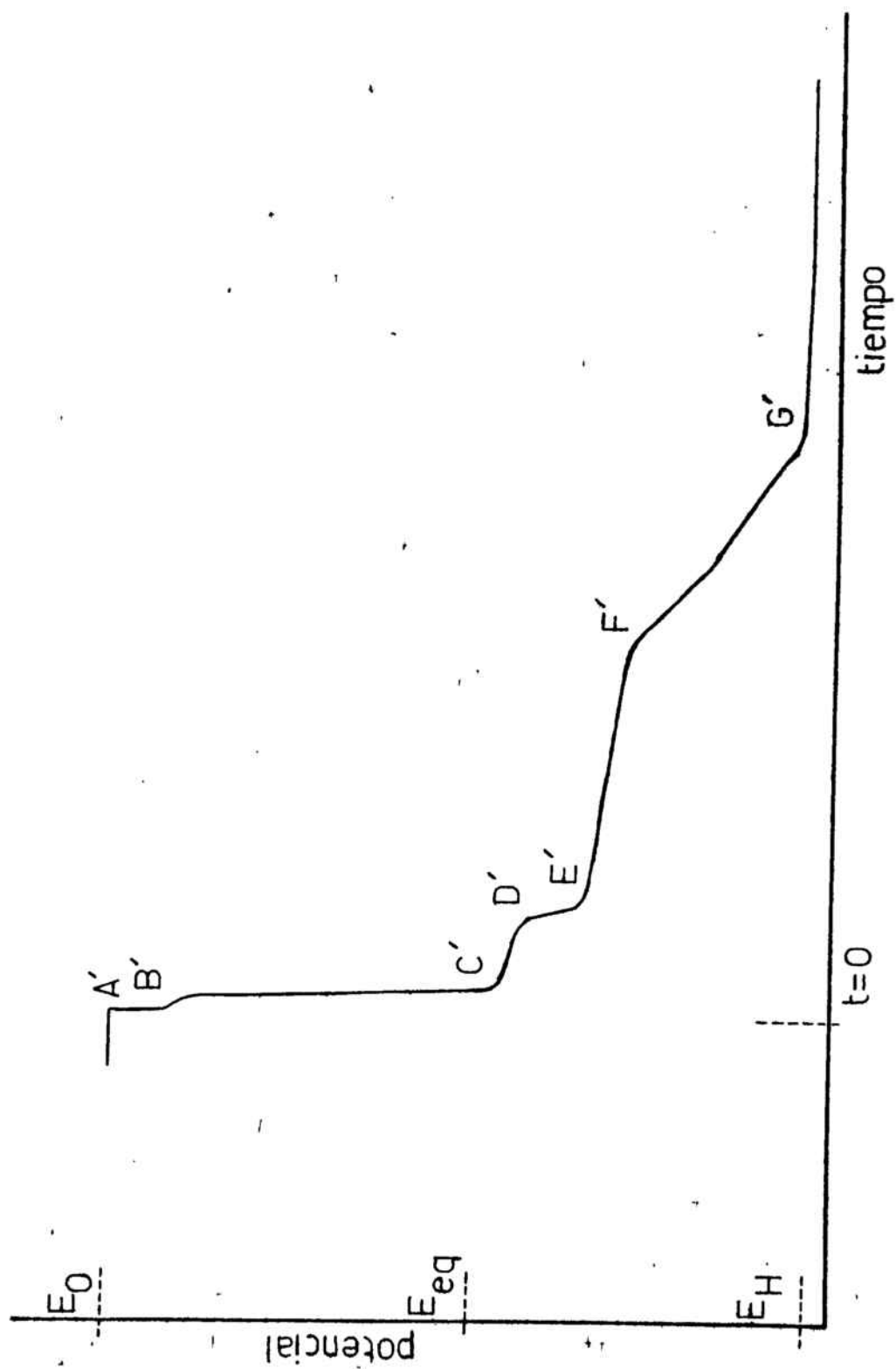
El tipo de curvas obtenidas en las disoluciones de KOH diluídas (0,1 y 0,5 N) se caracterizan por los siguientes hechos, Figura 3.5.

- 1/. En un principio, aumento brusco del potencial durante un intervalo de tiempo muy corto. Tramo AB de la Figura 1.
- 2/. Aumento prácticamente lineal del potencial de electrodo con el tiempo hasta alcanzar un potencial muy próximo al potencial de equilibrio del sistema, cuando no se somete al electrodo a la acción de una corriente eléctrica (véase experiencias sin paso de corriente), Tramo BC de la Figura 1.

Conviene hacer notar que si bien este segmento BC se aproxima a una recta, en algunas condiciones (bajas densidades de corriente), se observa perfectamente que esta formado por dos segmentos de recta de pendiente muy próxima, no pudiéndose por los metodos experimentales usados, discernir con reproducibilidad el punto de intersección de ambas y sus pendientes individuales.

- 3/. Después de alcanzar el electrodo el potencial de equilibrio del sistema, crece practicamente de un modo lineal hasta alcanzar el punto D, a partir del cual sufre un aumento brusco del potencial hasta alcanzar de nuevo otro punto, el E, en el que la variación del potencial con res-

Fig. 4.6.



pecto al tiempo toma valores mas bajos, comparativamente con todos los hallados hasta el momento.

- 4/. A partir del punto E, el electrodo pasa a alcanzar el desprendimiento de oxígeno - tramo EG - , de un modo casi lineal para las densidades de corriente elevadas o pasando por un punto de inflexión -punto F - cuando las experiencias han sido llevadas a densidades de corriente bajas. Curvas 1, 2, 3, 4, y 5 indicadas en la Figura 3.5.

Cuando el electrodo ha alcanzado el potencial de desprendimiento de oxígeno, se invierte el signo de la intensidad suministrada por el galvanostato. El potencial entonces va tomando valores cada vez más negativos hasta alcanzar de nuevo el potencial de desprendimiento de hidrógeno, Figura 3.6.

Se produce en este caso la reducción de las especies presentes sobre el electrodo, obteniéndose en consecuencia la curva de reducción.

La curva de reducción del electrodo ,analogamente a la que obteniamos al oxidarlo presenta unas características propias muy definidas:

- 1/. El potencial del electrodo cae muy rápidamente desde el valor correspondiente al desprendimiento de oxígeno hasta un potencial ligeramente inferior al potencial de equilibrio del sistema- tramo A'C' de la Figura 3.6.-, observandose una pequeña detención en el punto B'.
- 2/. Disminución gradual del potencial, mucho menos acusadamente que en el estadio anterior. Tramo C'D'.
- 3/. Aumento de la velocidad de decrecimiento del potencial a partir del punto D' hasta que alcanza los valores correspondientes al punto E'.

- 4/. A partir de E' se produce una considerable detención en la velocidad de decrecimiento del potencial ($\Delta V/\Delta t$ to valores proximos a cero), hasta que al alcanzar un determinado valor, F', cae bruscamente hasta alcanzar los valores de desprendimiento de hidrógeno.
- 5/. Estabilización del potencial de electrodo en el punto G' de desprendimiento de hidrógeno.

Es interesante hacer notar que las curvas de reducción, en contra de lo que acontecía en las de oxidación, no ven tan afectada la forma del tramo E'G' con respecto a la intensidad de corriente impuesta galvanostáticamente.

El rango de intensidades aplicadas está comprendido entre los 0,05 mA. y los 4 mA que corresponden a unas densidades de corriente de 0,1 mA./cm.² hasta 8,25 mA./cm.², llegandose a alcanzar en cualquiera de los casos, el desprendimiento de oxígeno.

Los resultados estan reseñados en las tablas 3.3 - 3.8.

3.2.2.2.

RESULTADOS EXPERIMENTALES EN DISOLUCIONES CONCENTRADAS.

El estudio del comportamiento electroquímico del cobre se ha sistematizado variando la concentración de álcali desde 0,1 N. hasta 6 N., trazando para cada disolución la correspondiente serie de curvas galvanostáticas. La morfología de las curvas obtenidas en estas condiciones, en lo fundamental es semejante al descrito en las figuras 3.7 y 3.8.

A pesar de ello, cabe señalar que a medida que variamos la concentración de hidróxido potásico, se observan algunas diferencias dignas de interés.

La etapa EF, que en las disoluciones diluídas presentaba una acusada pendiente, a partir de una concentración 0,75 N. en KOH, se puede observar que la variación del potencial con el tiempo es prácticamente nula durante casi todo el intervalo que dura la citada etapa. Poco antes de alcanzarse el punto F el potencial aumenta ligeramente hasta que al alcanzarlo, este aumento se vuelve repentinamente muy brusco, con lo que el electrodo toma los valores propios del desprendimiento de oxígeno (punto G) en cuestión de segundos.

Es en el trazado FG, donde podemos encontrar otra de las particularidades que no se dan en las disoluciones diluídas. Si bien a partir del punto F, el aumento del potencial hasta alcanzar el valor del desprendimiento de oxígeno, es casi instantáneo, se produce una pequeña detención en un punto intermedio, que llamaremos F'; a partir del cual la velocidad de crecimiento del potencial se hace considerablemente mayor.

La forma general de las curvas anódicas galvanostáticas obtenidas en disoluciones de mediana y alta concentración en KOH se ha reseñado en la figura 3.7 y 3.8.

Referente al semiciclo catódico, las diferencias presentadas por las disoluciones concentradas son manifiestas.

Aunque la morfología del trazado A'B'C' es de características semejantes al obtenido para disoluciones diluidas, es bastante general en este caso, encontrar que el punto C' está caracterizado por un potencial de electrodo menor que el atribuido para el punto D'. En algunos casos se encuentra que el punto C' presenta valores de potencial normales, obteniéndose en la etapa C'D' prácticamente una estabilización del aumento del potencial con el tiempo.

A partir del punto D', la curva de reducción no presenta unas diferencias tan nítidas como ocurre en el caso de las disoluciones diluidas. Aparece un nuevo punto, el D'' a partir del cual la velocidad de crecimiento del potencial se hace menor. Una vez alcanzado, el potencial pasa a los valores característicos de los puntos E' y F' hasta alcanzar posteriormente el potencial de desprendimiento de hidrógeno, (Punto G').

- - - - -

Otra consideración digna de tener en cuenta, es el hecho de que el rendimiento de carga, (relación Q_H / Q_0), va disminuyendo a medida que se aumenta la concentración de álcali presente en la disolución electrolítica.

Esta disminución se ve también favorecida por la velocidad de la agitación a que está sometido el electrolito.

Fig. 2.2.

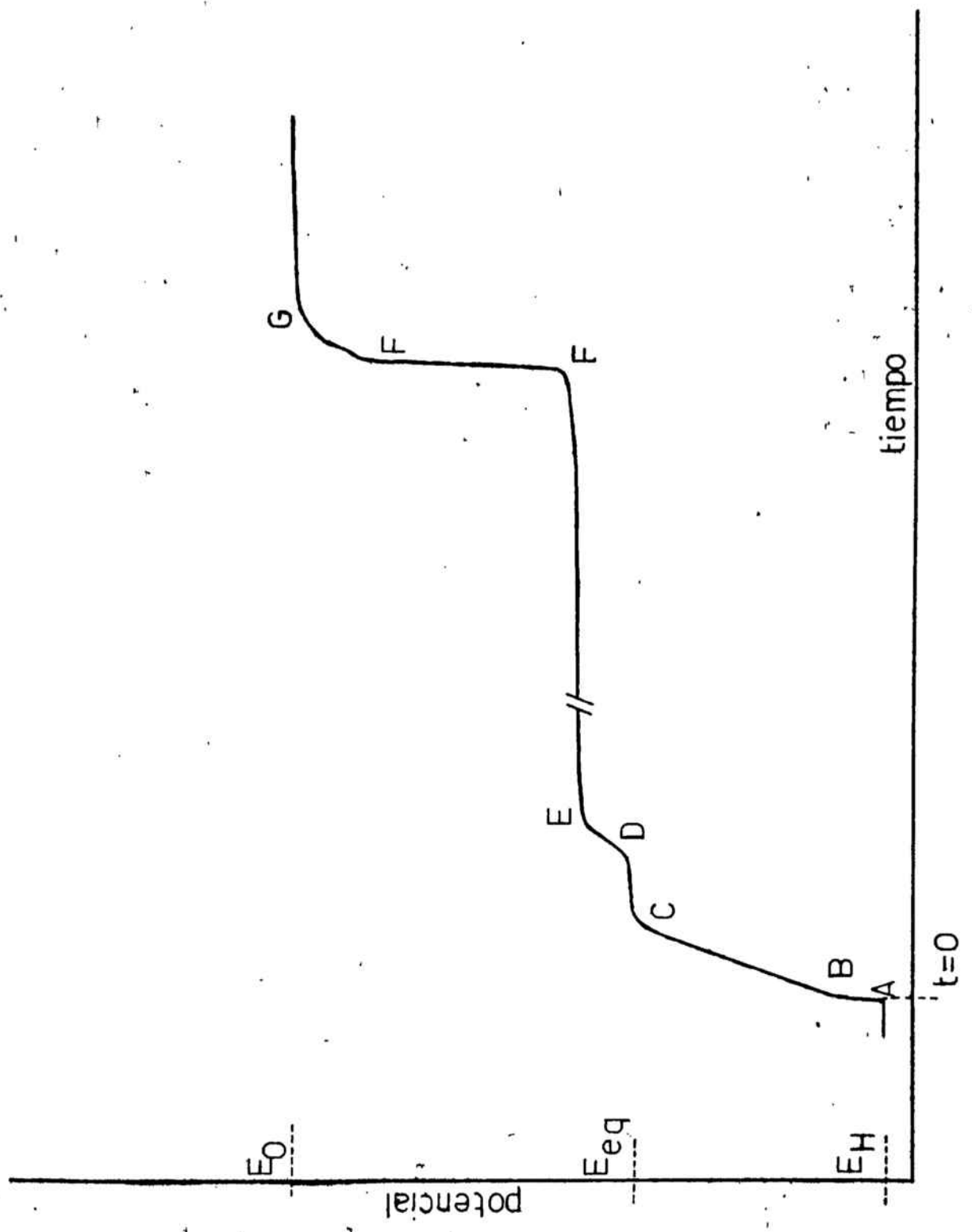
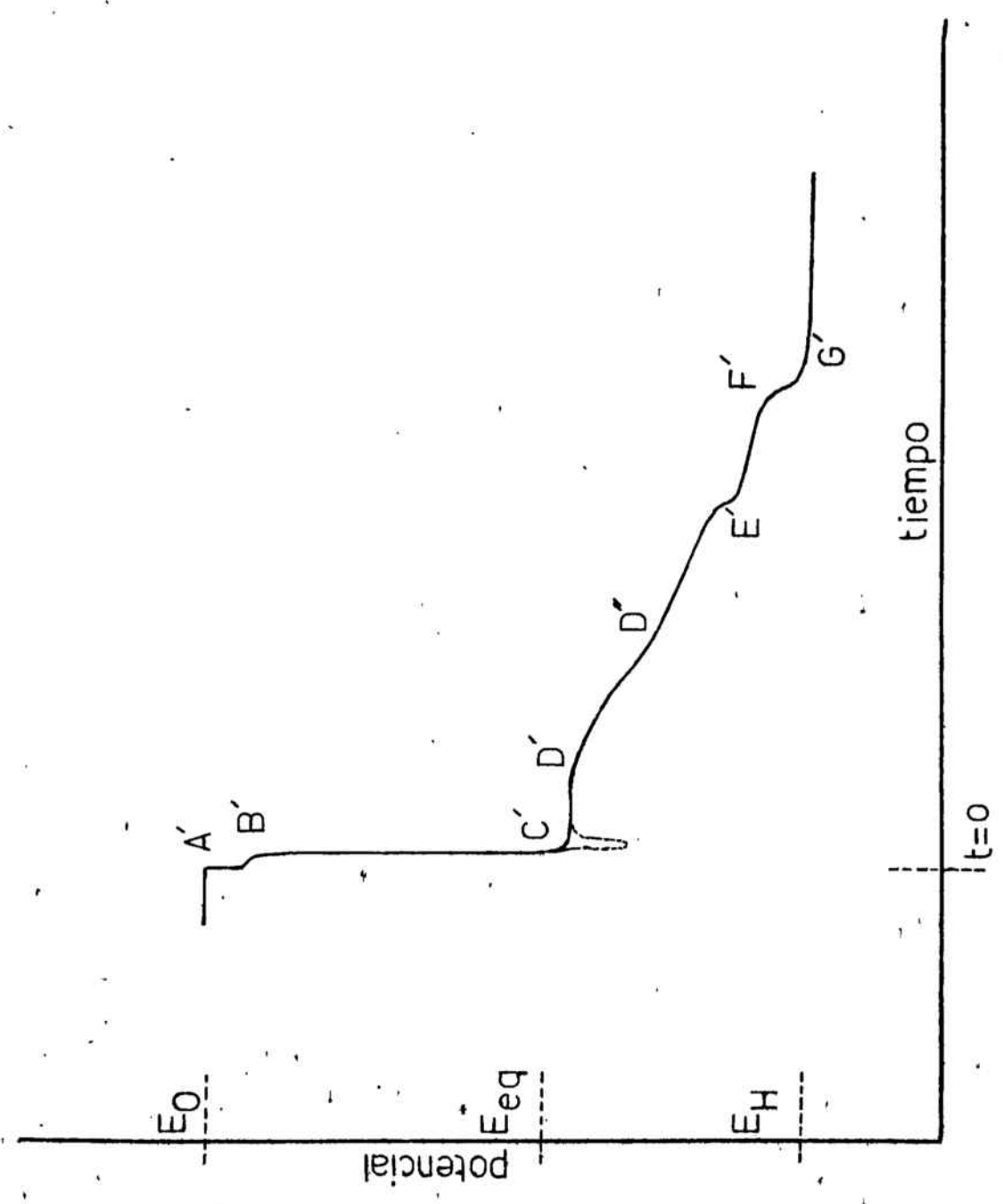


Fig. 1.8.



Los valores encontrados para el rendimiento de carga en disoluciones sin agitación se han reseñado en la tabla 3.2.

Tabla 3.2.

Concentracion	Q_H / Q_0	
0,1 N.	1,00	10%
0,75 N.	0,70	10%
1,0 N	0,50	15%
4,5 N.	0,35	15%

Cuando la disolución electrolítica se somete a una agitación local de 2 c.c./s., el valor tomado por el rendimiento de carga para la disolución 0,1 N en hidróxido potásico, es prácticamente igual al encontrado para cuando no hay agitación. Posteriormente, a medida que aumentamos la concentración de álcali su valor se acerca mas rápidamente a cero.

Se ha aceptado anteriormente, que todo el óxido formado sobre la superficie electródica es reducible y que existe una proporción directa entre la concentración de KOH y la pérdida de carga causada por el fenómeno de disolución, aunque como es lógico puedan darse otras relaciones que no sean simplemente la lineal.

De hecho, los resultados experimentales hacen suponer que no existe esta linealidad entre el inverso del rendimiento de carga y la concentración de KOH.

Es interesante señalar, que con el fin de poder evaluar si todo el óxido presente sobre la superficie del electrodo es reducible, se ha producido la oxidación anódica del electrodo de un

modo cíclico, según la siguiente metodología experimental:

- 1. Pretratamiento inicial del electrodo antes de comenzar la experiencia.
- 2. Se efectúa el primer semiciclo anódico. (El electrodo alcanza el potencial de desprendimiento de oxígeno).
- 3. Se efectúa el primer semiciclo catódico. (El electrodo alcanza el potencial de desprendimiento de hidrógeno).
- 4. Reducción del electrodo durante cinco minutos a la intensidad a que se lleva a cabo la determinación.
- 5. Se efectúa el segundo semiciclo anódico.
- 6. Se efectúa el segundo semiciclo catódico.

Los resultados obtenidos para el primer semiciclo y para el segundo, con respecto a los tiempos de transición y rendimientos de corriente, no presentan discrepancias dignas de mención.

Tabla 3.3

I/mA.	t_C /s.	t_D /s.	t_E /s.	t_F /s.	t_G /s.	t_C /s.	t_d /s.	t_e /s.	t_f /s.	t_g /s.
0,05	117	696	810	4014	4464	-	-	-	-	-
0,12	42	129	168	882	1011	30	66	84	390	954
0,15	34,2	98,4	129	600	696	12	42	60	321	624
0,20	21	49,8	66	172	219	6	31,2	38	132	186
0,20	24	51	73	165	214	7,5	37,5	45	133	186
0,25	26	57	81	330	376	6	31	42	285	405
0,28	12	28,2	46	176	216	3	20,4	28,6	165	275
0,35	21	48	66	171	221	6	26	33,3	153	207
0,50	15	30	43	90	123	3,5	22,8	30	90	120
0,60	10	19,8	32	60	83	2,4	16,2	20,4	53	76
0,70	8	14,8	26	41	60	2,4	13,5	16,8	43	59
0,80	8,1	15,6	26	50	63	2,4	13,8	17,1	44	58
0,85	6,6	12,6	20	31	45	2,1	9,9	12,3	29	43
0,90	7,5	13,2	20	40	53	2,7	12	14,1	35	49
1,00	7,2	13,5	24	42	58	2,5	13	17,4	45	61
1,12	8,4	13,5	21	-	48	2	9,8	12,9	34	43
1,50	4,5	9,6	14	-	33	1,6	7	8,8	20	28
2,00	3,2	6	10	17	24	1,3	5,8	7,6	17	25
2,00	2,4	5	7,2	-	15,6	0,9	4,8	6	12	15,6
2,50	2,4	4,6	5,7	-	13	0,9	3,6	4,6	8,8	12
2,82	1,1	3,1	2,7	-	6,6	0,8	-	3	-	7,2
3,16	0,9	-	2,2	-	4,7	0,6	1,6	2,2	4,4	5,2
3,55	0,6	-	2	-	3	0,4	1	1,4	3	3,8

Tiempos correspondientes al primer ciclo anódico y primer ciclo catódico sin agitación.

Concentración de KOH = 0,1 N.

Tabla: 3.4

I/mA.	Ln I	$1/t_D - t_C$	$\text{Ln}(t_E - t_D)$	$\text{Ln}(t_F - t_E)$	$\text{Ln}(t_G - t_F)$
0,05	-2,9957	0,0017	4,7362	8,0722	6,1092
0,12	-2,1203	0,0115	3,6636	6,5709	4,8598
0,15	-1,8971	0,0156	3,4210	6,1549	4,5643
0,20	-1,6094	0,0347	2,7850	4,6597	3,8586
0,20	-1,6094	0,0370	3,0727	4,5261	3,9020
0,25	-1,3863	0,0323	3,1781	5,5175	3,8286
0,28	-1,2730	0,0617	2,8564	4,8675	3,6889
0,35	-1,0498	0,0370	2,8904	4,6540	3,9120
0,50	-0,6932	0,0667	2,5802	3,8459	3,4965
0,60	-0,5108	0,1020	2,5337	3,3178	3,1355
0,70	-0,3567	0,1470	2,4159	2,6741	2,9704
0,80	-0,2231	0,1333	2,3418	3,1781	2,5878
0,85	-0,1625	0,1667	1,9741	2,4159	2,0794
0,90	-0,1054	0,1724	1,9741	2,9549	2,6027
1,00	0,0000	0,1587	2,3514	2,8904	2,7850
1,12	0,1133	0,1961	1,9879	-	-
1,50	0,4055	0,1961	1,4816	-	-
2,00	0,6932	0,3571	1,2528	2,0149	1,9459

Tiempos de proceso correspondientes al primer semiciclo anódico.

Concentración de KOH = 0,1 N.

Sin agitación.

Tabla 3.5.

I/mA.	ln I	$\ln(t_d - t_c)$	$\ln(t_e - t_d)$	$\ln(t_f - t_e)$	$\ln(t_g - t_f)$
0,12	-2,1203	3,5835	2,8904	5,7236	6,3351
0,15	-1,8971	3,4012	2,8904	5,5645	6,1549
0,20	-1,6094	3,2268	-	4,6131	-
0,20	-1,6094	3,4012	-	4,5591	-
0,25	-1,3863	3,2189	2,3979	5,4931	5,5175
0,28	-1,2730	2,8565	2,1041	4,9141	4,8675
0,35	-1,0498	2,9957	1,9879	4,7875	4,6540
0,50	-0,6932	2,9601	1,9741	4,0943	3,8459
0,60	-0,5108	2,6247	1,4351	3,4965	3,3178
0,70	-0,3567	2,4069	1,1939	3,2504	2,6741
0,80	-0,2231	2,4336	1,1939	3,3069	3,1781
0,85	-0,1625	2,0541	0,8755	2,8034	2,4159
0,90	-0,1054	2,2300	0,7419	3,0587	2,9549
1,00	0,0000	2,3702	1,4351	3,3178	2,8704
1,12	0,1133	2,0541	0,7419	3,0301	-
1,50	0,4055	1,6864	0,5878	2,4510	-
2,00	0,6932	1,5041	0,5878	2,2407	2,0149
2,00	0,6932	1,3610	0,1823	1,7918	-
2,50	0,9163	0,9933	0,0000	1,4351	-
3,16	1,1506	1,0000	-0,5108	0,7825	-

Tiempos de proceso correspondientes al primer semiciclo catódico.

Concentración de KOH = 0,1 N.

Sin agitación

Tabla 3.6

I/mA.	$t_C/s.$	$t_D/s.$	$t_E/s.$	$t_F/s.$	$t_G/s.$	$t_C/s.$	$t_d/s.$	$t_e/s.$	$t_f/s.$	$t_g/s.$
0,12	33	90	135	978	1125	39	72	90	528	1566
0,20	17,4	32,4	48	115,2	165	4,8	27	32,4	105,6	158
0,20	18	36	52,5	126	173	6	31,5	37,5	108	168
0,25	21	42	58	222	276	12	36	48	210	495
0,28	10,2	26,4	36	151,6	183	2,4	15,6	25,1	125	185
0,35	18	31,5	49,5	129	177	7,5	30	35,8	130,5	180
0,50	14,4	25,2	38,4	79,2	108	3,6	21,6	27	81	109
0,60	9,6	20,4	26,4	59,4	79,4	2,4	14,4	18	48,6	68
0,70	7,5	15,6	21,3	47,1	67,1	2,4	11,1	14,4	36	51
0,80	7,5	15,6	20,4	42	54	2,4	12	15	38,4	52
0,85	6	11,7	15,2	28,2	42	2	9	11,6	26,4	42
0,90	6,9	13,8	17,1	34,2	45,3	2	10	11,7	30	45
1,00	7,2	14,4	19,5	37,2	50,7	1,8	11,4	14,4	28,4	53
1,12	2,5	5	6,7	-	15	1,6	7,4	9,4	29,4	43
1,50	4,5	8,6	11,7	-	28,8	1,4	6,6	8	18,7	28
2,00	3,6	6	8,4	15,6	22,3	1,5	5,4	7,8	15,8	24,6
2,00	2,3	4,2	6,2	-	13,6	0,9	3,3	4,5	9	13,2
2,50	2	3,9	5,2	9	11,6	0,9	3,4	4	8	10,6
2,82	1	-	2,6	-	6	0,6	-	2,6	-	5,8
3,16	0,8	-	2,1	-	4,3	0,6	1,5	2,1	3,9	5
3,55	0,4	-	1	-	3	0,6	1	1,5	3	3,8

Tiempos correspondientes al segundo semiciclo anódico y catódico.

Concentración de KOH = 0,1 N.

Sin agitación.

Tabla 3.7.

I/ mA.	ln I	$1/t_D - t_C$	$\ln(t_E - t_D)$	$\ln(t_F - t_E)$	$\ln(t_G - t_F)$
0,12	-2,1203	0,0175	3,8067	6,7370	4,9904
0,20	-1,6094	0,0667	2,7473	4,2076	3,8243
0,20	-1,6094	0,0556	2,8034	6,5999	3,8395
0,25	-1,3863	0,0476	2,7600	5,0999	4,0000
0,28	-1,2730	0,0633	2,2618	4,7501	3,9889
0,35	-1,0498	0,0741	2,8904	4,3880	3,8712
0,50	-0,6932	0,0926	2,5802	3,7087	3,3604
0,60	-0,5108	0,0926	1,7918	3,4965	2,9957
0,70	-0,3567	0,1234	1,7405	3,2504	2,9957
0,80	-0,2231	0,1234	1,5686	3,0727	2,4849
0,85	-0,1625	0,1754	1,2527	2,5649	2,6247
0,90	-0,1054	0,1449	1,1939	2,8391	2,4069
1,00	0,0000	0,1389	1,6292	2,8736	2,6027
1,12	0,1133	0,2272	0,5306	-	-
1,50	0,4055	0,2439	1,1314	-	-
2,00	0,6932	0,4167	0,8755	1,9741	1,8871
2,00	0,6932	0,3448	0,6932	-	-
2,50	0,9163	0,5263	0,2624	1,3350	0,9555

Tiempos de proceso correspondientes al segundo semiciclo anódico.

Concentración de KOH = 0,1 N.

† Sin agitación.

Tabla 3.8.

I/mA .	$\ln I$	$\ln(t_d - t_o)$	$\ln(t_e - t_d)$	$\ln(t_f - t_e)$	$\ln(t_g - t_f)$
0,12	-2,1203	3,4965	2,8904	6,0822	-
0,25	-1,3863	3,1781	2,4849	5,0876	5,6525
0,28	-1,2730	2,5802	2,2513	4,6052	4,0943
0,35	-1,0498	3,1135	1,7579	4,5507	3,9020
0,50	-0,6932	2,8904	1,6864	3,9890	3,3178
0,60	-0,5108	2,4849	1,2809	3,4210	2,9549
0,70	-0,3567	2,1633	1,1939	3,0727	2,7279
0,80	-0,2231	2,2618	1,0986	3,1527	2,6027
0,85	-0,1625	1,9459	0,9555	2,6946	2,7213
0,90	-0,1054	2,0794	0,5306	2,9069	2,6878
1,00	0,0000	2,2618	1,0986	3,1781	2,6462
1,12	0,1133	1,7579	0,6932	2,9957	2,6247
1,50	0,4055	1,6487	0,3365	2,3702	2,1861
2,00	0,6932	1,3610	-	2,1972	2,0541
2,00	0,6932	-	0,1823	1,5041	1,4351
2,50	0,9163	0,9163	-0,5108	1,3863	0,9555
3,16	1,1506	-	-0,5108	0,5878	0,0950
3,55	1,2669	-	-0,6932	0,4055	-

Tiempos de proceso correspondientes al segundo semiciclo catódico.

Concentración de KOH = 0,1 N.

Sin agitación.

i/mA .

Fig. 4.0.

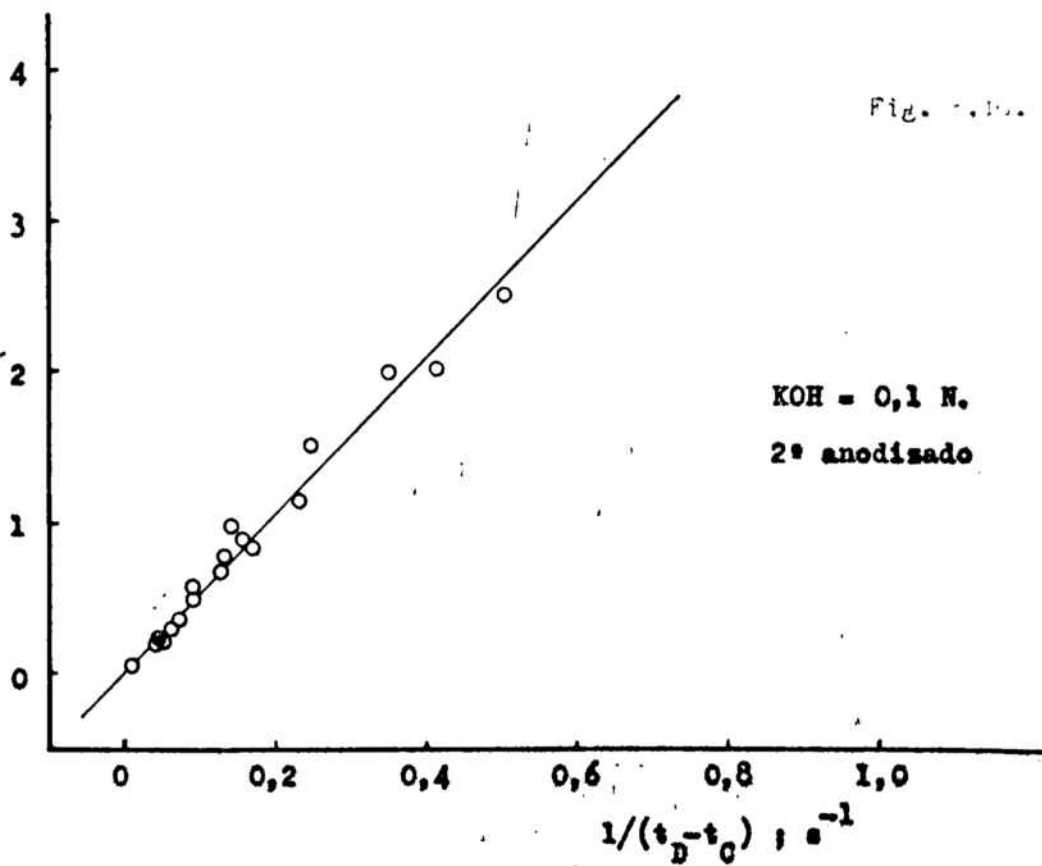
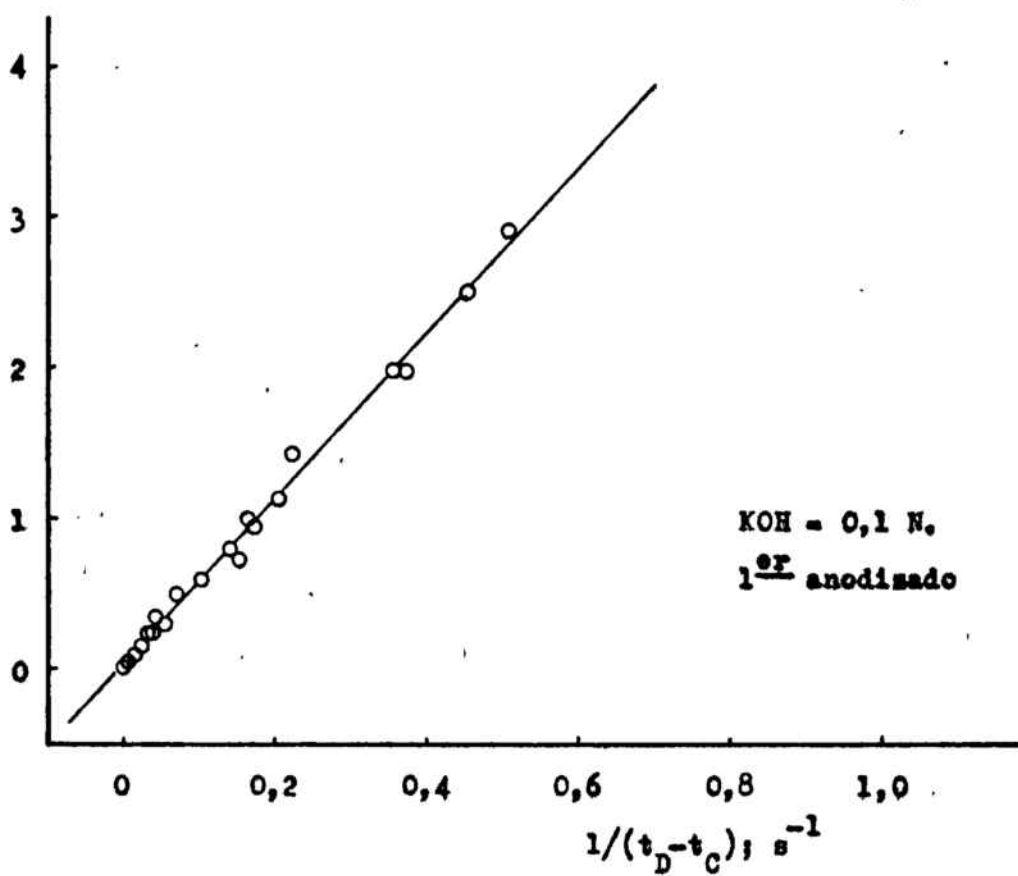
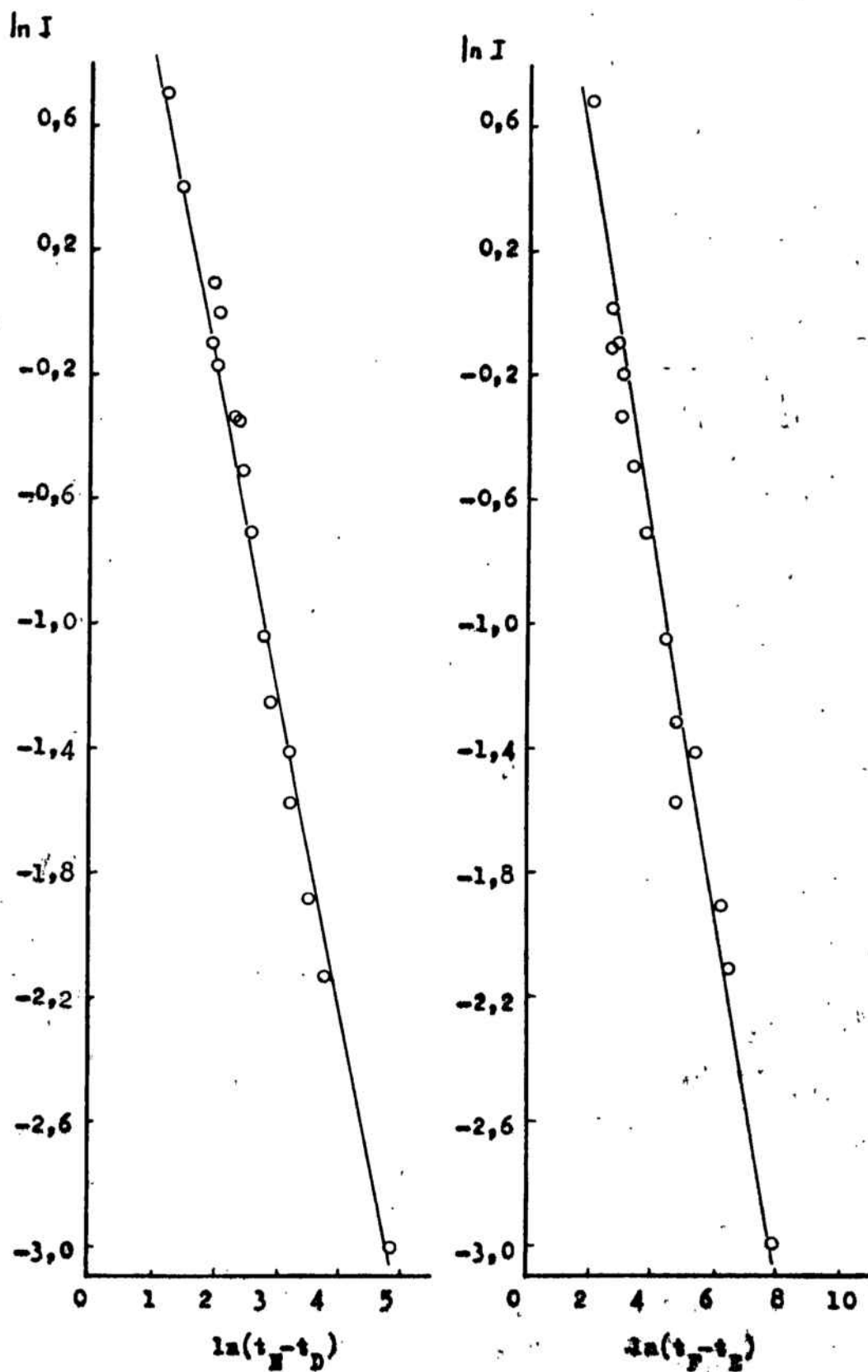


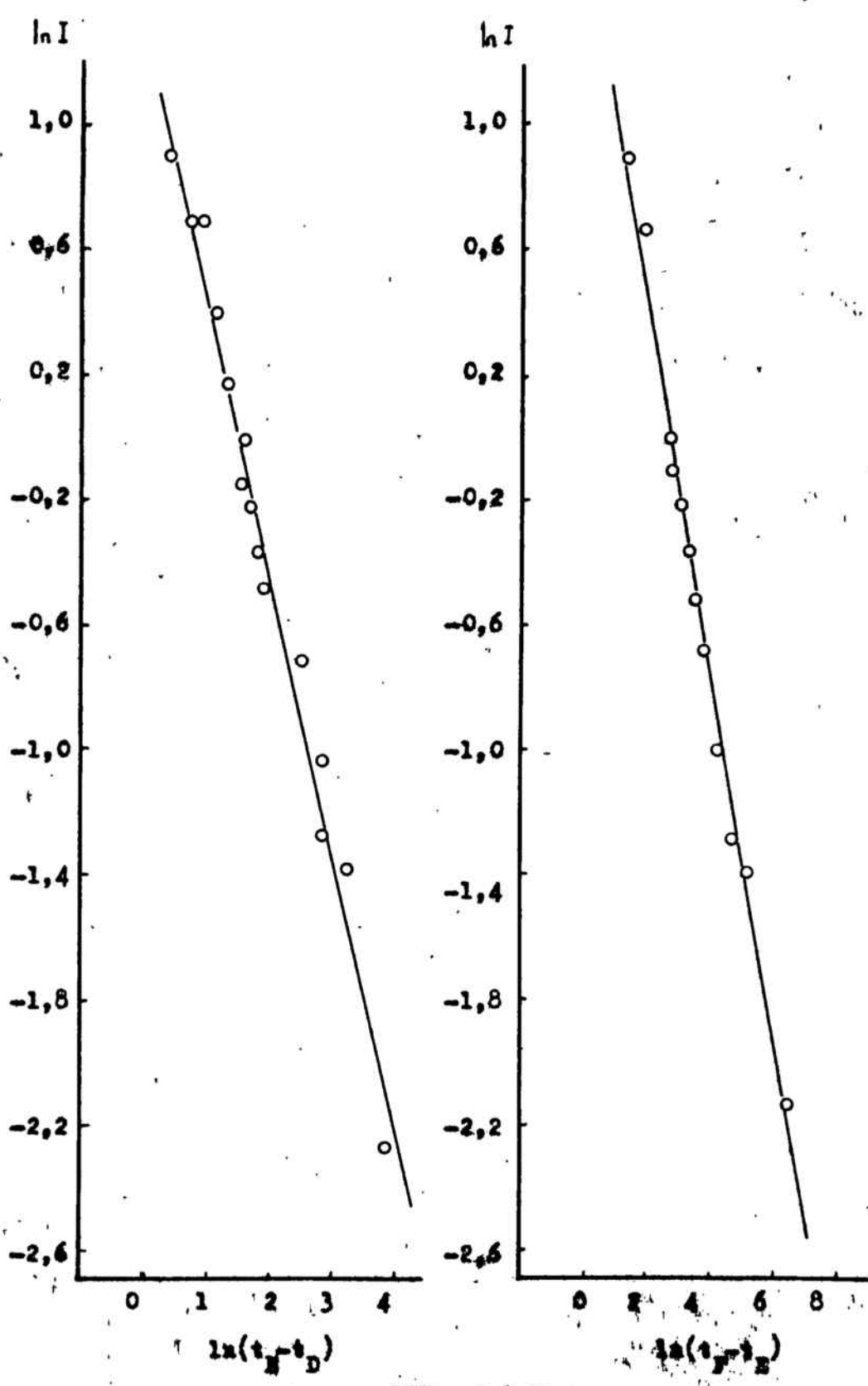
Fig. 4.1.

Fig. 1.



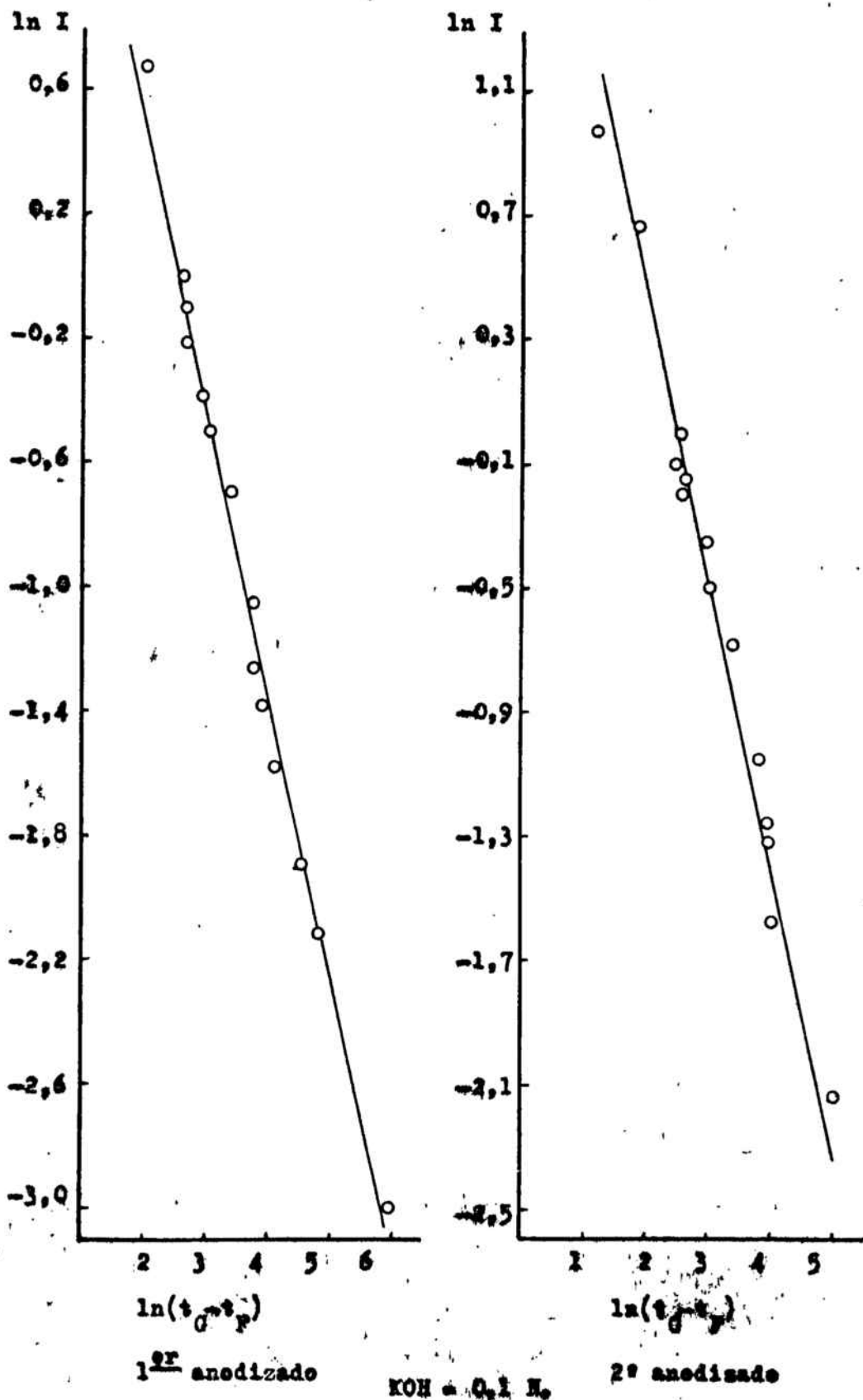
KOH = 0,1 N.
 10^x gnedinade

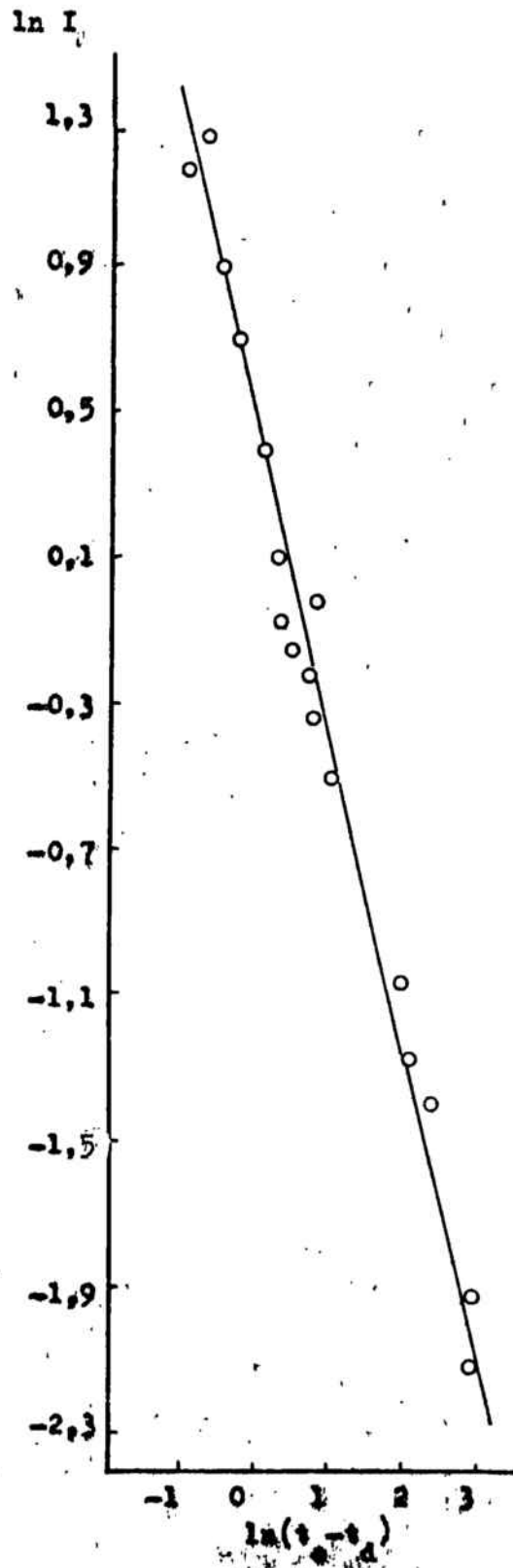
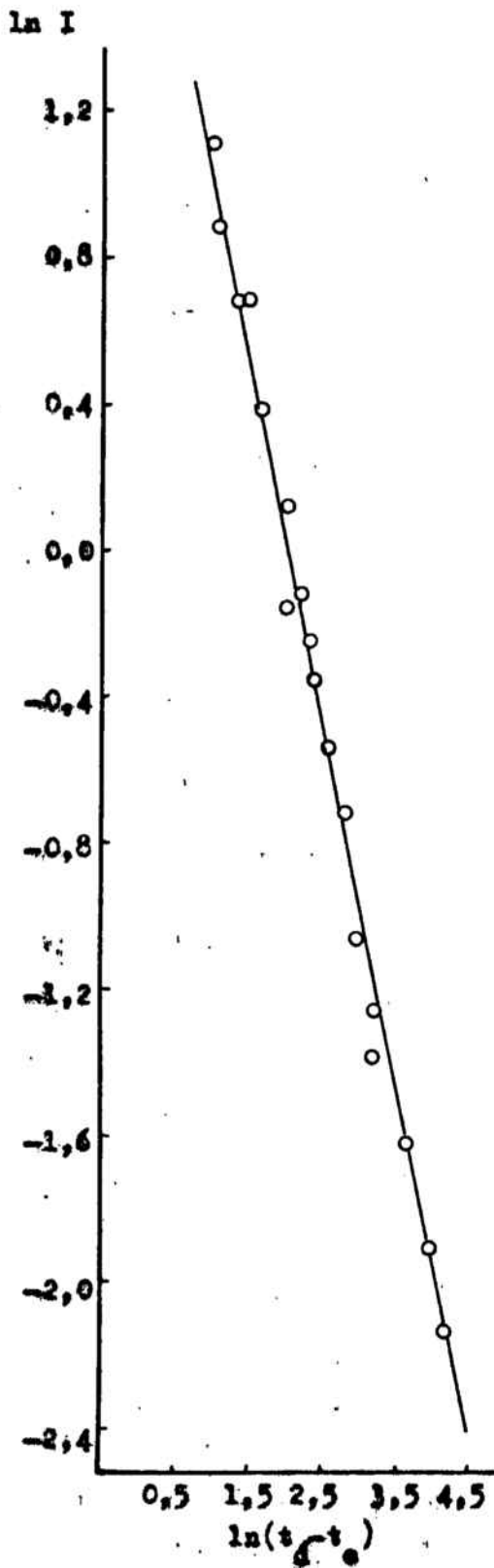
Fig. 111.



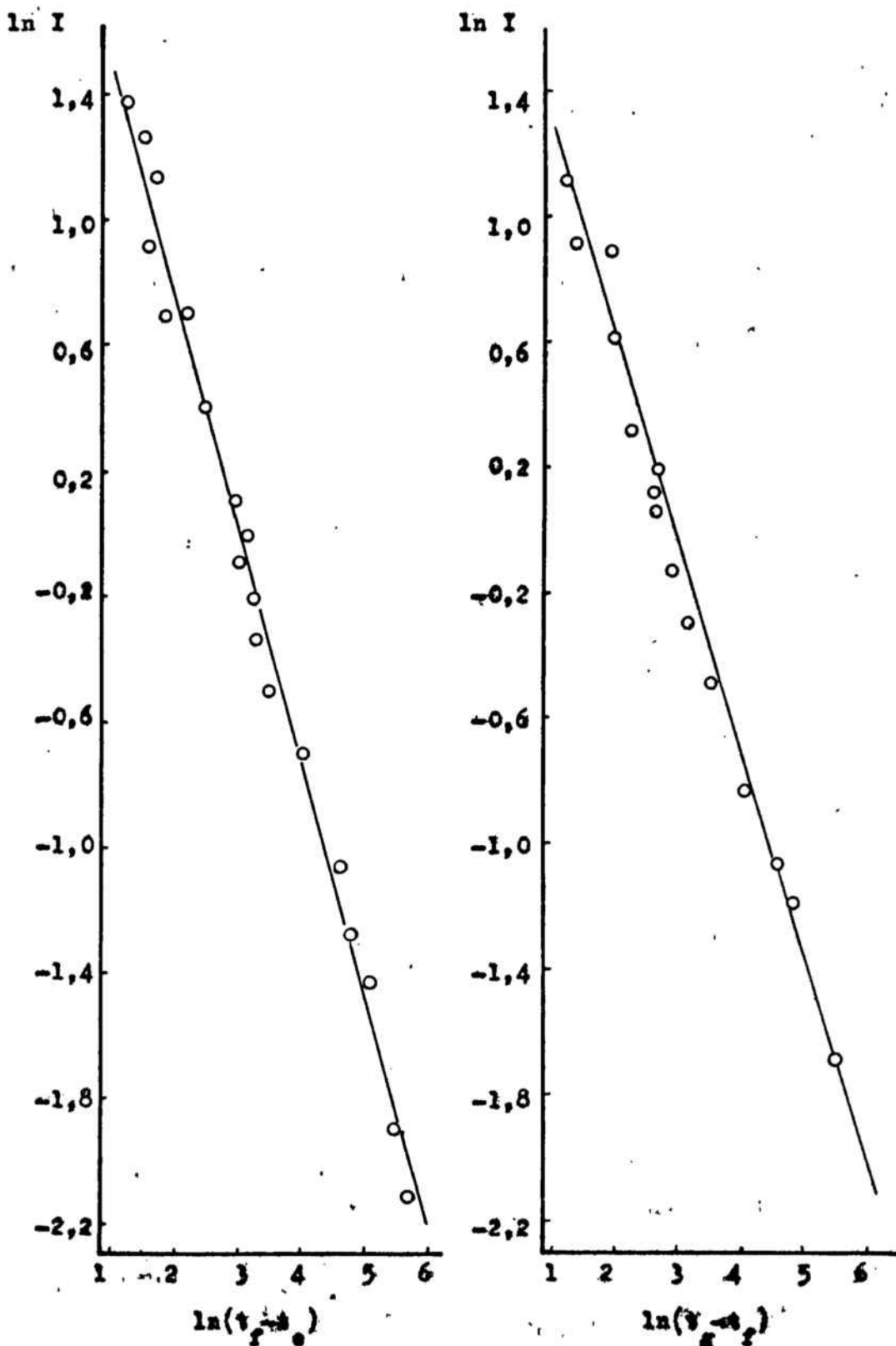
KOH = 0,1 M.
2 anodizado.

FIG. 4.14.





KOH = 0,1 N.
 1^{er} anodizado.



KOH = 0,1 N.

1^{er} anodizado

Fig. 4.16.

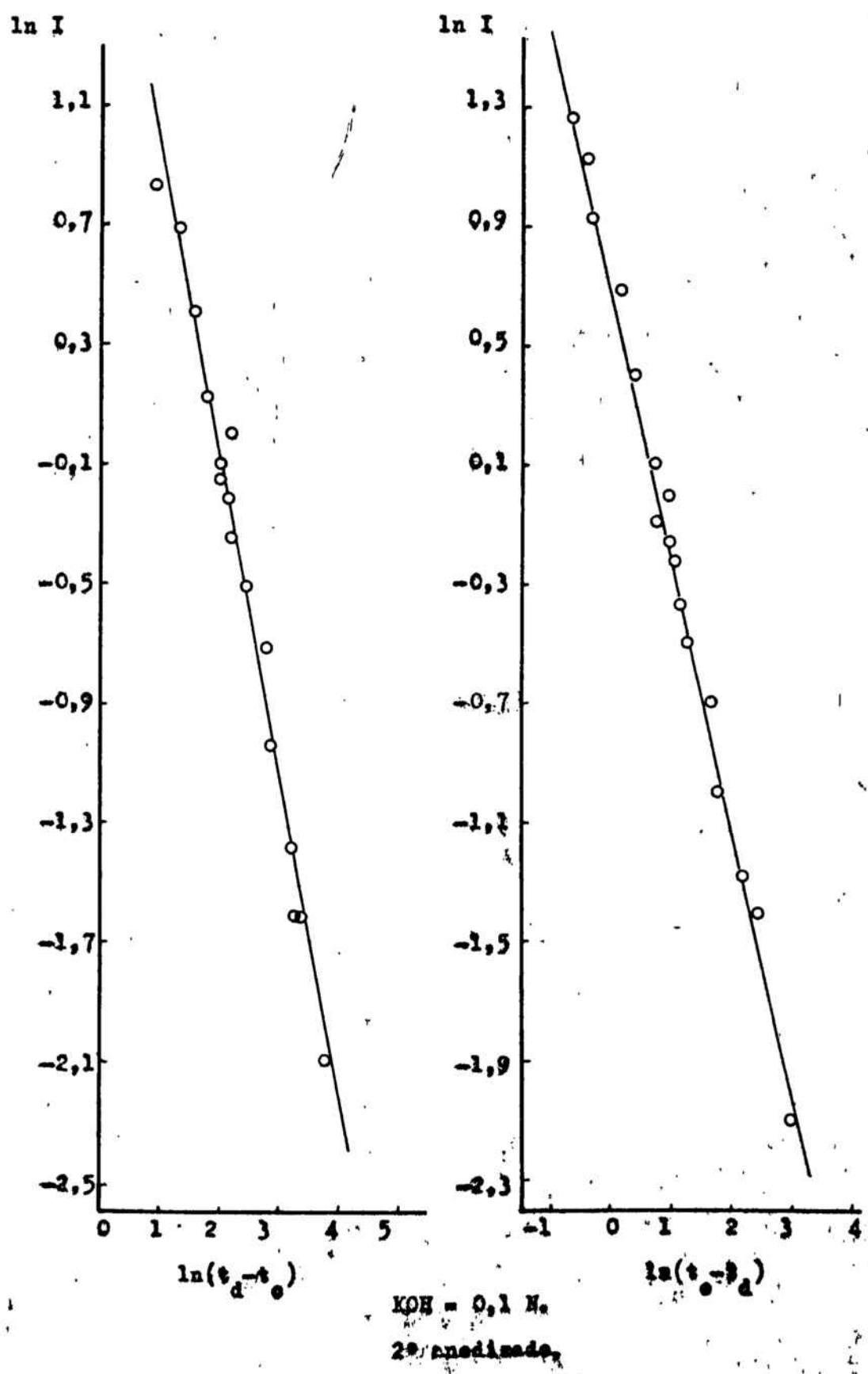


Fig. 17.

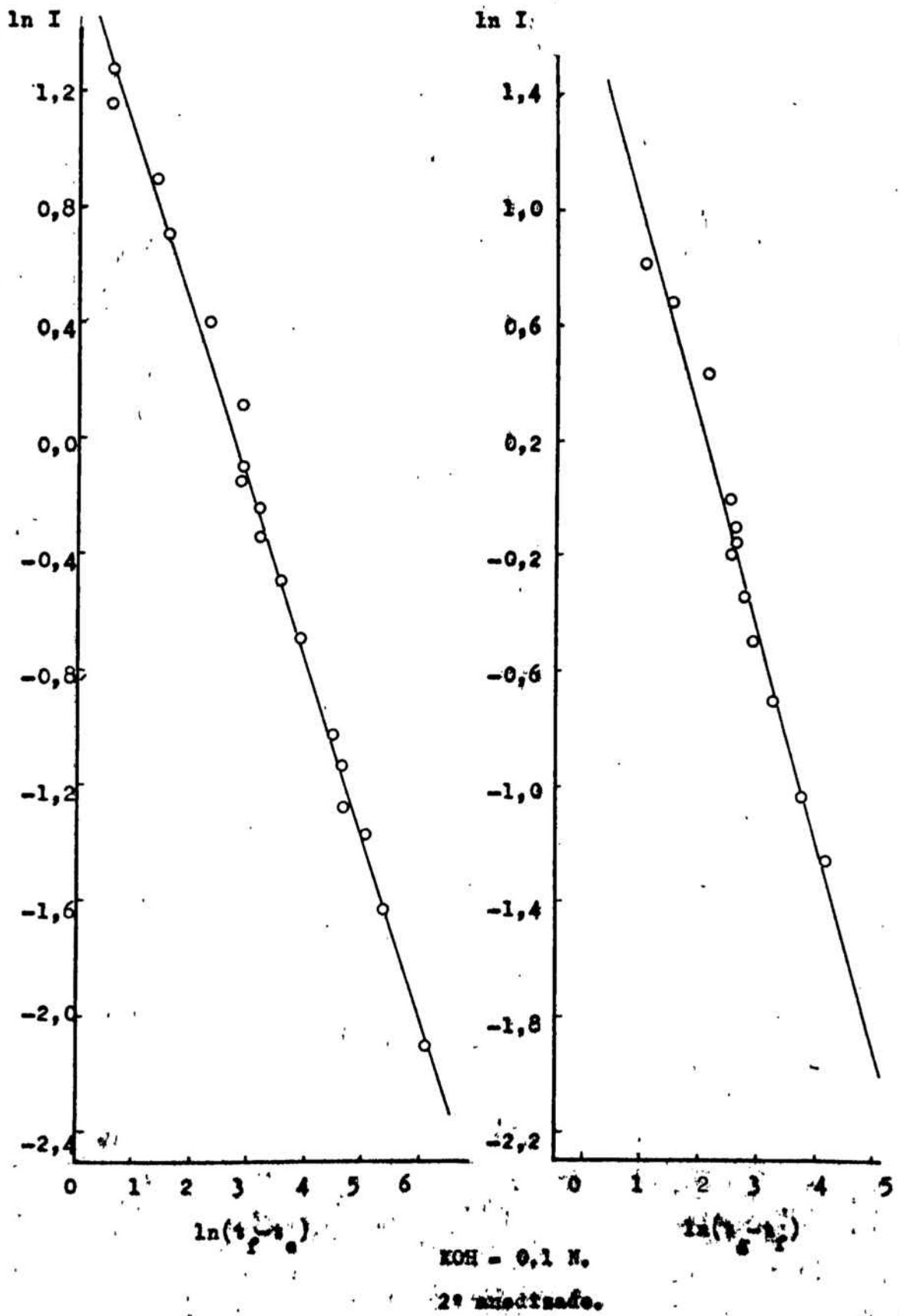


Tabla 3.9.

I/mA.	$t_C/s.$	$t_D/s.$	$t_F/s.$	$t_F/s.$	$t_G/s.$	$t_C/s.$	$t_d/s.$	$t_e/s.$	$t_f/s.$	$t_g/s.$
1,25	6	12	39	726	753	3	-	15	84	117
1,50	6	12	24	870	888	3,6	-	13	-	210
1,50	6	10	34	873	890	4,8	-	12,1	48	133
1,75	3	6	21	354	366	3	-	13,5	-	61,5
2,25	5,4	8,3	20,4	205	211	1,5	5,4	9	24,6	44
2,75	4,2	6,4	13,8	134	137	0,9	4,2	7,2	18	37,8
3,00	4,2	6,2	15,6	83,7	86,1	1,5	6	8,7	19,2	34,5
3,50	3,9	5,7	12	45,3	46,8	1,5	5,7	8,1	17,7	29,7
3,75	2,4	3,9	8,4	40	41,6	0,6	3,3	7,8	-	19,8
4,00	3,6	5,1	9,9	39,9	42	1,5	4,8	6,9	13,3	26,1
5,00	0,9	2,1	4,8	21	22,2	1,2	4,1	6,3	11,4	22,4
6,00	1,4	2,0	2,8	10,1	10,6	0,6	1,7	3,0	5,2	7,6
7,00	0,9	1,6	2,2	8,1	8,6	0,6	1,6	2,9	4,9	6,9

Tiempos de proceso correspondientes al primer semiciclo anódico y primer semiciclo catódico.

Concentración de KOH = 0,75 N.

Sin agitación.

Tabla 3.10

I/mA.	ln I	$1/t_D - t_C$	$\ln(t_E - t_D)$	$\ln(t_F - t_E)$	$\ln(t_G - t_F)$
1,25	0,2231	0,1667	3,2958	6,5453	3,1355
1,50	0,4055	0,1667	2,4849	6,7405	2,8904
1,50	0,4055	0,2500	3,1781	6,7322	2,8332
1,75	0,5596	0,3333	2,7081	5,8081	2,4849
2,25	0,8109	0,3448	2,4932	5,2182	1,7918
2,75	1,0116	0,4545	2,0015	4,7892	1,0986
3,00	1,0986	0,5000	2,2407	4,2210	0,8755
3,50	1,2528	0,5556	1,8405	3,5056	0,4055
3,75	1,3218	0,6667	1,5041	3,4532	0,4700
4,00	1,3863	0,6667	1,5686	3,4012	0,7419
5,00	1,6094	0,8333	0,9933	2,7850	0,1823
6,00	1,7918	1,6667	-0,2231	1,9879	-0,6932
7,00	1,9459	2,0000	-0,5108	1,7750	-

Tiempos correspondientes al primer semiciclo anódico.

Concentración de KOH = 0,75 N.

Sin agitación.

Tabla 4.11.

I/mA.	ln I	$\ln(t_d - t_c)$	$\ln(t_e - t_d)$	$\ln(t_f - t_e)$	$\ln(t_g - t_f)$
1,25	0,2231	-	-	4,2341	3,4965
1,50	0,4055	-	-	-	3,4012
1,50	0,4055	-	-	3,5807	-
2,25	0,8109	1,3610	1,2809	2,7473	2,9653
2,75	1,0116	1,1939	1,0986	2,3795	2,9857
3,00	1,0986	1,5041	0,9933	2,3514	2,7279
3,50	1,2528	1,4351	0,8755	2,2618	2,4849
3,75	1,3218	-	-	1,5041	2,4849
4,00	1,3863	1,1939	0,7419	1,8405	2,5572
5,00	1,6094	1,0647	0,7885	1,6292	2,3979
6,00	1,7918	0,0953	0,2624	0,7885	0,8755
7,00	1,9459	0,0000	0,2624	0,6831	0,6931

Tiempos correspondientes al primer semiciclo catódico.

Concentración de KOH = 0,75 N.

Sin agitación.

Tabla 3.12.

I/ mA.	$t_c/s.$	$t_D/s.$	$t_E/s.$	$t_F/s.$	$t_G/s.$	$t_c/s.$	$t_d/s.$	$t_e/s.$	$t_f/s.$	$t_g/s.$
1,25	6	12	18	864	879	0	12	-	72	115
1,50	3	7	15	1167	1179	-	-	-	-	-
1,75	0	-	6	375	379	4	12	-	48	178
2,25	3	3,8	6	204	206	1,2	9	-	21,3	53
2,75	2,1	3,6	6	127,2	129	0,6	4,2	7,2	18	32
3,00	3	5,1	7,5	137,4	138,6	0,9	4,6	7,5	18	47,1
3,50	3	5,4	6,9	73	79,2	0,9	4,2	7,3	16,2	28,2
3,75	1,8	2,9	4,4	20,8	21,8	0,4	2,8	5	14,2	24,2
4,00	2,4	3,6	5,4	31,5	33	1,2	3,6	5,4	12	23,1
5,00	2,1	4	4,9	22,5	24	0,9	3	4,8	9,6	18,6
6,00	1,2	1,8	2,5	8,7	9,3	0,5	1,8	3,1	5,2	11,2
7,00	1,2	1,6	2,2	8	8,5	0,6	1,4	2,7	4,6	7,2

Tiempos de proceso correspondientes al segundo semiciclo anódico y segundo semiciclo catódico.

Concentración de KOH = 0,75 N.

Sin agitación.

Tabla 3.13.

I/mA.	ln I	$1/t_D - t_C$	$\ln(t_E - t_D)$	$\ln(t_F - t_E)$
1,25	0,2231	0,1667	1,7918	6,7405
1,50	0,4055	0,1667	-	-
1,50	0,4055	0,2500	1,9459	7,0493
1,75	0,5596	0,3333	-	5,9108
2,25	0,8109	0,3448	0,7885	5,2883
2,75	1,0116	0,4545	0,8755	4,7958
3,00	1,0986	0,5000	0,8755	4,8668
3,50	1,2528	0,5556	0,5879	4,2641
3,75	1,3218	0,6667	0,4055	2,7973
4,00	1,3863	0,6667	0,5878	3,2619
5,00	1,6094	0,8333	-0,1054	2,8679
6,00	1,7918	1,6667	-0,3567	1,8245
7,00	1,9459	2,0000	-0,5108	1,7578

Tiempos de proceso correspondientes al segundo semiciclo anódico.

Concentración de KOH = 0,75 N.

Sin agitación.

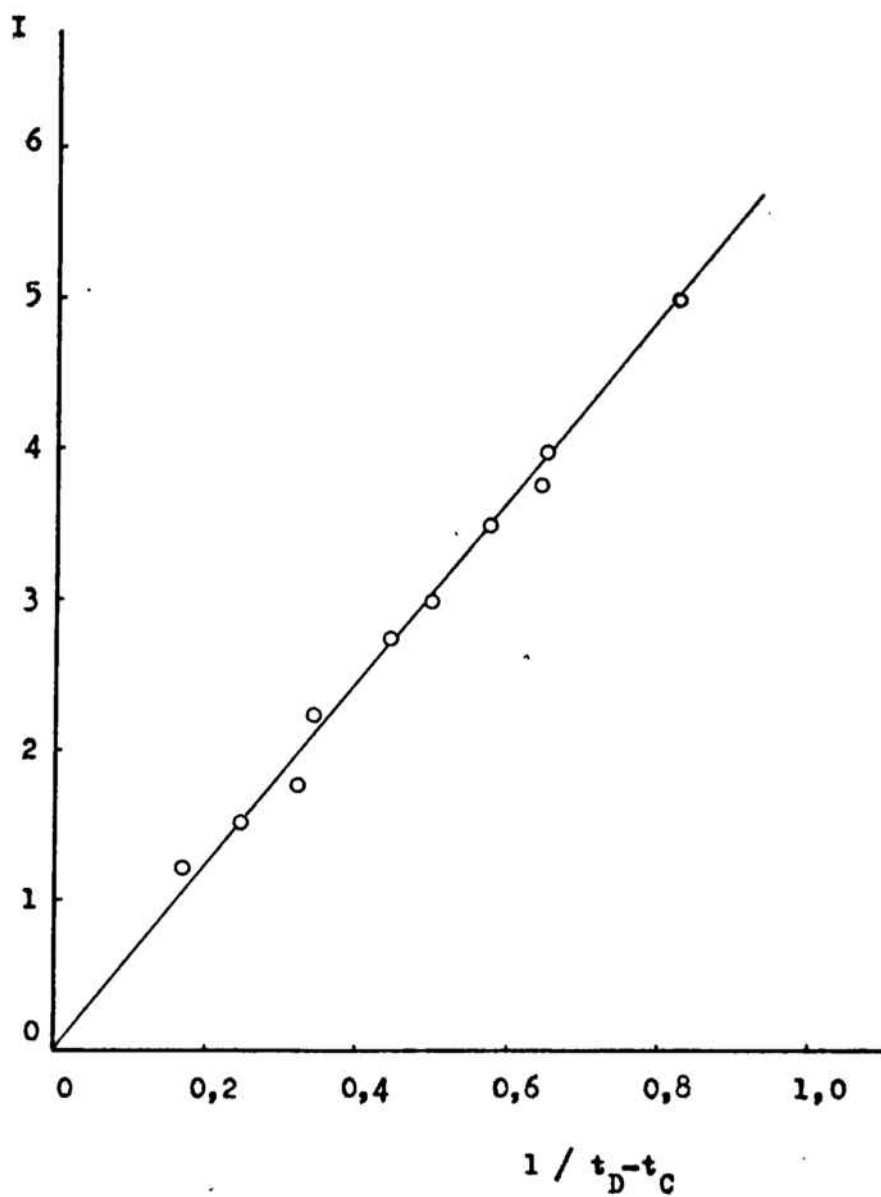
Tabla 3.14.

I/mA.	ln I	$\ln(t_d - t_c)$	$\ln(t_e - t_d)$	$\ln(t_f - t_e)$	$\ln(t_g - t_f)$
1,25	0,2231	-	-	4,0943	3,7612
1,75	0,5596	2,0794	-	-	3,4012
2,25	0,8109	2,0541	-	-	3,4563
2,75	1,0116	1,2809	1,0986	2,3796	2,6391
3,00	1,0986	1,3083	1,0647	3,3514	3,3707
3,50	1,2528	1,1939	1,1314	2,1861	2,4849
3,75	1,3218	0,8755	0,7885	2,2192	2,3026
4,00	1,3863	0,8755	0,5879	1,8871	2,4069
5,00	1,6094	0,7419	0,5879	1,5686	2,1972
6,00	1,7918	0,2624	0,2624	0,7419	1,7918
7,00	1,9459	-0,2231	0,2624	0,6419	0,9555

Tiempos de proceso correspondientes al segundo semiciclo catódico.

Concentración de KOH = 0,75 N.

Sin agitación.

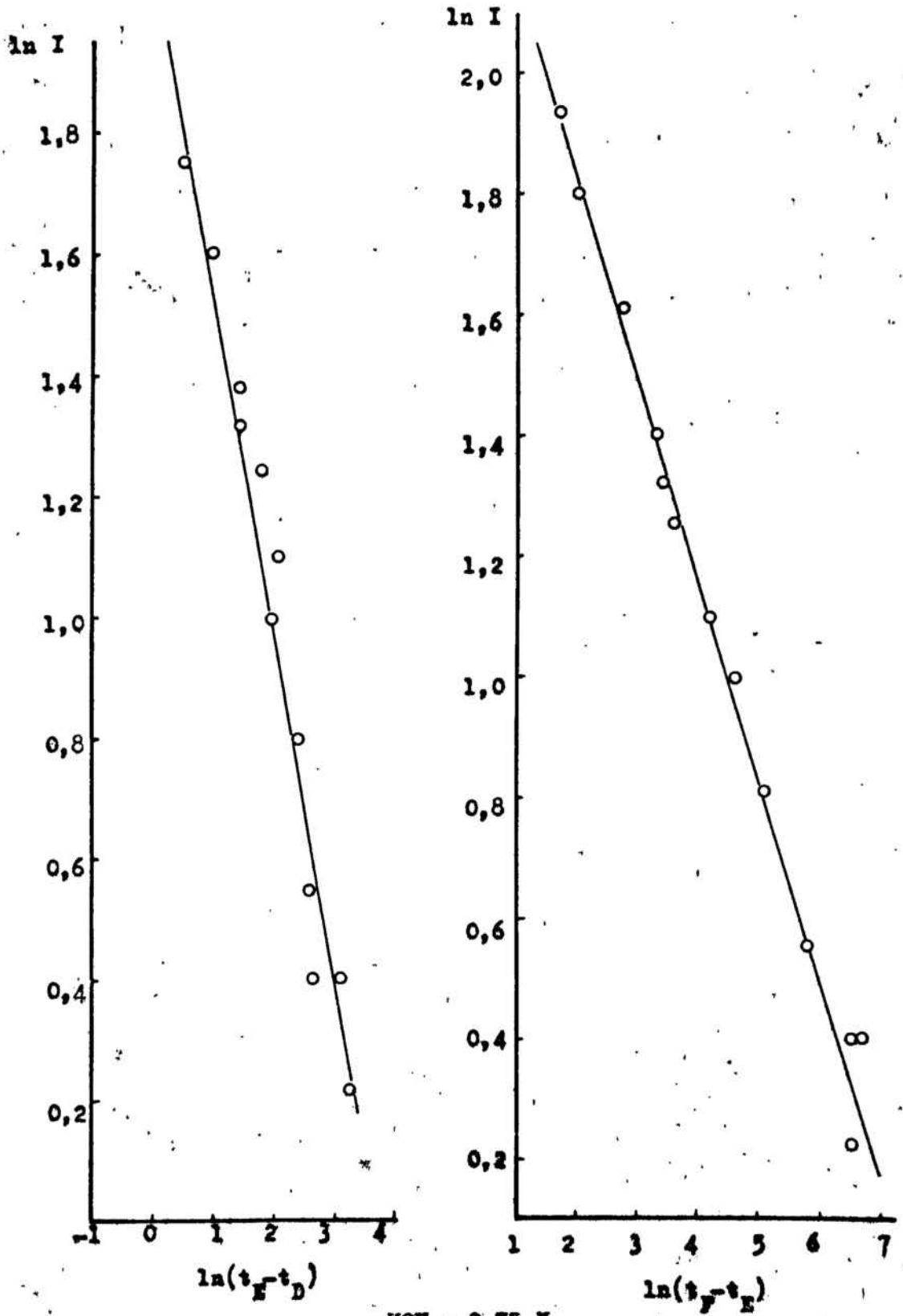


Concentración de KOH = 0,75 N.

Sin velocidad de agitación del electrolito.

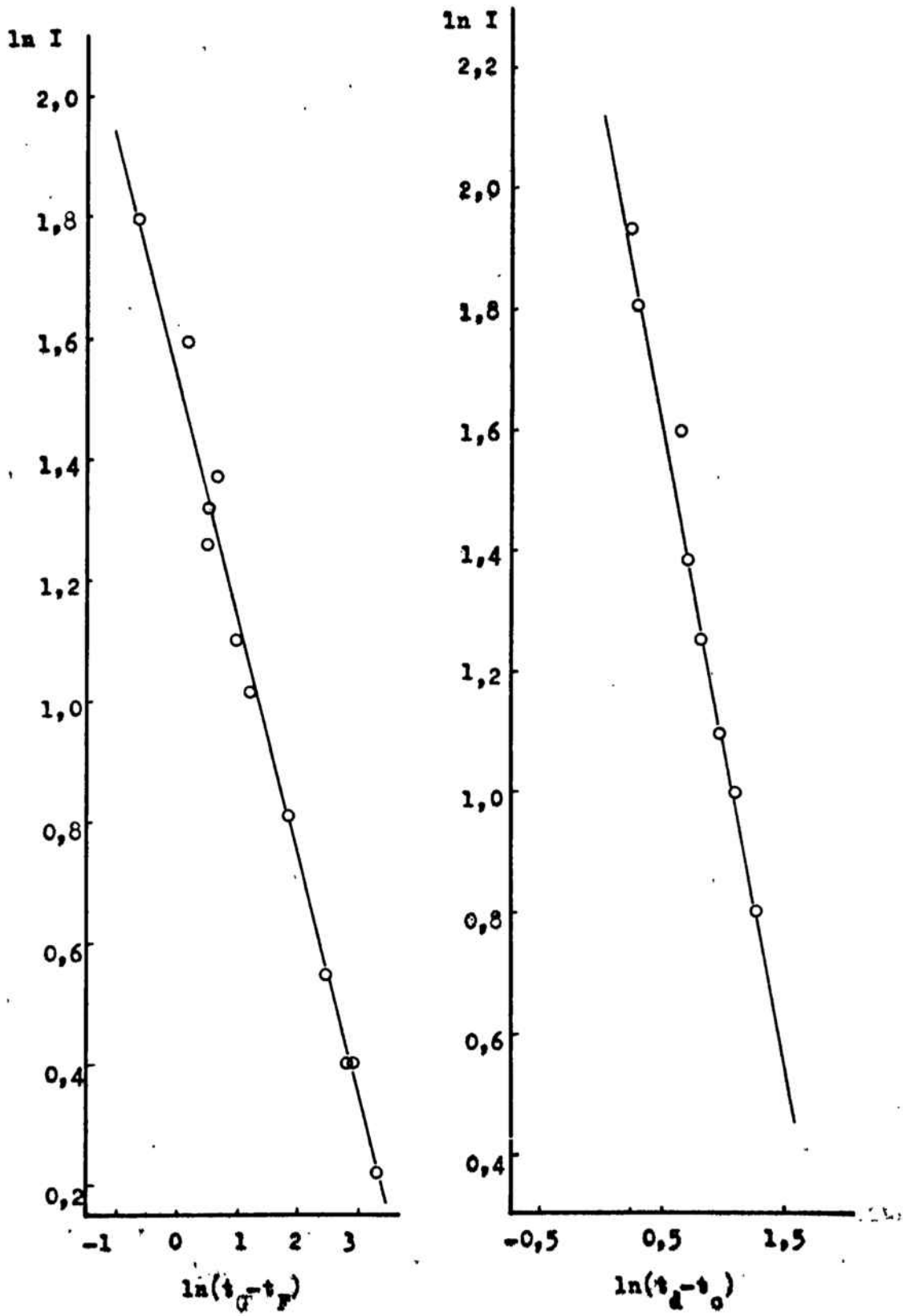
Primer semiciclo anódico.

Fig. 3.19.

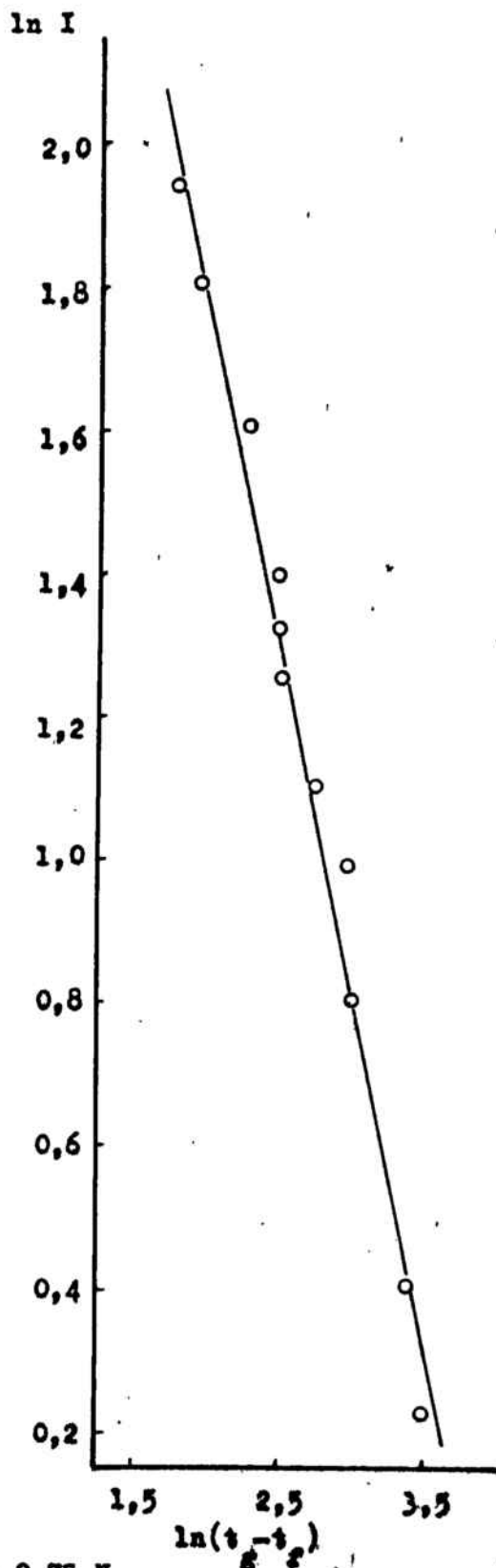
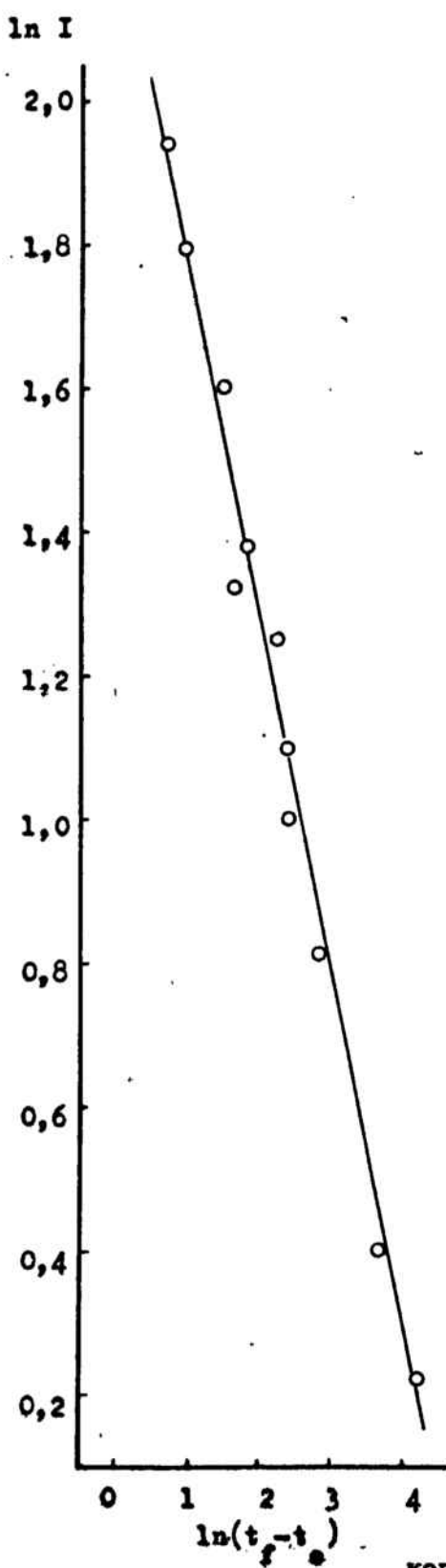


KOH = 0,75 N.
1^{EE} anodizado.

Fig. 3.22.



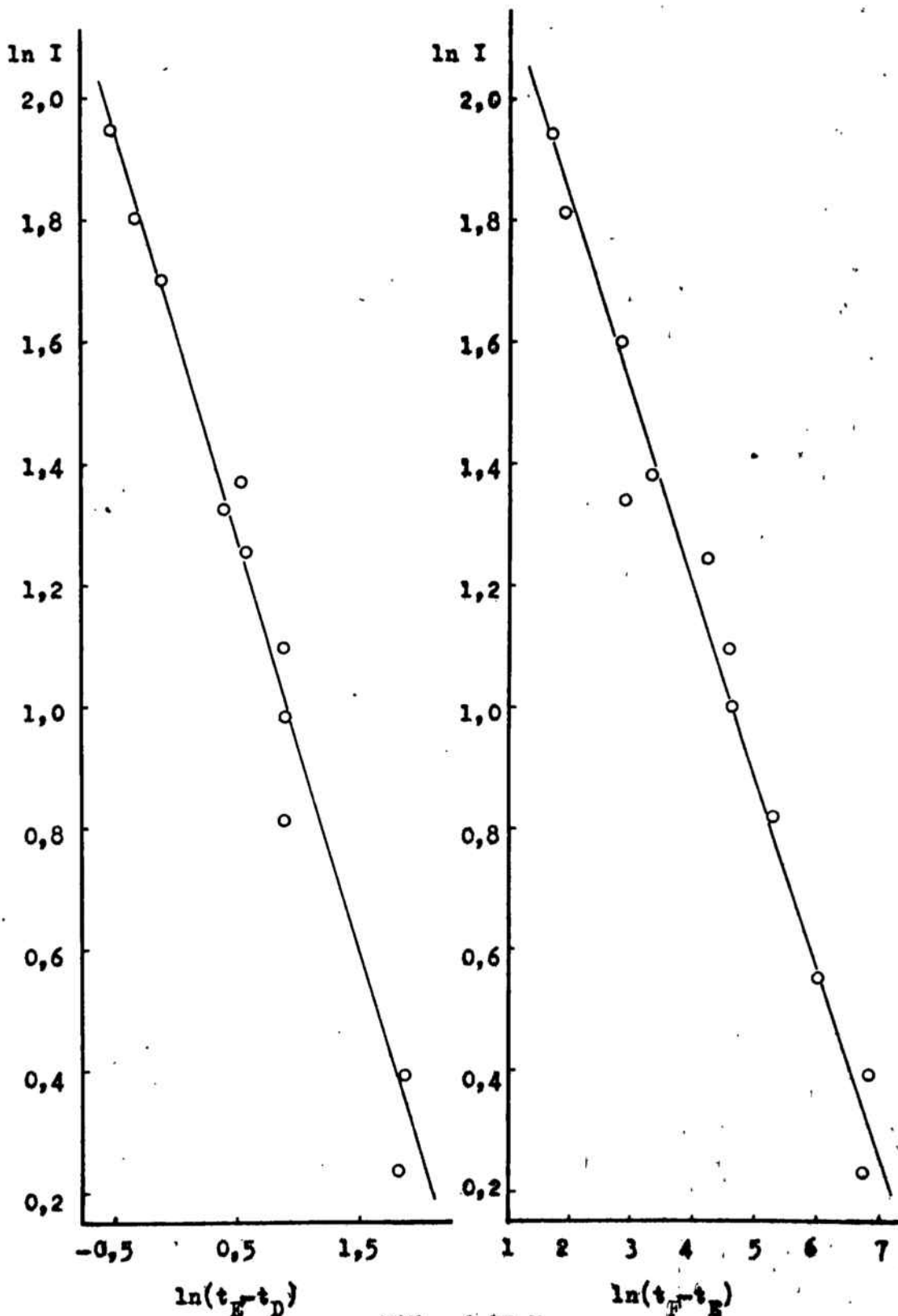
KOH = 0,75 N.
1^{gr} anodizado.



KOH = 0,75 N.
 1^{er} anodisado.

Fig. 5.22.

101



KOH = 0,75 N.
2º anodizado.

Fig. 3.23.

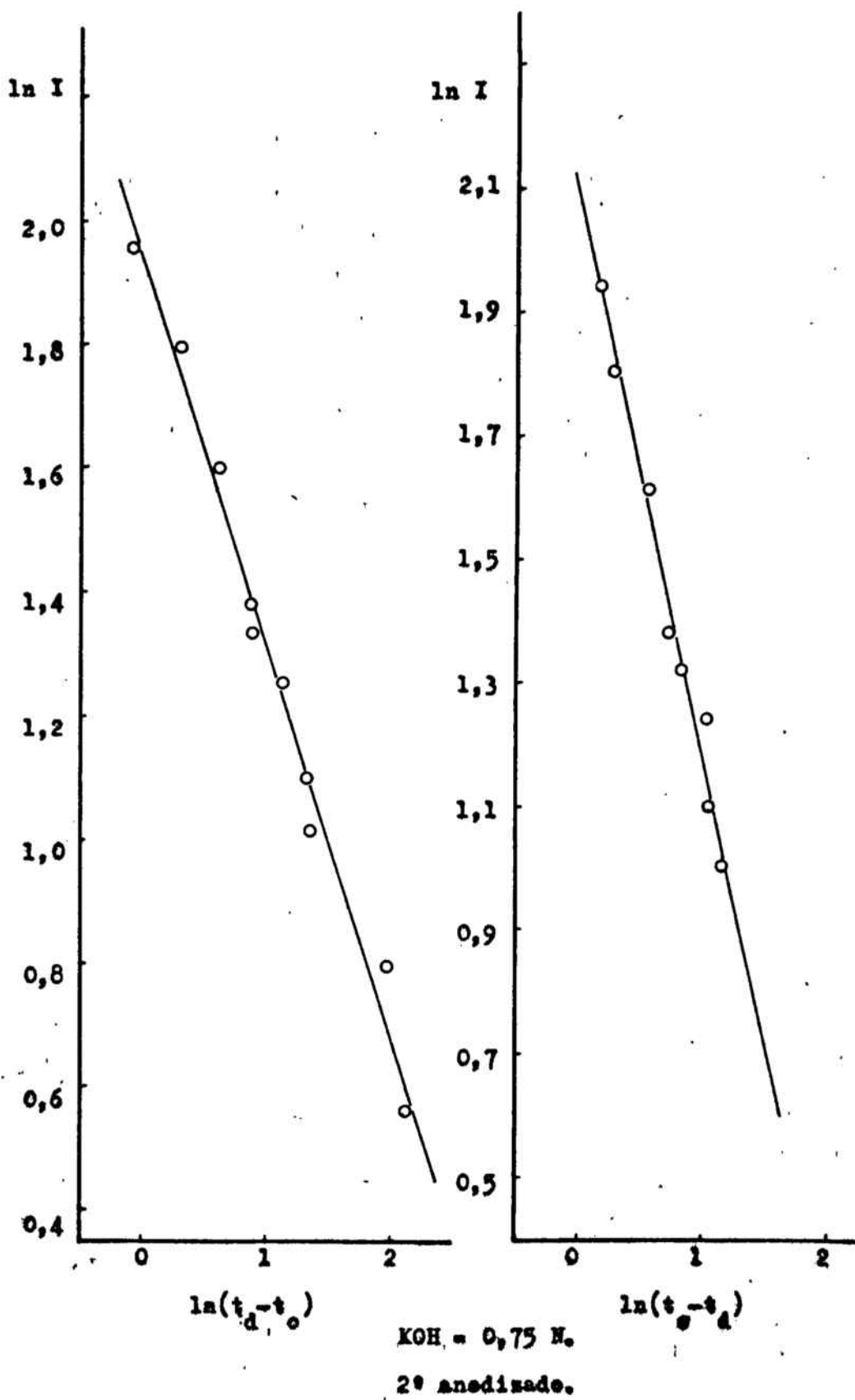
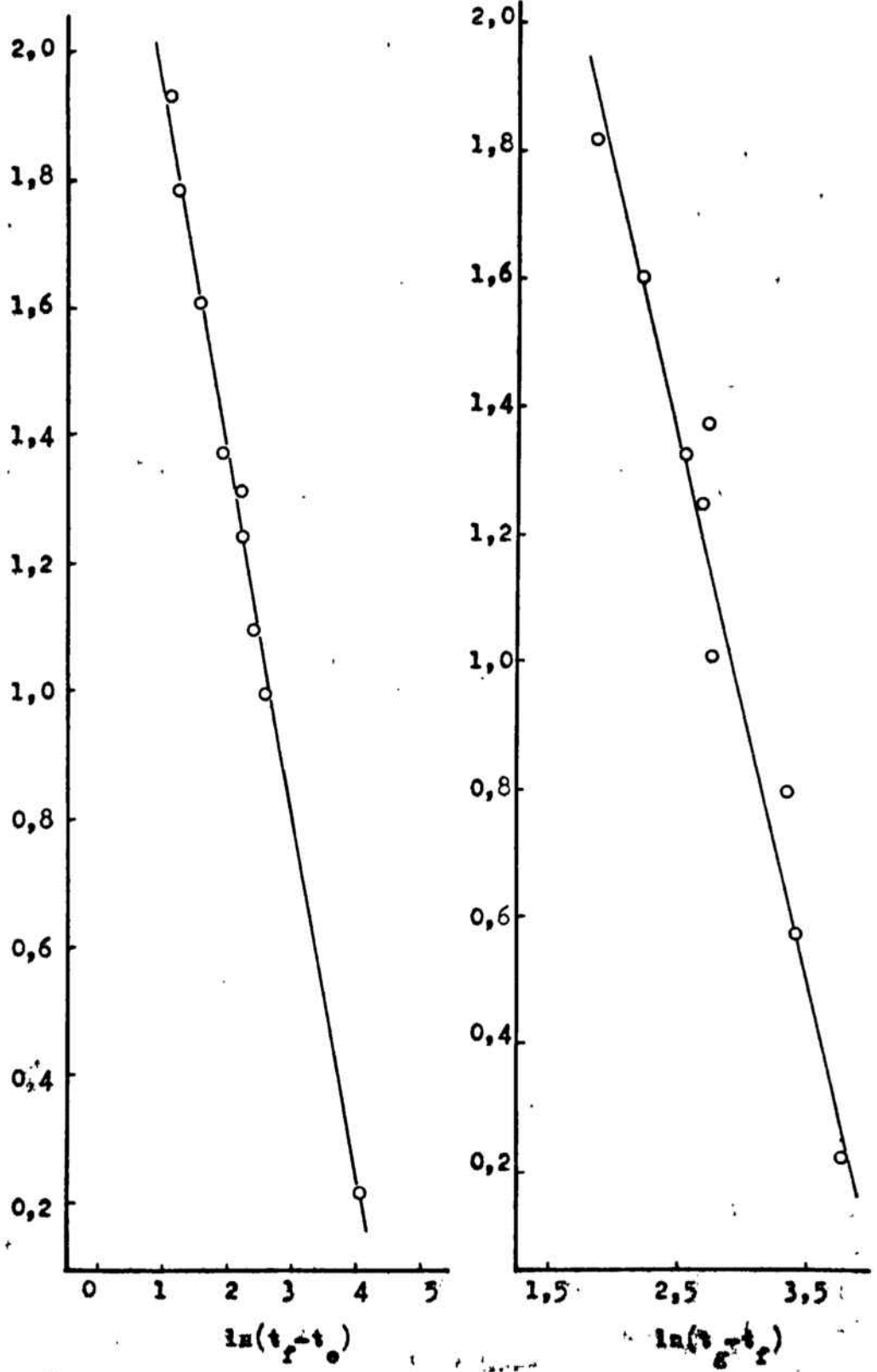


Fig. 4.11.



KOH = 0,75 N.
 2º anodizado.

Tabla 3.15

I/mA.	t _C /s.	t _D /s.	t _E /s.	t _F /s.	t _G /s.	t _C /s.	t _d /s.	t _e /s.	t _f /s.	t _g /s.
1,75	4,8	9,6	27,3	932	944	15,9	-	-	29,3	308
1,90	3,2	7,4	21,5	684	690	12,8	-	-	-	229
2,00	2,8	6,6	19	710	716	7,2	13,8	20,4	32,4	139
2,15	4,7	-	17,7	540	543	9,6	-	-	24	185
2,35	5,6	-	10,8	443	447	5,4	-	-	36	143
2,50	2	4,7	10,2	349	355	3	10,2	17	31,2	87
2,60	3,2	-	8,8	307	309,5	4	-	-	17,3	101
3,00	1,8	3	6	205	209	2,4	14,4	18,6	31,2	66
3,25	3	5,2	8,4	233	244	3,6	10,5	13,2	22,8	85
3,50	2	4,2	6,2	165	168	2	12	17	32	66
4,50	2	3,6	5	98	101	1,8	5	16,3	31,3	43
5,00	1,2	-	2,4	52,8	54	0,6	4	10	13	22,8
6,00	1,4	2,6	3,6	49,5	51,5	1,4	2,4	14	17,2	22

Tiempos de proceso correspondientes al primer semiciclo anódico y primer semiciclo catódico.

Concentración de KOH = 1,0 N.

Sin agitación.

Tabla 3.16.

I/mA.	ln I	$1/t_D - t_C$	$\ln(t_E - t_D)$	$\ln(t_F - t_E)$
1,75	0,5596	0,2083	2,8736	6,8208
1,90	0,6418	0,2381	2,6462	6,5050
2,00	0,6932	0,2631	2,5177	6,5468
2,15	0,7655	-	-	6,2640
2,35	0,8544	-	-	6,0781
2,50	0,9163	0,3703	1,7047	5,8430
2,60	0,9555	-	1,5686	5,7038
3,00	1,0986	0,3703	1,6094	5,3132
3,25	1,1787	0,4545	1,1632	5,4621
3,50	1,2528	0,4545	0,6931	5,0864
4,50	1,5041	0,6250	0,3365	4,5643
5,00	1,6094	-	0,1823	3,9435
6,00	1,7918	0,8333	0,0000	3,8691

Tiempos de proceso correspondientes al primer semiciclo anódico.

Concentración de KOH = 1,0 N.

Sin agitación.

Tabla 3.17

I/mA.	t _C /s.	t _D /s.	t _E /s.	t _F /s.	t _G /s.	t _C /s.	t _d /s.	t _e /s.	t _f /s.	t _g /s.
1,75	4,5	8,3	17,3	926	936	13,5	-	-	22,5	272
1,90	3,5	6,6	12,8	690	694	13,5	-	-	-	208
2,00	2,2	4,3	6,2	730	736	7,5	10,5	18	51,8	152
2.15	3	4,5	12,3	518	522	11,4	-	-	63,6	151
2,35	3	3,9	8	478	483	7,2	-	-	33,6	137
2,50	1,6	2,8	4	356	361	4,2	7,8	13,2	45,6	92,4
2,60	2,8	3,5	6,8	330	336	4,2	-	-	44,7	115
3,00	1,4	2,3	3,3	205	209	2,1	-	10,2	37,2	61
3,25	2,3	4	5,8	246	251	4,2	-	10,6	37	94
3,50	1,4	1,6	3,4	171	175	1,5	-	11	31	66
4,50	1,6	2,6	3,6	111	114	1,6	-	7	20,6	50
5,00	0,6	0,8	1,4	49	51	0,9	4,5	7,2	14,1	29
6,00	0,8	1,5	2,0	48	53	1,2	4,5	-	14,4	29

Tiempos de proceso correspondientes al segundo semiciclo anódico y segundo semiciclo catódico.

Concentración de KOH = 1,0 N.

Sin agitación.

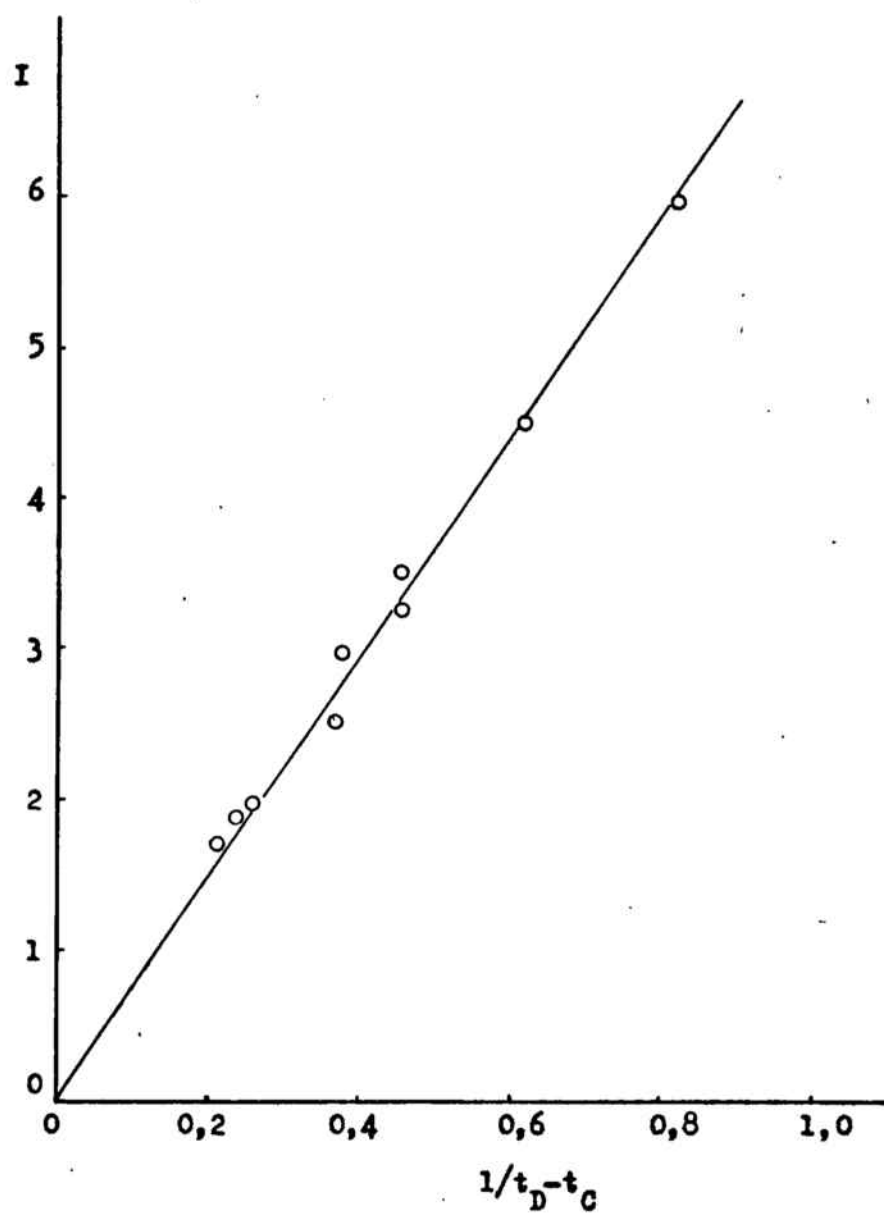
Tabla 3.18

I/ mA.	ln I	$1/t_D - t_C$	$\ln(t_F - t_D)$	$\ln(t_F - t_E)$
1,75	0,5596	0,2632	2,1973	6,8230
1,90	0,6419	0,3226	1,8871	6,5239
2,00	0,6932	0,5263	-	6,5928
2,15	0,7655	-	1,5041	6,2338
2,35	0,8544	0,7692	1,4110	6,1633
2,50	0,9163	0,7142	-	5,8772
2,60	0,9555	-	1,1939	5,7967
3,00	1,0986	1,1111	-	5,3264
3,25	1,1787	0,5556	0,5878	5,5102
3,50	1,2528	-	0,5878	5,1452
4,50	1,5041	1,0000	0,0000	4,7041
5,00	1,6094	-	-0,5108	3,9040
6,00	1,7918	1,4286	-0,6931	3,9140

Tiempos de proceso correspondientes al segundo semiciclo anódico.

Concentración de KOH = 1.0 N.

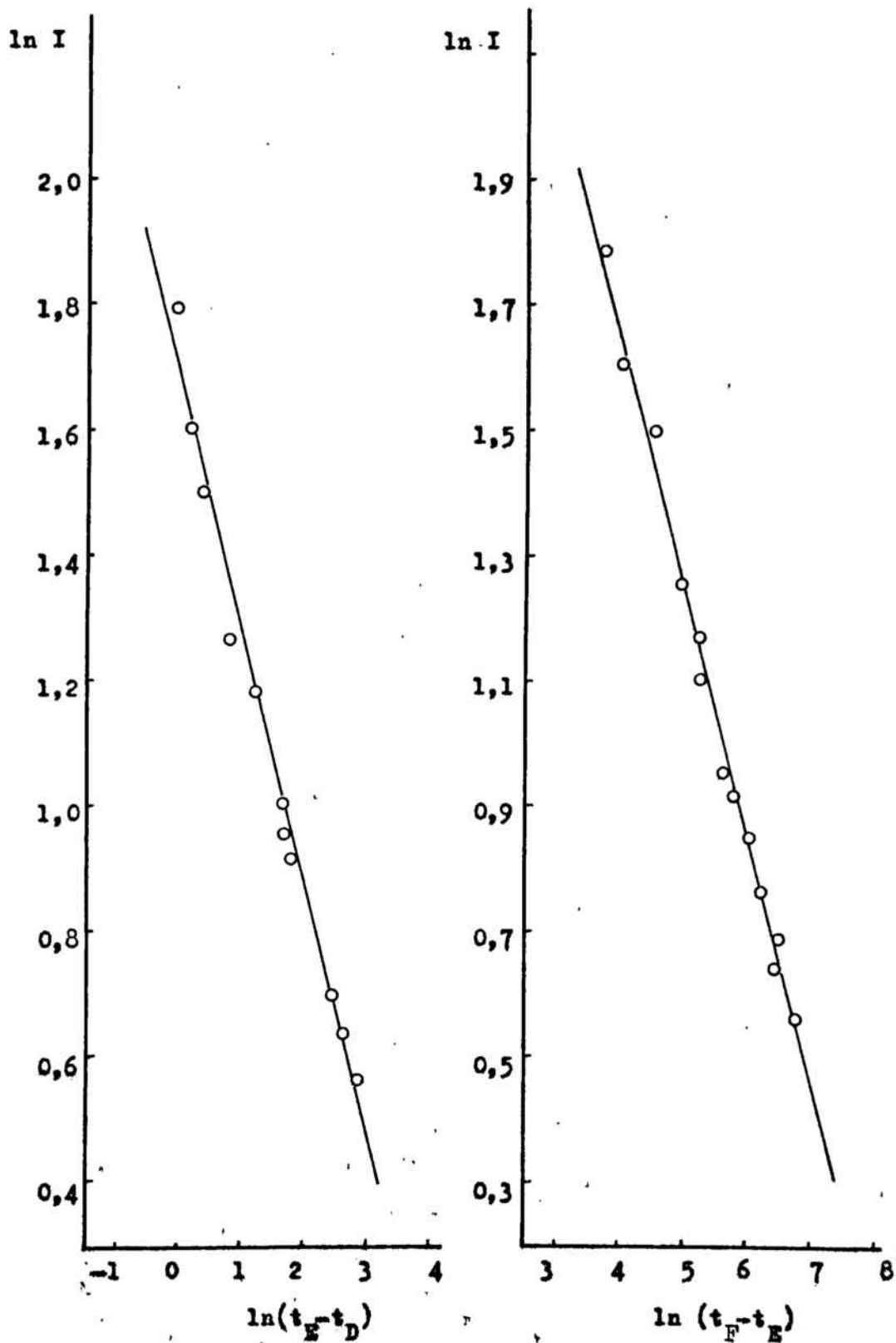
Sin agitación.



Concentración de KOH = 1 N.

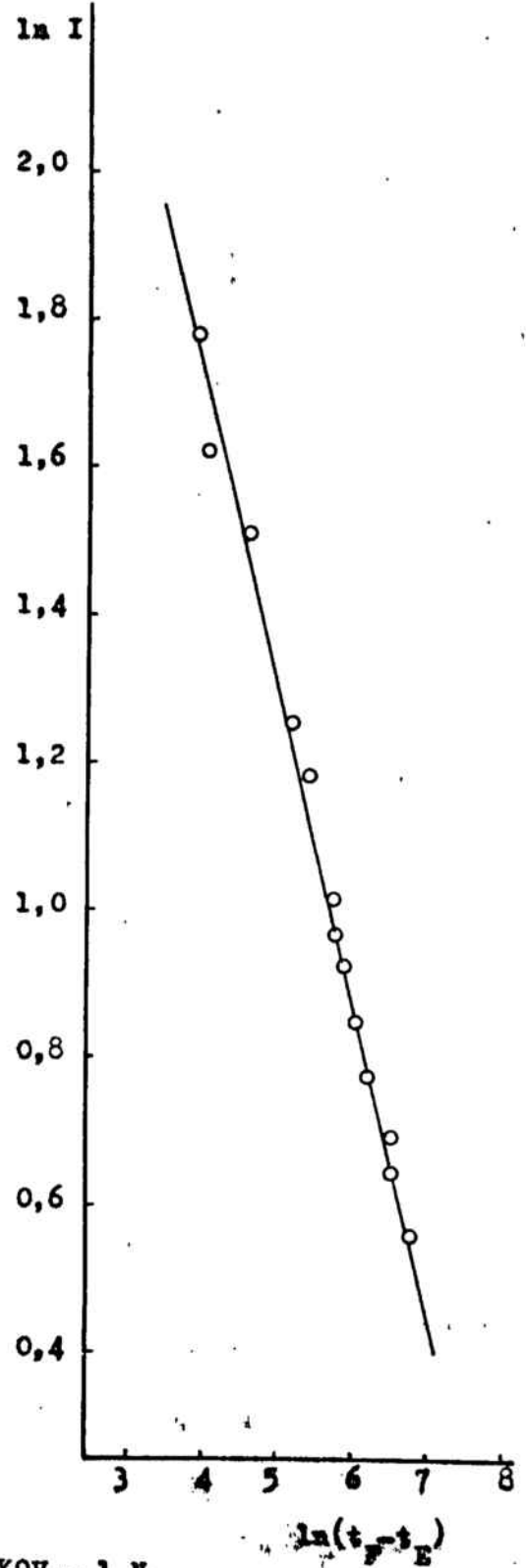
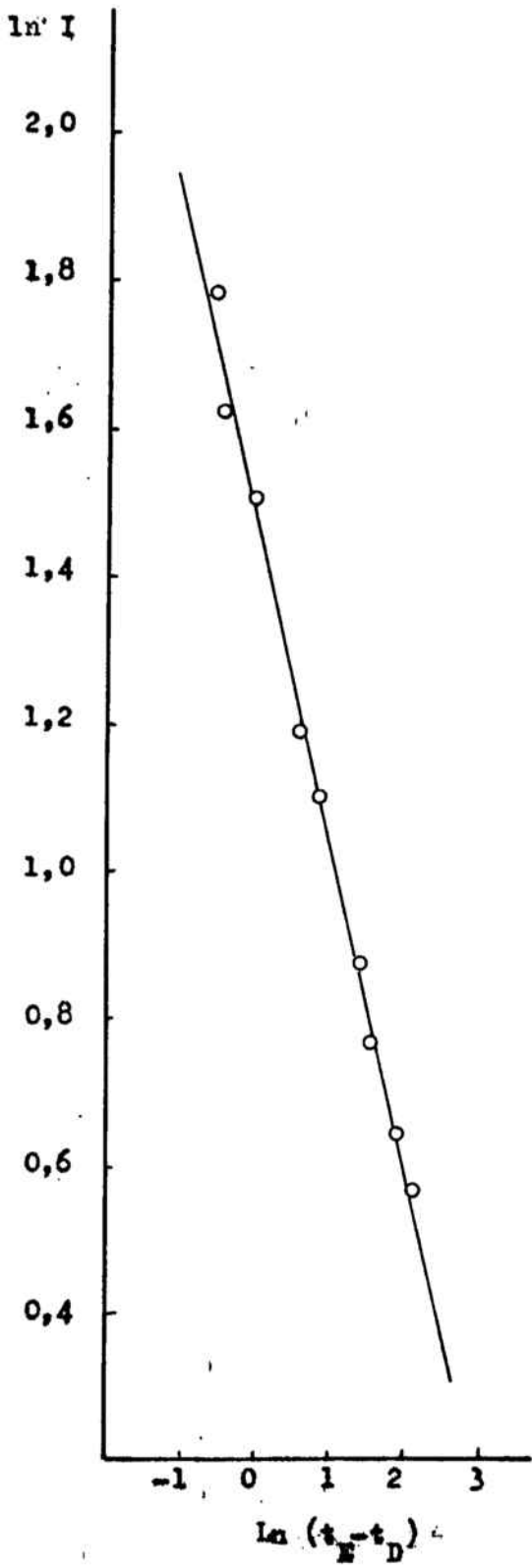
Sin velocidad de agitación del electrolito.

Primer semiciclo anódico.



KOH = 1 N.

1^o anodizado.



KOH = 1 N.
2% anodizado.

Tabla 3.19

I/mA.	$t_C/s.$	$t_D/s.$	$t_E/s.$	$t_F/s.$	$t_G/s.$	$t_C/s.$	$t_d/s.$	$t_e/s.$	$t_g/s.$
5,00	5,2	33	43,2	4608	4728	31,2	36	252	334
6,50	4,8	27,5	36,5	1946	1950	30	34,2	168	258,6
8,00	3,2	16	25	1048	1075	21	25,2	97,2	154,2
10,00	1,7	4,4	5,5	667	668	6,4	26,4	54	90
11,00	2,8	6	8,2	330	336	4,8	9,7	23	62
12,50	2	5,3	10,5	202	212	4,2	8,4	16,8	51,6
13,20	1,8	4	5,8	184	187	8	12,9	20,6	46,8
14,00	2,5	4,8	6,7	207	210	7	14	32,5	53
14,00	2	3,9	8	171	178	4,2	8,4	15,6	36,6
15,00	1,4	3,1	3,7	122	125	2	-	12,8	25
17,00	1,6	3,5	5,2	113	115	2,2	-	7	34
18,00	0,8	2,2	4,2	98	100	0,8	1,4	7,3	18,8
20,00	1	1,8	2,8	68	70	1,3	-	8	-
22,00	0,7	1,2	1,8	37,4	38,9	0,5	2	4,3	12,3
25,00	0,5	1	1,5	31	32	1	-	3,5	10,5
27,00	0,6	1,5	1,8	23	24,4	0,4	2,4	-	9
28,50	0,5	1,3	1,4	18	19	0,6	1,5	3,2	7,8
30,00	0,6	-	1,3	17,4	18,3	0,6	-	3,2	8,7
31,50	0,3	-	0,9	-	13,8	0,5	-	-	7
35,00	0,3	-	0,9	11,3	12	-	-	2	11,1

Tiempos de proceso correspondientes al primer semiciclo anódico y primer semiciclo catódico.

Concentración de KOH = 4,5 N.

Sin agitación.

Tabla 3.20

I/ mA.	ln I	$1/t_D - t_C$	$\ln(t_E - t_D)$	$\ln(t_F - t_E)$	$\ln(t_G - t_F)$
5,00	1,6094	0,0338	2,3224	8,4261	4,7875
6,50	1,8718	0,0439	2,1972	7,5546	-
8,00	2,0794	0,0781	2,1972	6,9304	3,2958
10,00	2,3026	0,3704	-	6,4945	-
11,00	2,3979	0,3125	0,7885	5,7746	1,7916
12,50	2,5257	0,3030	0,9163	5,2523	2,3514
13,20	2,5802	0,4545	0,5879	5,1829	1,0986
14,00	2,6391	0,4348	0,6419	5,2998	1,0986
14,00	2,6391	0,5263	0,5878	5,0938	1,2528
15,00	2,7081	0,5882	0,1823	4,7766	0,9555
17,00	2,8332	0,5263	0,5306	4,6849	0,4055
18,00	2,8904	0,7143	-0,5108	4,5433	0,4700
20,00	2,9957	0,9091	0,0000	4,1821	0,4055
22,00	3,0910	1,6667	-0,5108	3,5723	0,4055
25,00	3,2189	2,0000	-0,6831	3,3878	0,0000
27,00	3,2958	1,1111	-1,2040	3,0540	0,3365
28,50	3,3499	1,2500	-	2,8094	0,0000
30,00	3,4012	-	-	2,7788	-0,1054
35,00	3,5553	-	-	-	-0,3567

Tiempos de proceso correspondientes al primer semiciclo anódico.

Concentración de KOH = 4,5 N.

Sin agitación.

Tabla 3.21

I/ mA.	ln I	$\ln(t_e - t_d)$	$\ln(t_g - t_e)$
5,00	1,6094	5,3753	4,8828
6,50	1,8718	4,8963	4,5065
8,00	2,0794	4,2767	4,0431
10,00	2,3026	3,3178	3,5835
11,00	2,3979	2,5878	3,6636
12,50	2,5257	2,1282	3,5496
13,20	2,5802	2,0412	3,2658
14,00	2,6391	-	3,0204
14,00	2,6391	1,9741	3,0445
15,00	2,7081	-	2,5014
17,00	2,8332	1,5586	-
18,00	2,8904	1,7750	2,4423
22,00	3,0910	0,8329	2,0794
25,00	3,2189	-	1,9459
27,00	3,2858	-	1,8871
28,50	3,3499	0,5306	1,5261
30,00	3,4012	-	1,7047

Tiempos de proceso correspondientes al primer semiciclo catódico.

Concentración de KOH = 4,5 N.

Sin agitación.

Tabla 3.22

I/mA.	t _C /s.	t _D /s.	t _E /s.	t _F /s.	t _G /s.	t _C /s.	t _d /s.	t _e /s.	t _g /s.
8,00	2,4	23,1	27	890	902	25,2	28,8	104	178,2
10,00	1,3	5,2	7	674	689	12,8	24,8	77	121,5
11,00	2,1	5	6,6	392	395	7,8	17,8	48	82,2
12,50	1,8	5,2	6,6	353	356	8,6	15,3	31,5	75,4
13,20	1,4	3,1	4,8	200	202	9	14,4	25	61,6
14,00	2	4,7	7	220	223,2	7,8	15,6	-	60
14,00	1,5	3,6	4,8	190	193	3,6	9,3	20,4	45,6
15,00	1,3	2,4	3,7	203	204	-	-	13	33,4
17,00	1,8	3,6	6	132	133	4,8	-	9,6	34,6
18,00	0,6	1,3	2	70	71,2	1	3	7,2	20,6
20,00	0,9	1,8	2,4	57	58	0,6	-	8	18,2
22,00	0,7	1,2	1,6	40	42,4	0,4	2	4,1	13
25,00	0,6	1	1,4	35	36	0,4	-	3,2	10,2
27,00	0,5	0,8	1,1	21	23	0,5	-	2,5	9,4
28,50	0,5	-	1,2	-	19,2	0,8	1,8	3,2	8,4
30,00	0,4	0,6	1	18,1	18,9	0,6	-	3,2	8,3
31,50	0,4	-	1	-	14,5	0,7	-	-	6,8
35,00	0,3	-	0,7	11,4	11,9	0,5	-	1,8	6

Tiempos de proceso correspondientes al segundo semiciclo anódico y segundo semiciclo catódico.

Concentración de KOH = 4,5 N.

Sin agitación.

Tabla 3.23

I/mA.	ln I	$1/t_D - t_C$	$\ln(t_E - t_D)$	$\ln(t_F - t_E)$
8,00	2,0794	0,0483	1,3610	6,7604
10,00	2,3026	0,5555	0,5878	6,5028
11,00	2,3979	0,4545	0,4700	5,9543
12,50	2,5257	0,4167	0,3365	5,8476
13,2	2,5802	0,5882	0,5306	5,2740
14,00	2,6391	0,4348	-	5,3613
14,00	2,6391	0,5000	0,1823	5,2225
15,00	2,7081	0,7692	0,2624	5,2948
17,00	2,8332	0,4167	0,8759	4,8363
18,00	2,8904	1,4280	-0,3567	4,2195
20,00	2,9957	1,6667	-0,5108	4,0000
22,00	3,0910	2,5000	-0,9163	3,6481
25,00	3,2189	-	-0,9163	3,5145
27,00	3,2958	-	-1,2030	2,9907
30,00	3,4012	-	-1,6094	2,8848
35,00	3,5553	-	-	2,3702

Tiempos de proceso correspondientes al segundo semiciclo anódico.

Concentración de KOH = 4,5 N.

Sin agitación.

Tabla 3.24

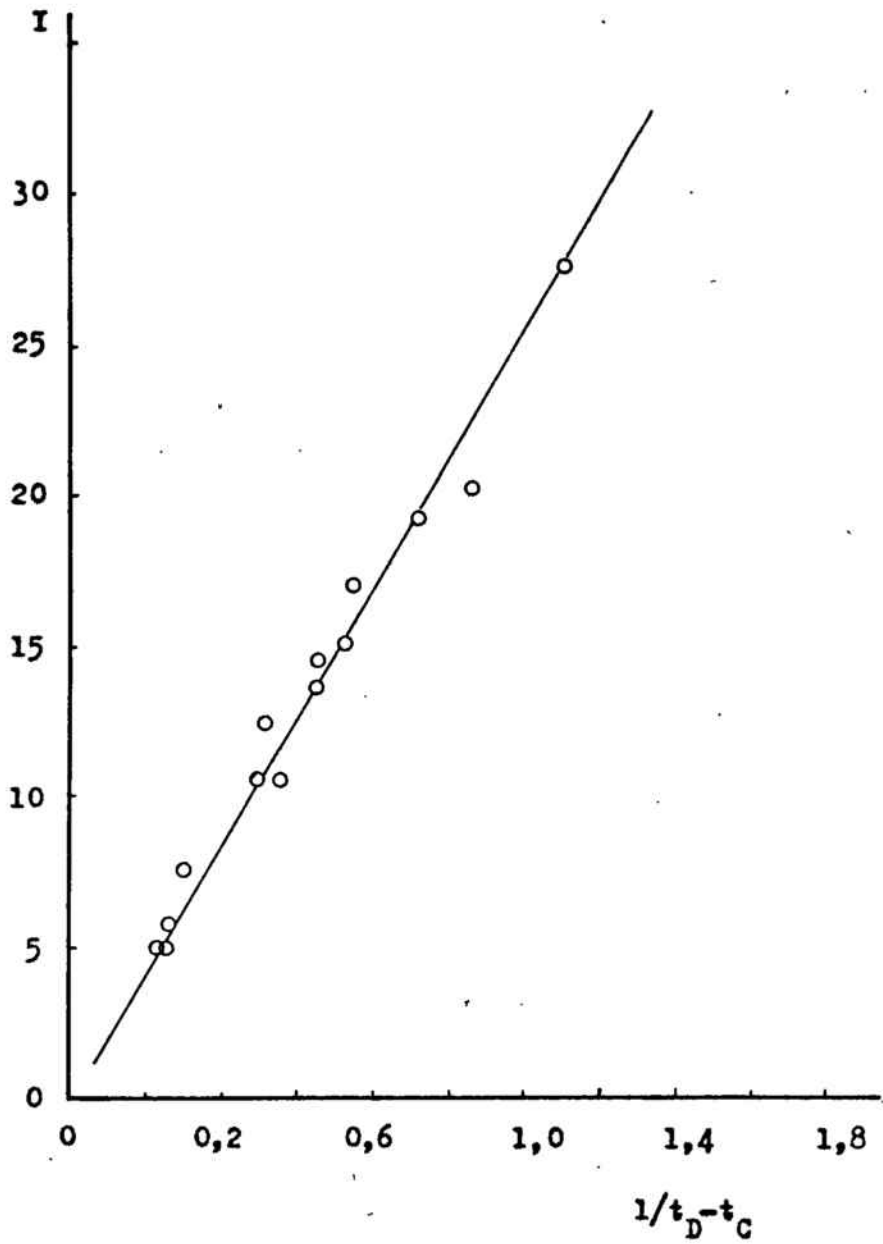
I/mA.	$\ln I$	$\ln(t_d - t_c)$	$\ln(t_e - t_d)$	$\ln(t_g - t_e)$
8,00	2,0794	-	4,3202	4,3068
10,00	2,3026	2,5014	3,9551	3,7955
11,00	2,3979	2,3026	3,4078	3,5322
12,50	2,5257	1,9879	2,7663	3,7887
13,20	2,5802	1,6864	2,3609	3,6000
14,00	2,6391	2,0541	-	-
14,00	2,6391	1,7405	2,4069	3,2268
17,00	2,8332	1,5686	-	-
18,00	2,8904	0,6931	1,4351	2,5953
22,00	3,0910	0,4700	0,7419	2,1861
28,50	3,3499	0,0000	0,3365	1,6487

Tiempos de procesos correspondientes al segundo semiciclo catódico.

Concentración de KOH = 4,5 N.

Sin agitación.

Fig. 3.28.

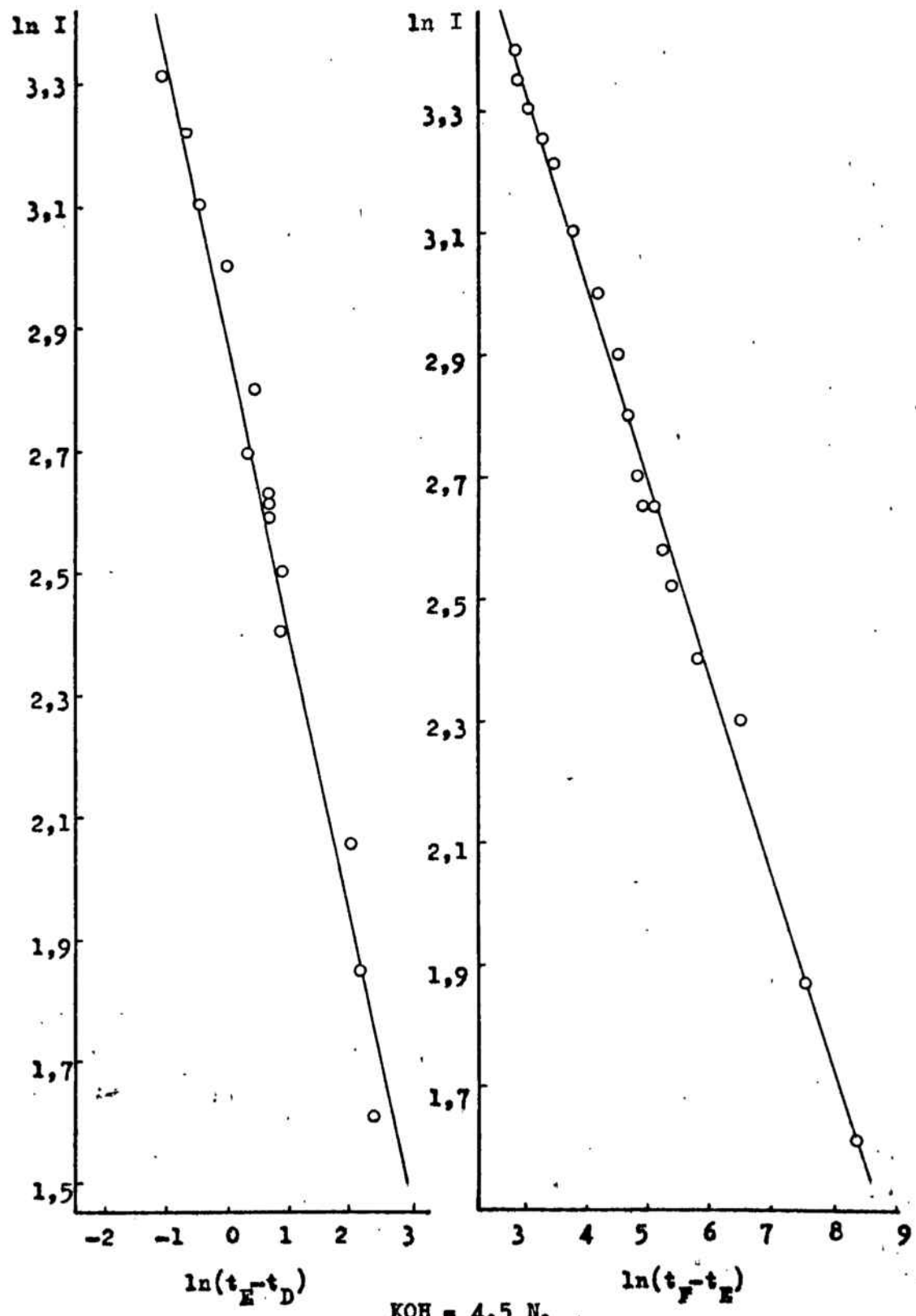


Concentración de KOH = 4,5 N.

Sin velocidad de agitación del electrolito.

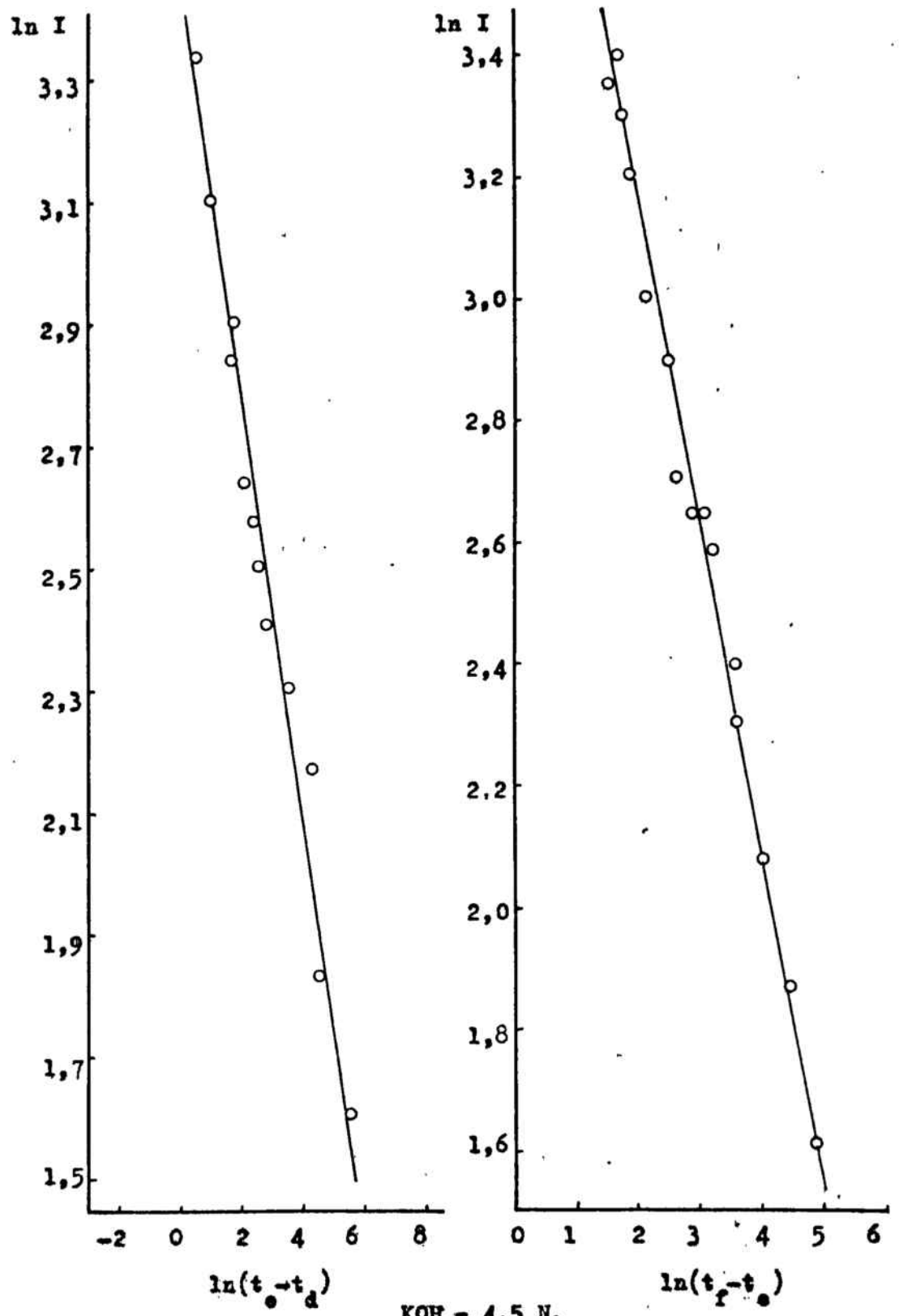
Primer semiciclo anódico.

Fig. 7.20.



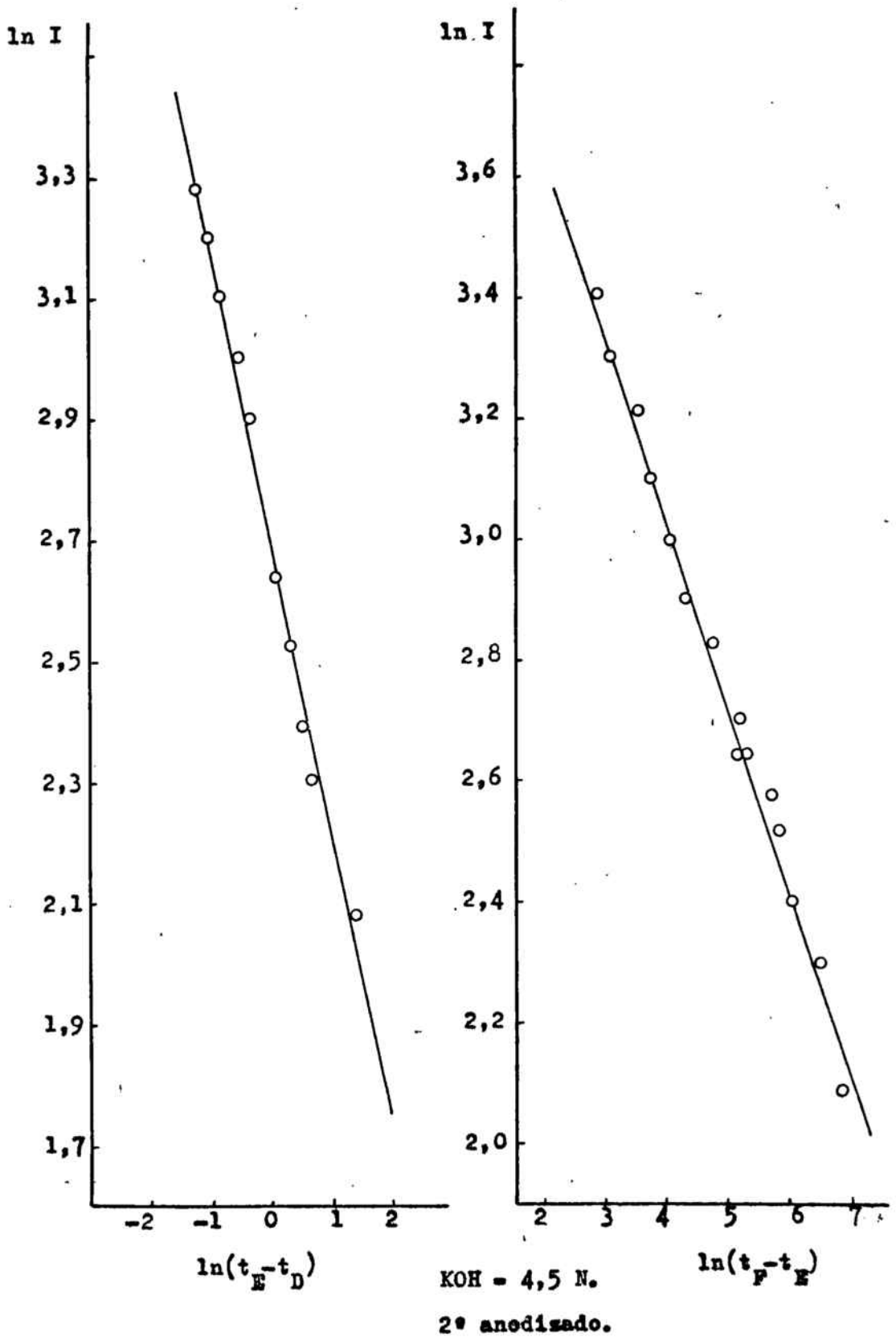
KOH = 4,5 N.
 1^o anodizado.

Fig. 3.30



KOH = 4,5 N.
 1^{gr} anodisado.

Fig. 1.



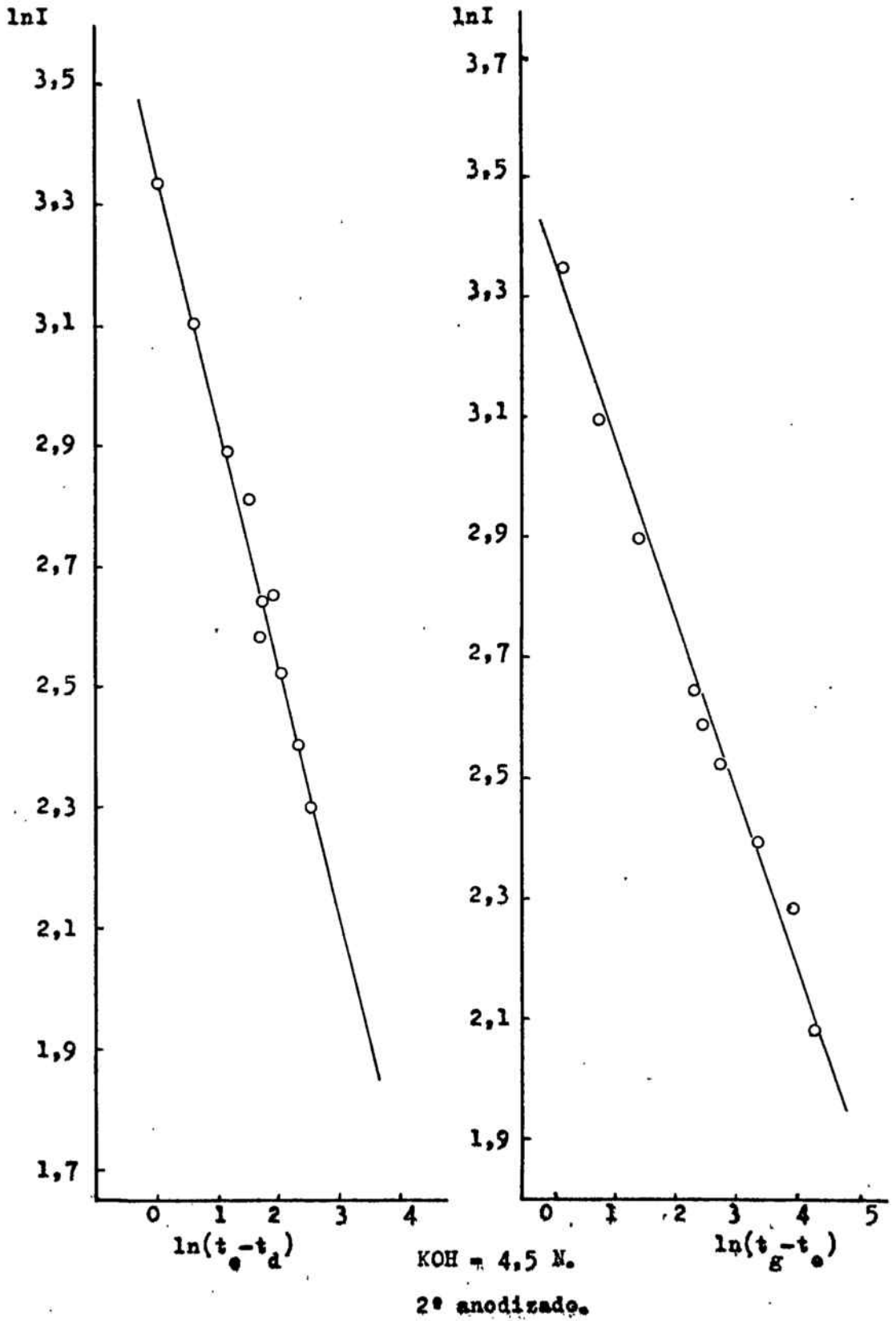


Tabla 3.25

I/mA, $t_C/s.$ $t_D/s.$ $t_E/s.$ $t_F/s.$ $t_G/s.$ $t_C/s.$ $t_d/s.$ $t_e/s.$ $t_f/s.$ $t_g/s.$

0,20	16,8	-	52,2	72	-	-	-	-	-	-
0,20	13,8	36	44,6	63,6	135	4,8	25,2	32	80	110,5
0,25	13,0	31,2	33,4	50	115,2	4,5	24	27,6	69,6	95
0,30	11,1	30	37	52	116,5	3,6	24	28,5	74,1	100,5
0,40	8,4	20,4	25,2	36,3	75,6	2,4	13,8	17,1	41,4	62,7
0,50	3,1	19,1	23,1	30,6	69	3	15,6	18	33,6	54,5
0,60	4,2	9,4	10,2	14	37,4	1,2	8,6	8	17,5	24,6
0,75	1,7	7,4	3,4	12,7	24,3	1,2	6,4	8,2	15,2	18,5
0,75	5,2	10,4	12,6	17,4	37	1,6	8,2	9,6	22	30
0,85	1,7	7,6	9,6	13,1	28	1	6,8	7,8	17,4	24
1,00	1,3	5,6	7	9,5	21	0,9	5	6	13	21
1,50	1,9	4,8	5,9	8	18,1	1,2	5,2	6	10,5	18
5,00	0,8	-	-	1,9	4,5	0,6	1,5	1,9	3,4	4,2

Tiempos de proceso correspondientes al primer semiciclo anódico y primer semiciclo catódico.

Concentración de KOH = 0,1 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Tabla 3.26

I/ mA.	ln I	$1/(t_D - t_C)$	$\ln(t_E - t_D)$	$\ln(t_F - t_E)$	$\ln(t_G - t_F)$
0,20	-1,6094	0,0282	-	2,9857	-
0,20	-1,6094	0,0282	2,1518	2,9444	4,2683
0,25	-1,3863	0,0450	1,9741	2,4510	4,1775
0,30	-1,2040	0,0529	1,9459	2,7081	4,1667
0,40	-0,9163	0,0833	1,5686	2,4069	3,6712
0,50	-0,6932	0,0909	1,3863	2,0149	3,6380
0,60	-0,5108	0,1299	-	1,3350	3,1527
0,75	-0,2877	-	-	1,4586	2,4510
0,75	-0,2877	0,1923	0,7885	1,5686	2,9755
0,85	-0,1625	0,1695	0,6931	1,2528	2,7014
1,00	0,0000	0,2326	0,3365	0,9163	2,4423
1,50	0,4055	0,3448	0,0953	0,7419	2,3125
5,00	1,6094	-	-	-	0,9555

Tiempos de proceso correspondientes al primer semiciclo anódico.

Concentración de KOH = 0,1 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Tabla 3.27

I/mA.	$\ln I$	$\ln(t_d - t_c)$	$\ln(t_e - t_d)$	$\ln(t_f - t_e)$	$\ln(t_g - t_f)$
0,20	-1,6094	3,0155	1,9169	3,8712	3,4178
0,25	-1,3863	2,9704	1,2809	3,7377	3,2347
0,30	-1,2040	3,0155	1,5041	3,8120	3,2734
0,40	-0,9163	2,4336	1,1939	3,1905	3,0587
0,50	-0,6932	2,0015	0,8755	2,7473	3,0397
0,60	-0,5108	1,7228	-	2,2513	1,9601
0,75	-0,2877	1,6487	0,5879	-	-
0,75	-0,2877	1,8871	0,3365	2,5177	2,0794
0,85	-0,1625	1,7579	0,0000	2,2618	1,8871
1,00	0,0000	1,4110	0,0000	1,9459	2,0794
1,50	0,4055	1,3863	-0,2231	1,5041	2,0149
5,00	1,6094	-0,1054	-0,9163	0,4055	-0,2231

Tiempos de proceso correspondientes al primer semiciclo catódico.

Concentración de KOH = 0,1 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 o.c./s.

Tabla 3.28

I/mA.	$t_C/s.$	$t_D/s.$	$t_E/s.$	$t_F/s.$	$t_G/s.$	$t_C/s.$	$t_d/s.$	$t_e/s.$	$t_f/s.$	$t_g/s.$
0,20	9,6	23	31,2	47,4	116,4	3,6	24	28,8	113	163,2
0,25	9,6	20	27,6	40	98	4,5	20,4	25,2	80	112
0,30	8,4	19,5	26,4	37,5	97,2	3,3	20,4	24,6	80	107,5
0,40	7,25	16,5	21,3	28,5	65,4	2,	11,4	14,1	42,6	56,1
0,50	6,4	13,4	17,3	23,4	57,2	2,4	13,2	15,6	38,4	55
0,60	3,7	9,3	11	13,2	26,4	1,2	6,3	7,2	16	21,6
0,75	4,2	9	11,4	14,4	32,7	1,5	6,6	8,3	21,3	27,2
0,75	3,2	6,4	7,4	10,4	22,2	1	7	8,6	14,4	19,6
0,85	2,4	6,2	8,4	10,8	25	0,9	6	6,4	15,4	21,4
1,00	1,5	5,5	5,7	8,8	17,8	1	4,4	5,3	13,2	16,9
1,50	1,9	4,4	6	7,4	16	0,8	4,4	4,9	11	15,4
5,00	0,7	-	-	2	4,3	0,6	1,4	2,1	3,4	4,8

Tiempos de proceso correspondientes al segundo semiciclo anódico y segundo semiciclo catódico.

Concentración de KOH = 0,1 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Tabla 3.29

I/mA.	ln I	$1/(t_D - t_C)$	$\ln(t_E - t_D)$	$\ln(t_F - t_E)$	$\ln(t_G - t_F)$
0,20	-1,6094	0,0746	2,1041	2,7473	4,2341
0,25	-1,3863	0,0962	2,0281	2,5177	4,0604
0,30	-1,2040	0,0901	1,9315	2,4069	4,0893
0,40	-0,9163	0,1081	1,5686	1,9741	3,6082
0,50	-0,6932	0,1428	1,3350	1,8245	3,5205
0,60	-0,5108	0,1786	-	1,1632	2,7213
0,75	-0,2877	-	-	1,0986	2,4681
0,75	-0,2877	0,2083	0,8755	1,0986	2,9069
0,85	-0,1625	0,2632	0,7885	0,8755	2,6532
1,00	0,0000	0,2500	0,4700	-	2,1972
1,50	0,4055	0,4000	0,0000	0,3365	2,1518
5,00	1,6094	-	-	-0,5108	0,8329

Tiempos de proceso correspondientes al segundo semiciclo anódico.

Concentración de KOH = 0,1 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Tabla 3.30

I/mA.	ln I	$\ln(t_d - t_c)$	$\ln(t_e - t_d)$	$\ln(t_f - t_e)$	$\ln(t_g - t_f)$
0,20	-1,6094	3,0155	1,5686	4,4332	3,9160
0,25	-1,3863	2,7663	1,5686	4,0037	3,4657
0,30	-1,2040	2,8391	1,4351	4,0146	3,3142
0,40	-0,9163	2,2513	0,9933	3,2958	2,6027
0,50	-0,6932	2,3795	0,8755	3,1268	2,8094
0,60	-0,5108	1,7918	-	-	1,7228
0,75	-0,2877	1,5261	0,4700	-	1,6487
0,75	-0,2877	1,6292	0,5306	2,5649	1,7750
0,85	-0,1625	1,6292	-	2,1972	1,7918
1,00	0,0000	1,2238	-0,1054	2,1746	1,3083
1,50	0,4055	1,2809	-0,3567	1,8083	1,4816
5,00	1,6094	-0,2231	-	0,2624	-

Tiempos de proceso correspondientes al segundo semiciclo catódico.

Concentración de KOH = 0,1 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Fig. 1.2.1.

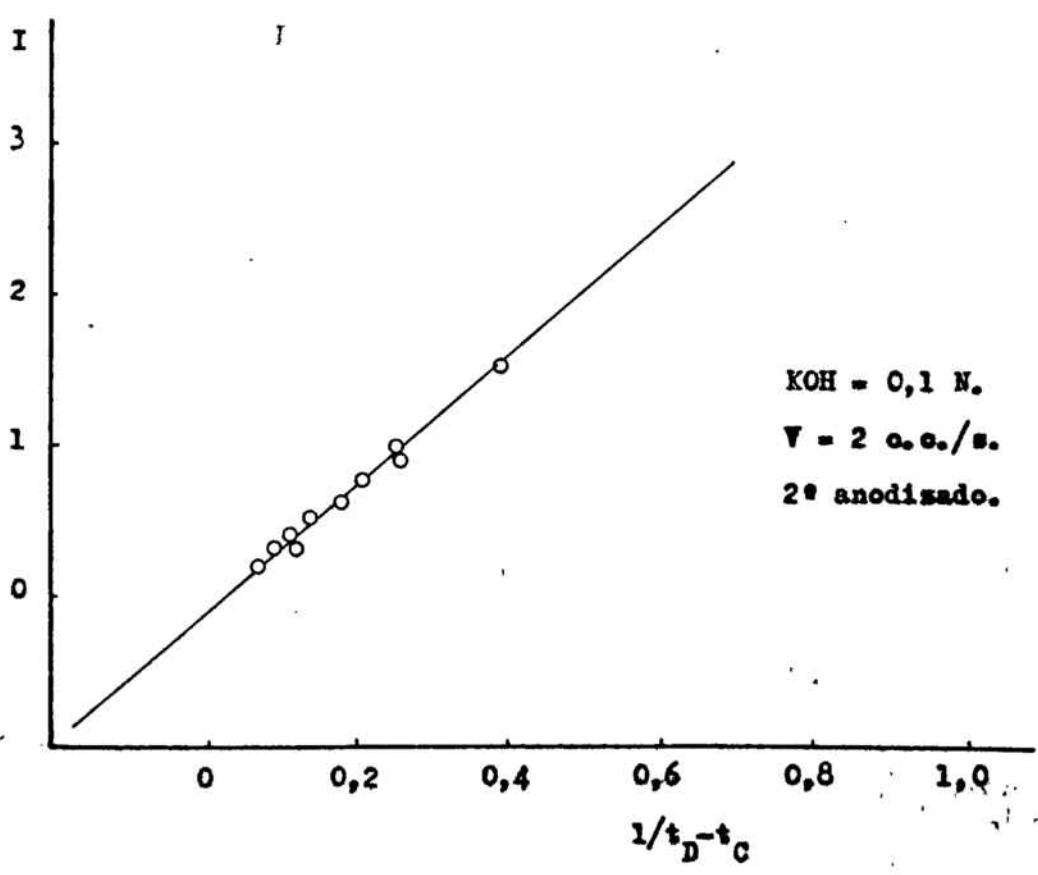
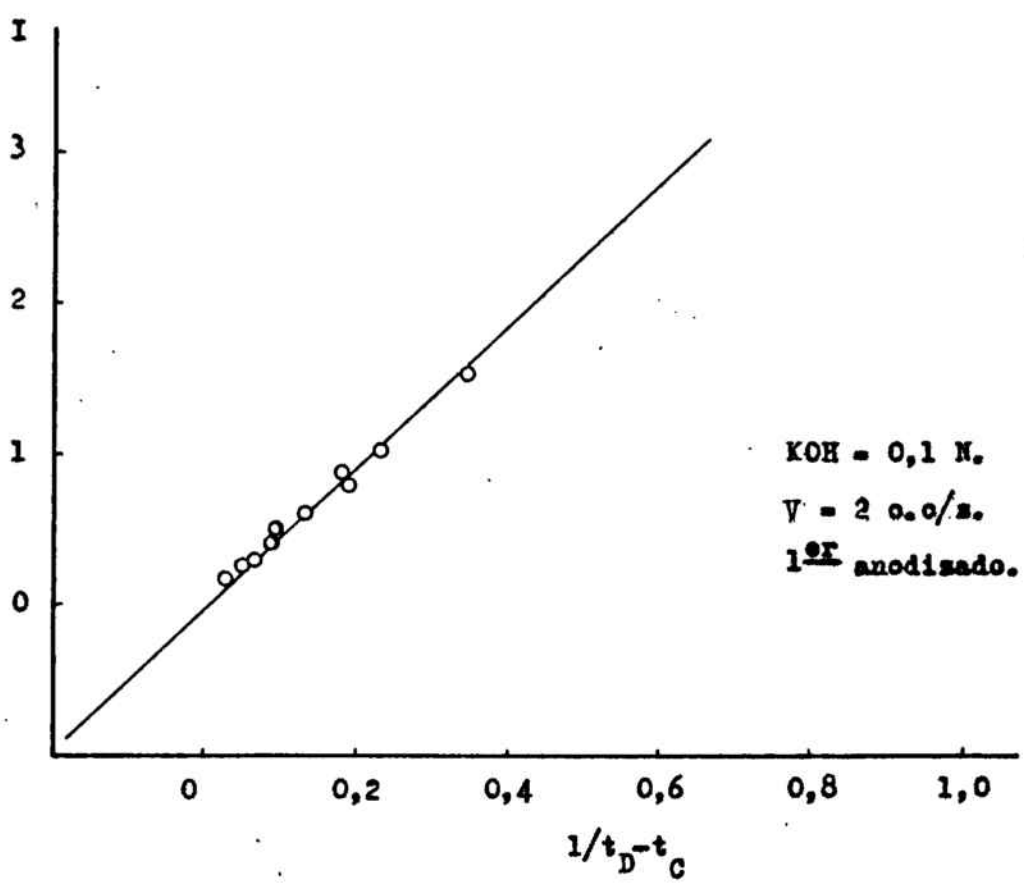


Fig. 3.74.

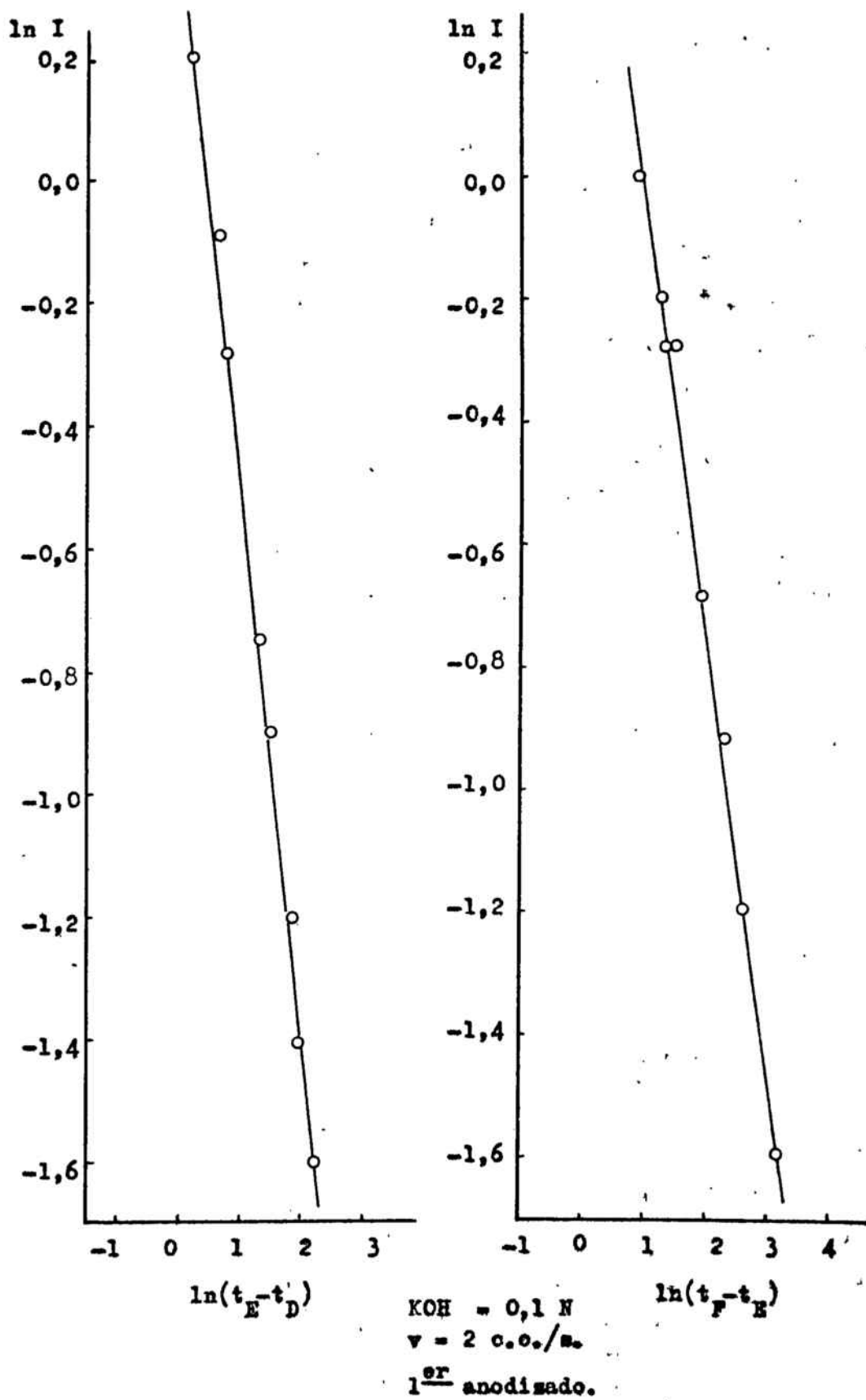


Fig. 1, 4.

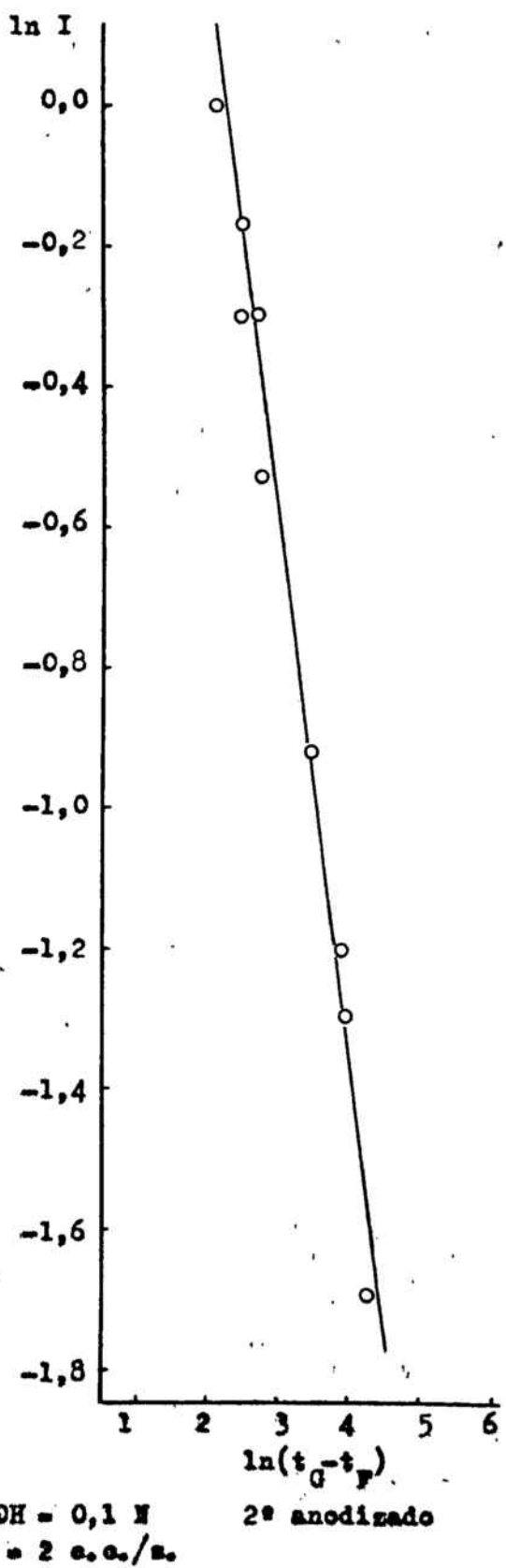
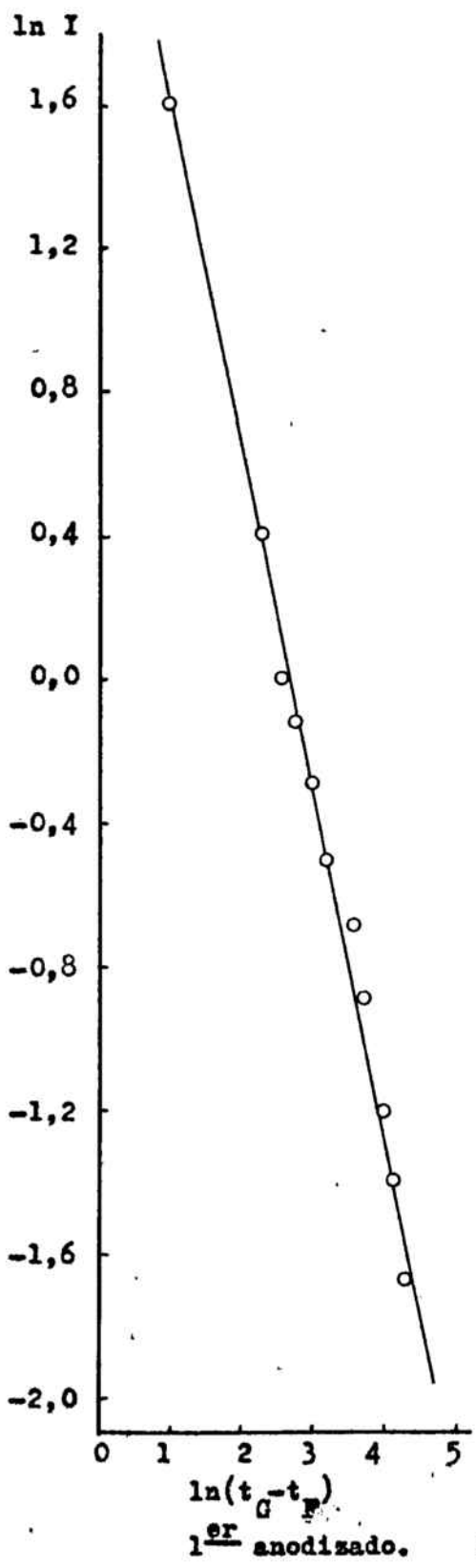
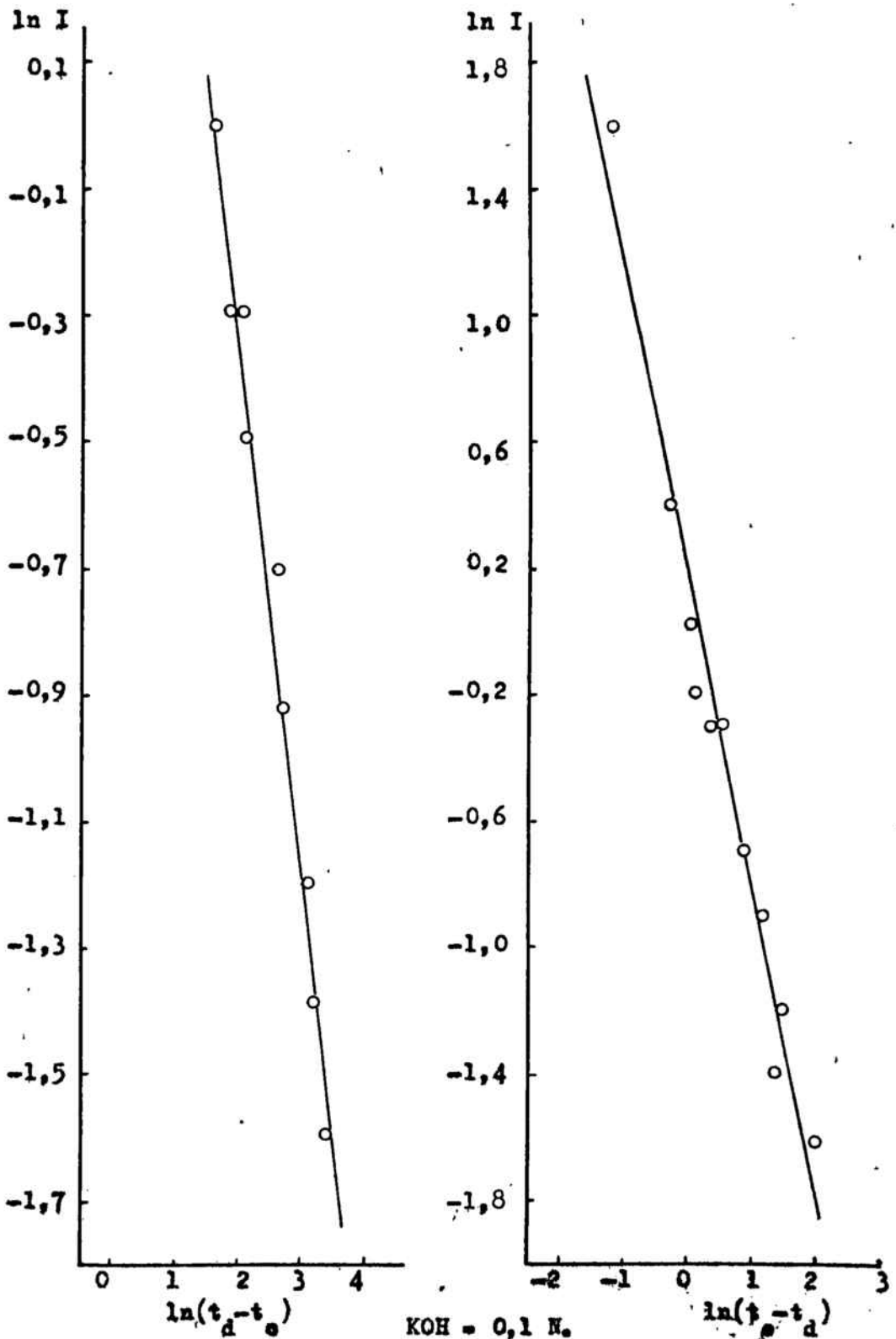
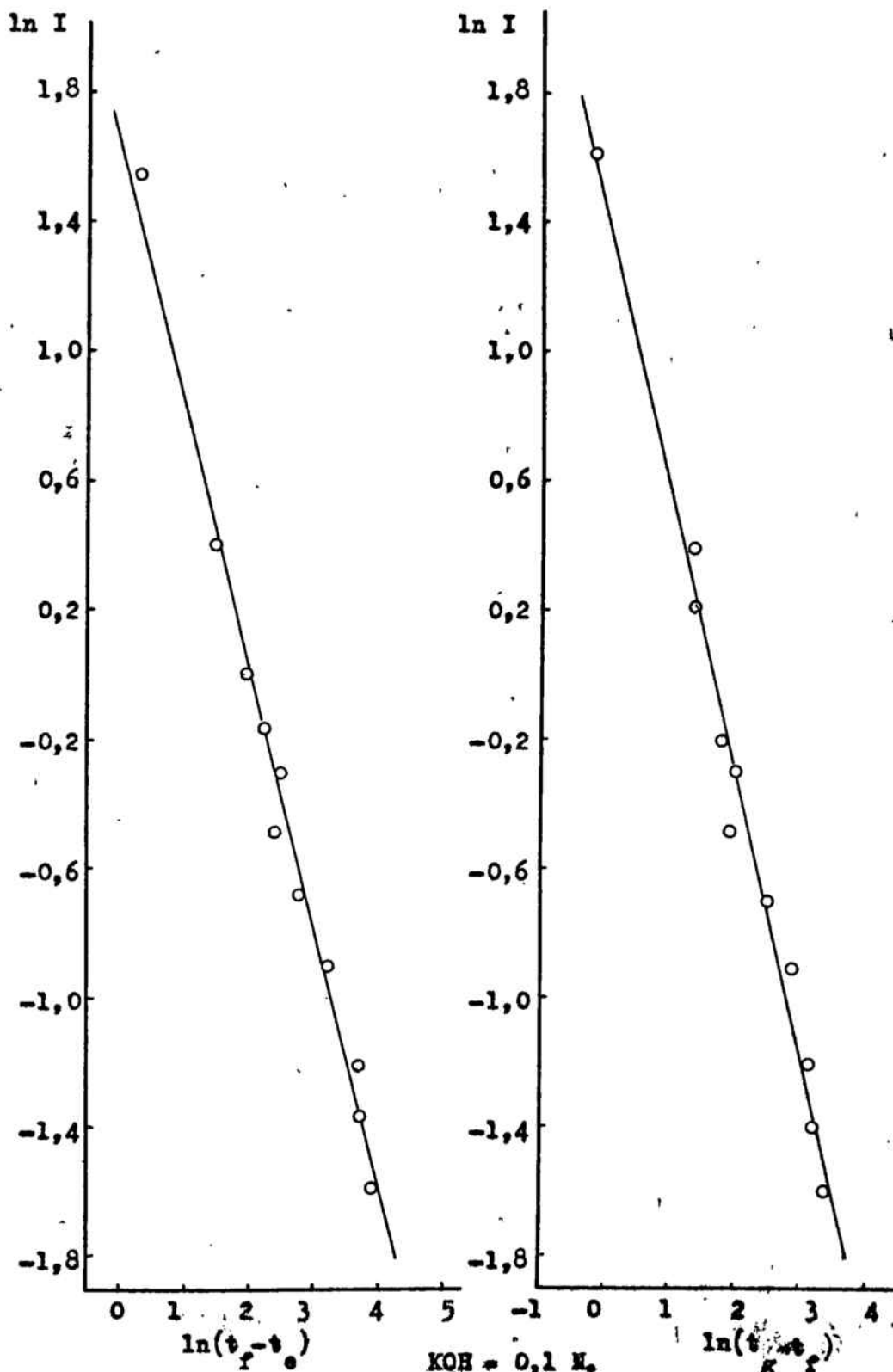


Fig. 1.7.



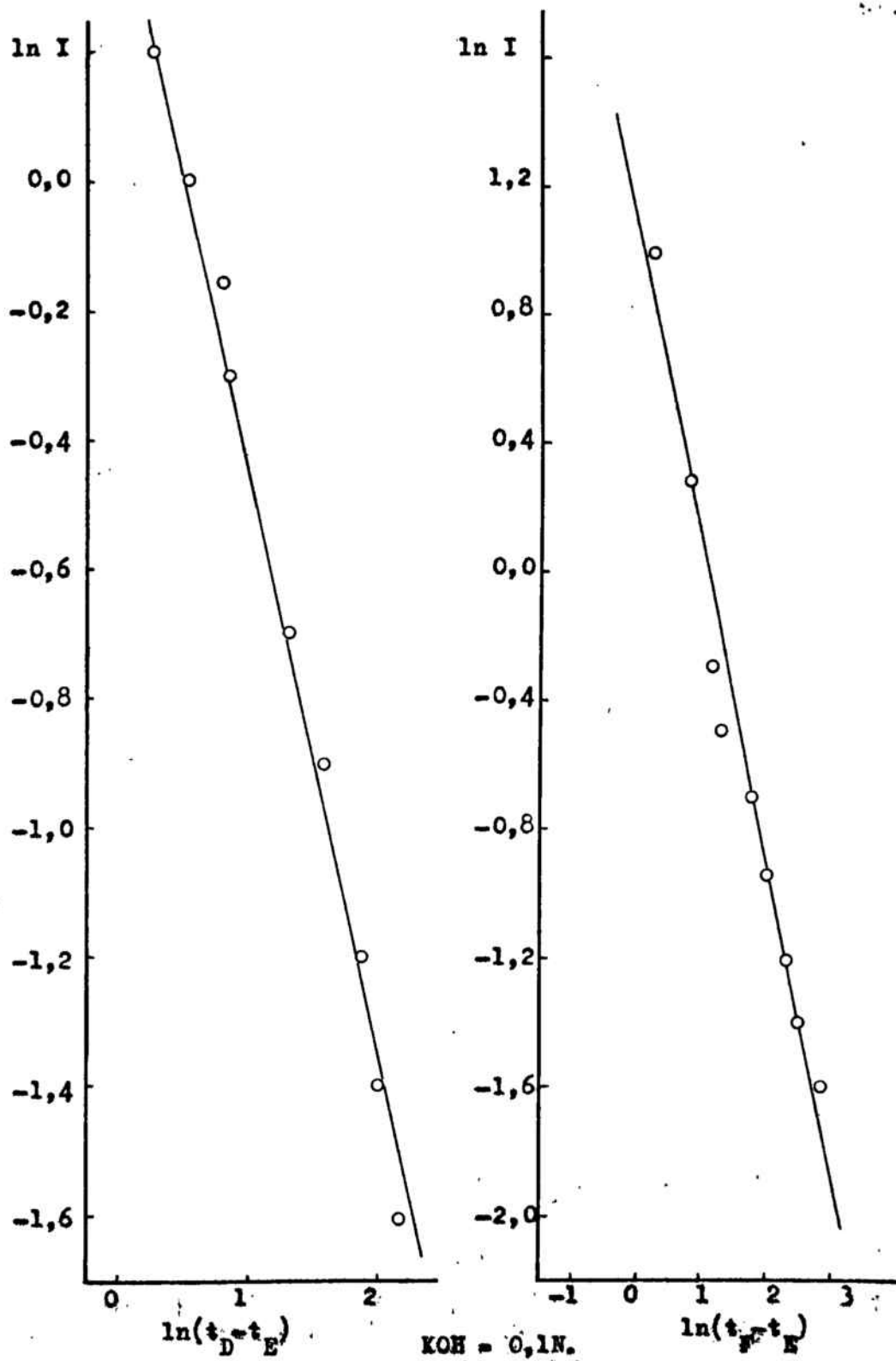
KOH = 0,1 N.
 $v = 2$ cm/s.
 l — anodizado.

Fig. 3.57.



KOH = 0,1 N.
 $v = 2$ c.c./m.
 i or anodizado.

Fig. 1.29.



KOH = 0,1N.
 $v = 2 \text{ g. g. / s.}$
 2# anodizado.

Fig. 3.39.

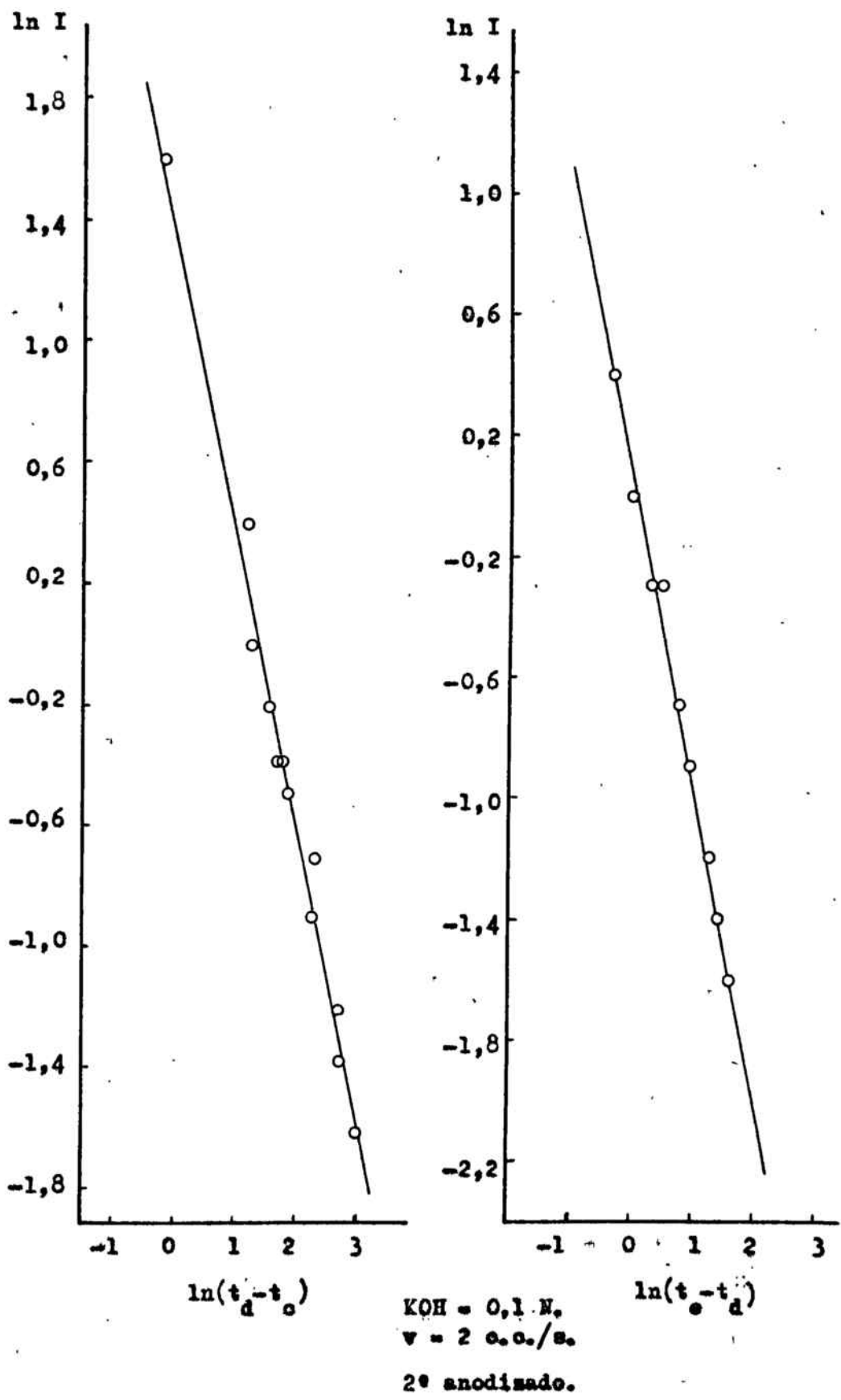
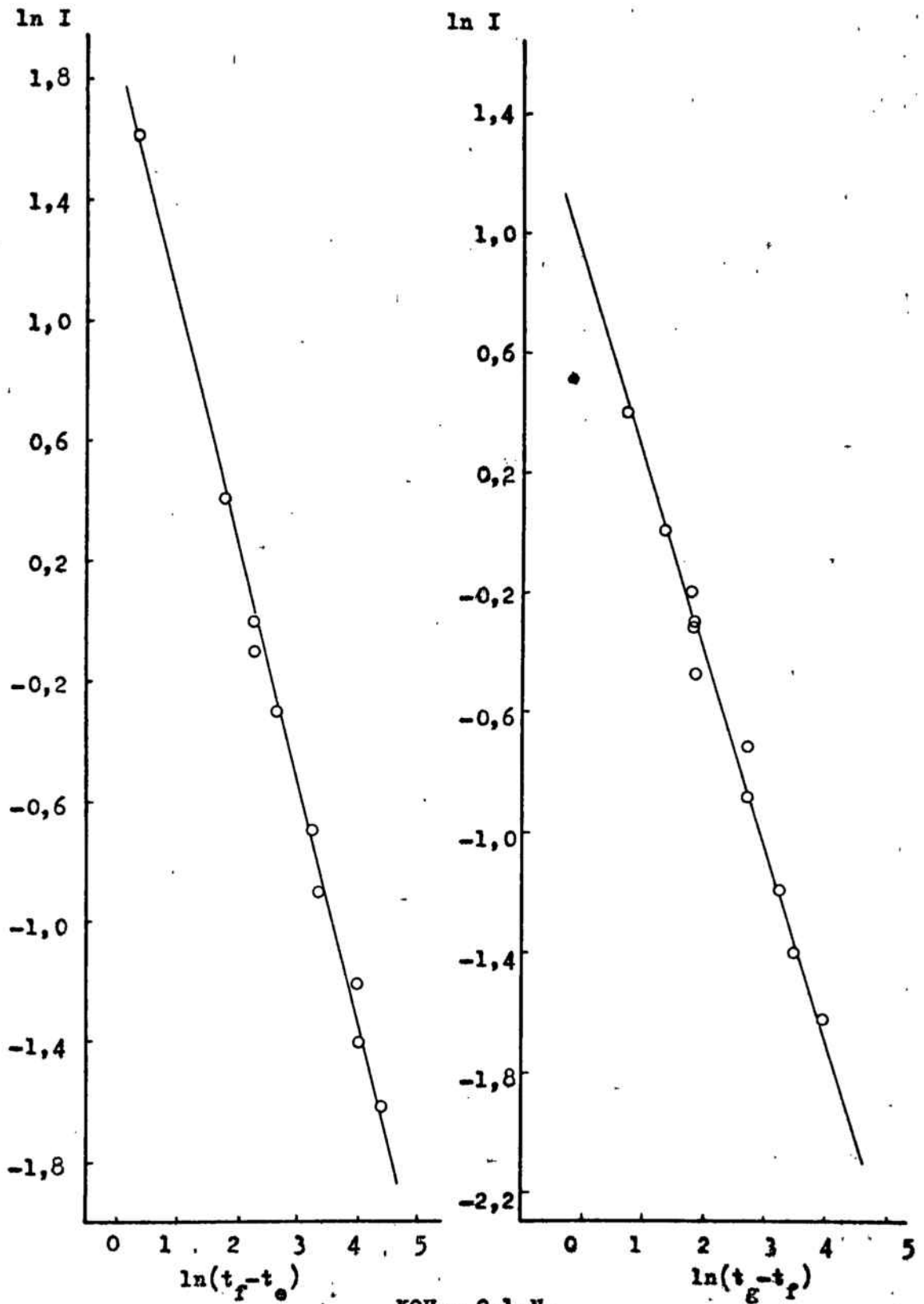


Fig. 3.40.



KOH = 0,1 N.

 $v = 2$ o.e./s.2^o anodizade.

Tabla 3.31.

I/mA.	$t_C/s.$	$t_D/s.$	$t_E/s.$	$t_F/s.$	$t_G/s.$	$t_c/s.$	$t_d/s.$	$t_e/s.$	$t_g/s.$
2,25	15	40	54	5216	5244	24	240	372	708
2,50	18,8	30	39	2172	2188	7,2	-	-	-
2,60	8	18	36	3042	3060	12	120	249	439
2,75	12	27	39	1791	2010	9	114	170	300
3,25	7,5	19,2	27,8	999	1011	4,8	70	96	163
3,60	6	-	15	774	789	3	6	9	66
3,75	6	13,2	19,9	618	630	2,4	6	10	78,6
4,50	8	12	18,6	380	394	1,8	6	8,4	66
4,60	11	15	21	369	376	4,5	9	15	96
4,75	4,8	8,7	13,2	269	270	1,5	5,4	-	66
4,75	6	12	14,4	320	321	1,5	4,8	7,2	66
5,00	-	-	3,8	136	141	-	-	3	15,8
5,25	9	12	18	198	204	1,8	5,4	10,2	54
5,50	5,9	8,4	12,6	190	192	1,2	3	5,1	36
5,60	4,5	7,5	11,3	170	177	1,2	3,6	6	36
5,75	4,2	6,6	10,8	162	168	1,2	3,6	5,4	46
6,00	3,6	5,7	8,4	132	135	4,5	6	18,8	29
6,60	3	4,8	7,2	92,4	94,2	-	4,5	-	19,5
6,80	3,6	5,4	7,8	78,6	80	-	4,5	-	20,3
7,00	3	4,8	7,2	69	70	0,8	3,6	7,2	19,2
7,40	2,4	-	3,6	50	53,4	1,2	3	4,2	14,4
7,80	1,8	3,6	4,8	35	37,8	0,8	1,8	2,7	12,3
8,00	2,4	3,6	4,8	33,8	35,8	0,9	1,8	2,7	13

Tiempos de proceso correspondientes al primer semiciclo anódico y primer semiciclo catódico.

Concentración de KOH = 0,75 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Tabla 3.32

I/ mA.	ln I	$1/t_D - t_C$	$\ln(t_E - t_D)$	$\ln(t_F - t_E)$	$\ln(t_G - t_F)$
2,25	0,8109	0,0400	2,6391	8,5491	3,3322
2,50	0,9163	0,0893	2,1972	7,6653	2,7726
2,60	0,9555	0,1000	2,8904	8,0084	2,8904
2,75	1,0116	0,0667	2,4849	7,4685	-
3,25	1,1739	0,0787	2,1518	6,8785	2,4849
3,60	1,2809	-	-	6,6320	2,7081
3,75	1,3219	0,1389	1,9002	6,3938	2,4849
4,00	1,3863	0,2000	-	6,2691	-
4,25	1,4469	0,2703	2,0541	6,0064	-
4,50	1,5041	0,2500	1,8871	5,8900	2,6391
4,60	1,5261	0,2500	1,7918	5,8260	2,7726
4,75	1,5581	0,2564	1,5041	5,5444	2,3026
5,25	1,6582	0,3333	1,7818	5,1930	1,7918
5,50	1,7047	0,4000	1,4351	5,1762	-
5,60	1,7228	0,3333	1,3350	5,0670	1,9459
5,75	1,7492	0,4167	1,4351	5,0186	1,7918
6,00	1,7918	0,4761	0,9933	4,8171	1,0986
6,60	1,8871	0,5556	0,8755	4,4450	0,5878
6,80	1,9169	0,5556	0,8755	4,2599	1,2238
7,00	1,9459	0,5556	0,8755	4,1239	0,0000
7,40	2,0015	-	-	3,8373	-
7,80	2,0541	0,5556	0,1823	3,4078	1,0296
8,00	2,0794	-	0,1823	3,3673	0,6931
8,20	2,1041	-	0,2624	3,3742	0,3365

Tiempos de proceso correspondientes al primer semiciclo anódico.

Concentración de KOH = 0,75 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Tabla 3.55

I/mA.	$t_C/s.$	$t_D/s.$	$t_E/s.$	$t_F/s.$	$t_G/s.$	$t_C/s.$	$t_d/s.$	$t_e/s.$	$t_g/s.$
2,50	6	12	-	2868	2874	17,3	-	-	250
2,75	6	18	24	2316	2334	12	216	-	408
3,25	4,8	7,8	12,6	1255	1265	6,9	-	-	210
3,60	3	-	9	920	930	6	57	-	122
3,75	4,2	6	9,6	680	684	6,6	15,6	-	105
4,50	1,8	7,2	9,6	425	432	4,8	15,6	-	90
4,60	-	-	12	360	366	-	24	80	207
4,75	3,6	4,8	7,2	330	336	-	-	-	-
5,25	3,6	6	10,2	208	216	4,2	7,5	42	69
5,50	2,4	4,8	7,2	200	204	-	-	-	42
5,60	1,5	-	4,5	160	166	3	6	19,8	39
5,75	2,4	3,6	6	168	174	-	-	-	-
6,00	1,2	-	2,4	140	145	3	13,5	-	30
6,20	2,4	-	6	130	133	3,6	7,2	12	33,6
6,40	1,8	-	4,8	112	114	3,6	7,8	11,4	19,2
6,60	2,4	-	6,6	110	113	3,8	9,8	15	36
6,80	1,8	-	3,6	90	94	4,5	10,5	15,8	38,3
7,00	1,2	-	3,6	80	83	3,6	7,3	12	33,6
7,20	1,2	-	2,4	64,8	68,4	3,6	7,8	11,4	19,2
7,40	1,8	-	2,7	47	49,2	3	8,4	-	14,4
7,60	1,2	-	2,4	39	42	3	6	8,7	13
7,80	1,2	-	2,4	47	50	3	6	8,1	12,3
8,00	1,2	-	2,4	40	43	3	6	8	13,8

Tiempos de roceso correspondientes al segundo semiciclo anódico y segundo semiciclo cático.

Concentración de KOH = 0,75 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.o./s.

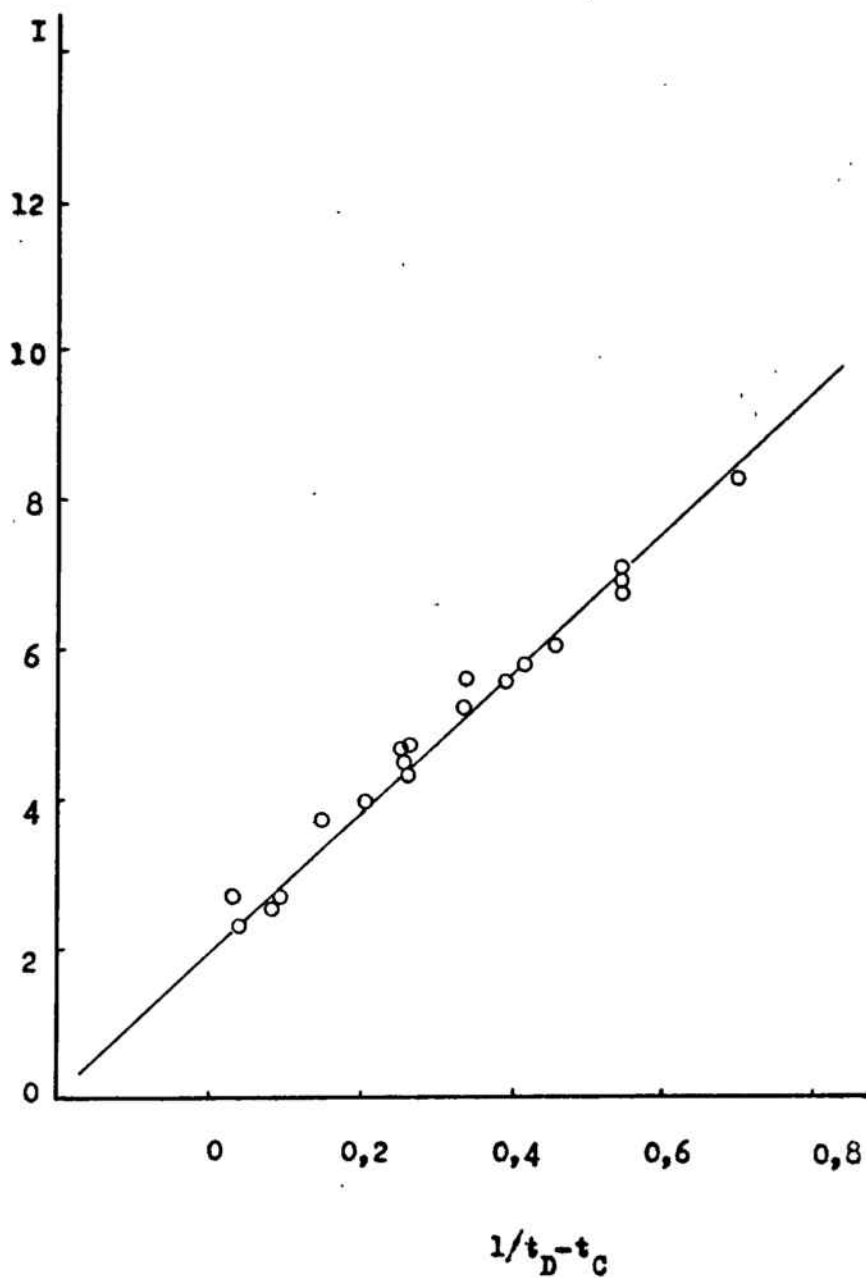
Tabla 5.34

I/ mA.	ln I	$\ln(t_d - t_c)$	$\ln(t_e - t_d)$	$\ln(t_g - t_e)$
2,25	0,8109	5,3753	4,8828	5,1240
2,60	0,9555	4,6821	4,8598	5,0560
2,75	1,0116	4,6540	4,0254	4,8686
3,60	1,2809	1,0986	3,4865	4,0430
3,75	1,3219	1,2809	-	-
4,50	1,5041	1,4351	-	4,0540
4,60	1,5261	1,5041	3,4965	-
4,75	1,5581	1,3610	-	3,4400
5,25	1,6582	1,2809	1,5686	2,8390
5,50	1,7047	0,5878	-	3,4343
5,60	1,7228	0,8755	-	3,4011
7,00	1,9459	-	-	2,7470
7,20	1,9741	0,5878	1,0986	2,4850
7,40	2,0015	1,0986	-	2,4340
7,60	2,0281	-0,1054	-	2,3030
7,80	2,0541	0,1823	-	2,2620
8,00	2,0794	-0,1054	-	2,3322
8,20	2,1041	0,0488	-	2,2300
9,00	2,1972	0,0000	-	-
10,00	2,3026	-0,1054	-	-

Tiempos de proceso correspondientes al primer semiciclo catódico.

Concentración de KOH = 0,75 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

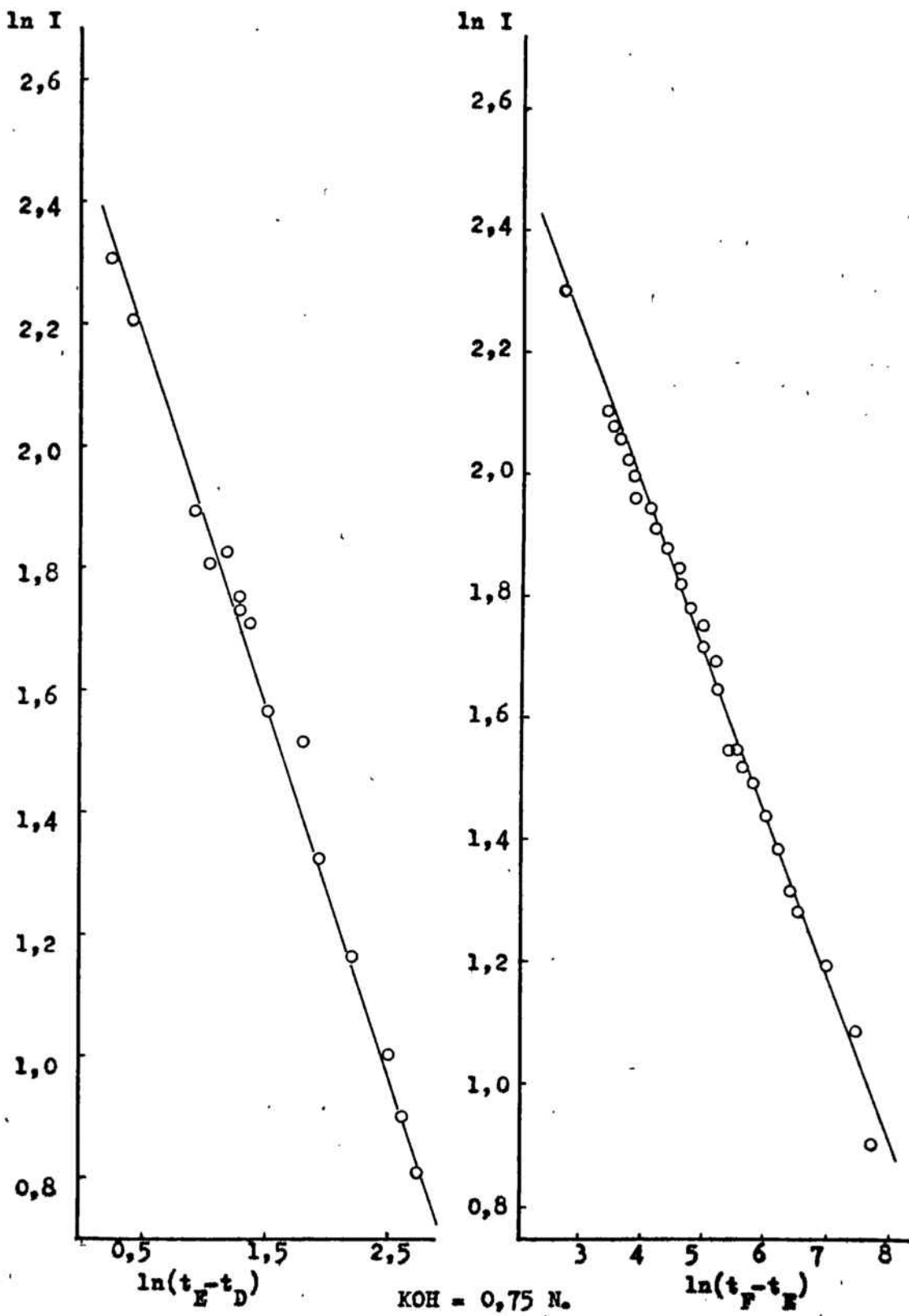


Concentración de KOH = 0,75 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

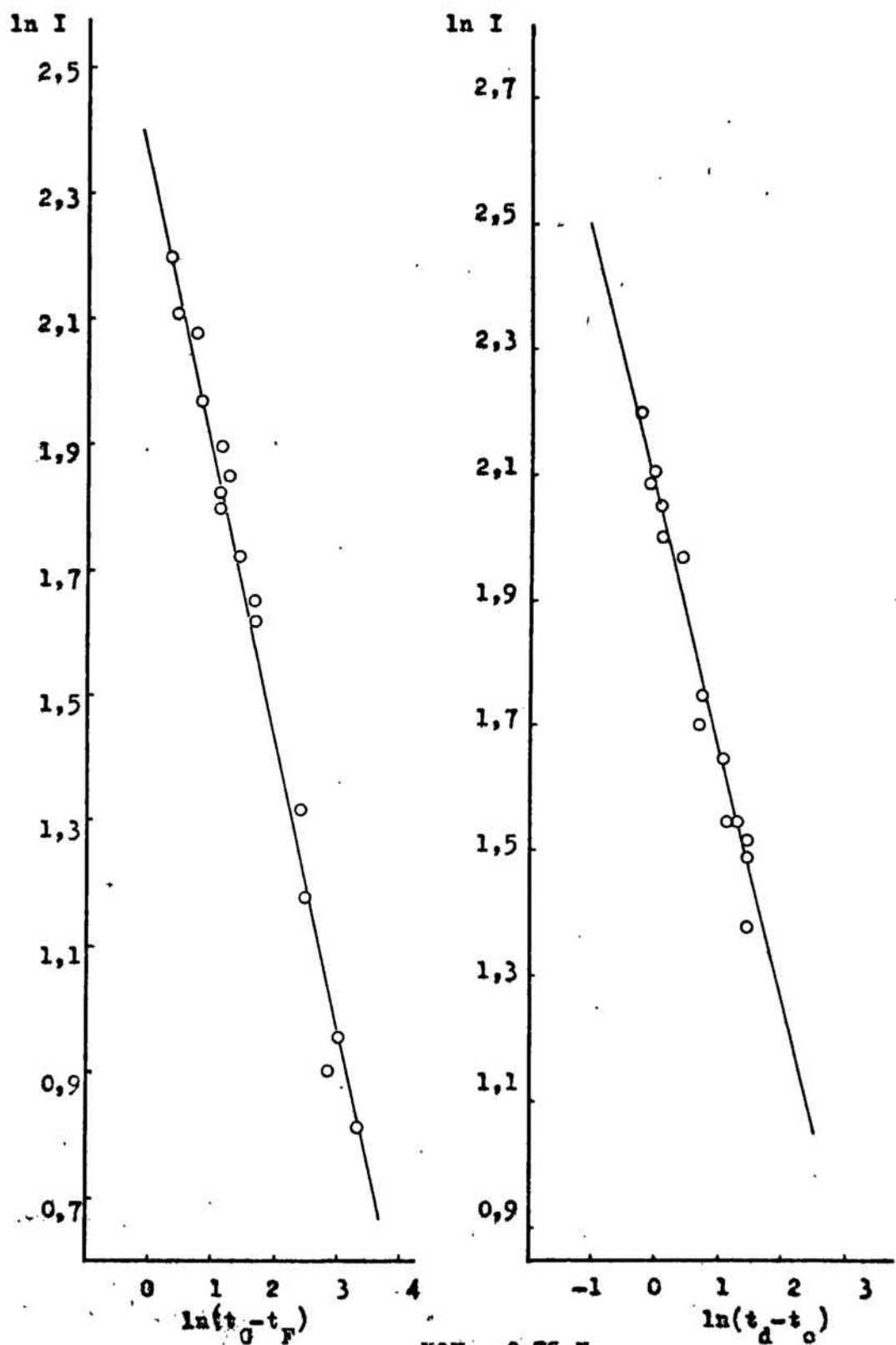
Primer semiciclo anódico.

Fig. 3.40.



KOH = 0,75 N.
v = 2 c.c./s.
1^{er} anodizado.

Fig. 3.46



KOH = 0,75 N.
 $v = 2$ c.c./s.
1^{er} anodizado.

Tabla 3.35

I/mA.	t _C /s.	t _D /s.	t _E /s.	t _F /s.	t _G /s.	t _C /s.	t _d /s.	t _e /s.	t _f /s.	t _g /s.
3,75	5	11	14,2	1388	1400	10,4	15,6	31,2	129	165,6
4,00	3	8	13,8	1135	1150	-	7,8	18	97,2	126
4,25	5,2	13,4	18	914	926	10,5	12,6	53,4	108	142,5
4,50	4,2	9,4	14,2	736	741	7,2	20,4	44,4	87,6	114
4,75	4	8,3	13,2	562	569	7,2	18	41,5	74,5	99,6
5,00	2	5,4	8,4	462	468	5,3	-	19,3	47,3	69
5,25	2,6	5,4	7,6	422	425	4,5	12	21,4	40,5	66
5,50	3,3	6,6	9,7	434	440	4,8	8,4	33,6	51,6	69,6
6,00	1,7	4,2	5,7	267	270	3	4,8	11,4	23,4	36,6
6,50	2,7	5,2	7	215	217	-	3,6	10,5	19,5	39
7,00	1,9	3,9	5,2	169	171	1,2	5,7	8,7	18,6	29,1
7,50	1,6	3,4	4,4	108	110	1,5	-	6,8	13,5	22,5
8,00	1,5	2,6	3,6	94	96	0,7	3,2	5,4	11	17,2
9,00	2,4	4	5,8	68	69	-	2	6,7	11	22
10,00	1,4	2,6	3,6	44	45	-	3	-	8	19,2
11,00	1,8	2,8	4	31,6	33	-	1,2	4	6,6	12,2
12,50	1,6	2,6	3,9	29,4	31	0,6	-	2,4	7,8	19,8
15,00	1,1	1,8	2,4	13,6	15	-	1,1	3	4,3	8,4

Tiempos de proceso correspondientes al primer semiciclo anódico y primer semiciclo catódico.

Concentración de KOH = 1,0 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Tabla 3.36

I/ mA.	ln I	1/t _D -t _C	ln(t _E -t _D)	ln(t _F -t _E)	ln(t _G -t _F)
3,75	1,3218	0,1667	-	7,2253	2,4849
4,00	1,3863	0,2000	1,7579	7,0222	2,7081
4,25	1,4469	0,1219	1,5260	6,7979	2,4849
4,50	1,5041	0,1923	1,5686	6,5817	-
4,75	1,5581	0,2325	1,5892	6,3077	1,9021
5,00	1,6094	0,3030	1,0986	6,1172	1,7405
5,25	1,6582	0,3571	0,7885	6,0268	1,0986
5,50	1,7047	0,3030	1,1314	6,0504	1,7918
6,00	1,7918	0,4000	0,4055	5,5657	1,2528
6,50	1,8718	0,4000	0,5878	5,3375	0,6931
7,00	1,9459	0,5000	0,2624	5,1000	0,5878
7,50	2,0149	0,5556	0,0000	4,6405	0,5306
8,00	2,0794	-	0,0000	4,5042	0,5306
9,00	2,1972	0,6250	-	4,1304	0,0000
10,00	2,3026	0,8833	-	3,6988	0,0000
11,00	2,3979	-	-	3,3178	-
12,50	2,5257	-	-	3,2426	-
15,00	2,7081	-	-	2,4159	-

Tiempos de proceso correspondientes al primer semiciclo anódico.

Concentración de KOH = 1,0 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Tabla 3.37

I/ mA.	ln I	ln(t _e -t _d)	ln(t _f -t _e)	ln(t _g -t _f)
3,75	1,3218	2,7473	4,5829	3,6000
4,00	1,3863	-	4,3720	3,3604
4,25	1,4469	3,7087	4,0000	3,5410
4,50	1,5041	3,1781	3,7751	3,2734
4,75	1,5581	3,1570	3,4965	3,2229
5,00	1,6094	-	3,3322	3,0773
5,25	1,6282	2,4849	2,8034	3,2387
5,50	1,7047	3,2268	2,8904	2,8904
6,00	1,7918	1,8871	2,4849	2,5802
6,50	1,8718	-	2,1972	2,9704
7,00	1,9459	1,0986	2,2925	2,3515
7,50	2,0149	-	1,9021	2,1972
8,00	2,0794	0,7825	1,7228	1,8245
9,00	2,1972	-	1,4586	-
11,00	2,3979	-	0,9555	1,7228

Tiempos de proceso correspondientes al primer semiciclo catódico.

Concentración de KOH = 1,0 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Tabla 3.38

I/mA.	t _C /s.	t _D /s.	t _E /s.	t _F /s.	t _G /s.	t _O /s.	t _d /s.	t _e /s.	t _f /s.	t _g /s.
3,75	4,6	15,6	21,2	1800	1804	9,6	-	-	182,5	209
4,00	2,8	8,4	12	1270	1276	7,8	-	32,4	109,2	140,4
4,25	4,3	9,4	13,6	1426	1432	6	17	24	122,4	155
4,50	3,2	7,2	10,6	860	866	6,6	-	-	105,6	134
4,75	3,6	8,6	12	748	752	9,6	15,6	45	90	115,2
5,00	2	3,4	5,7	430	433	4,2	12	-	42,9	49,9
5,25	3	5,6	8,2	460	465	6	12	27	52,5	72,5
5,50	2,8	5	7,2	492	497	6	10	21,6	57,6	74,4
6,00	1,2	2,4	3,9	246	250	5,1	-	8,4	25,2	36
6,50	2,5	4,2	5,8	220	222	4,5	-	11,1	29,7	41,9
7,00	1	1,9	2,9	162	166	2,1	4,2	7,5	18,9	26,4
7,50	0,9	1,8	2,6	105	108	1,8	-	6	13,2	21,6
8,00	0,8	1,3	2	98	101	1,8	4,4	6,8	12	19,4
9,00	1,9	3	4,0	76	80	0,8	-	5,4	9,6	15,6
10,00	1,4	2,2	2,8	40	41	-	-	-	-	15,6
11,00	1,4	2	3	30	33	1,4	-	3	6,6	11,1
12,50	1,4	2	3	26	29	1,7	-	3,6	8,4	14
15,00	1	1,5	2	-	16	1,6	-	2,6	4,8	7,8

Tiempos de proceso correspondientes al segundo semociclo anódico y segundo semiciclo catódico.

Concentración de KOH = 1,0 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Tabla 3.39

I/ mA.	ln I	$1/(t_D - t_C)$	$\ln(t_E - t_D)$	$\ln(t_F - t_E)$
3,75	1,3218	0,0909	1,7228	7,4837
4,00	1,3863	0,1786	1,2809	7,1373
4,25	1,4469	0,1961	1,4351	7,2530
4,50	1,5041	0,2500	1,2238	6,7445
4,75	1,5581	0,2000	1,2238	6,6012
5,00	1,6094	-	0,8329	6,0504
5,25	1,6582	0,3846	0,9555	6,1132
5,50	1,7047	0,4545	0,7885	6,1837
6,00	1,7918	0,8333	0,4055	6,0500
6,50	1,8718	0,4000	0,4700	5,3669
7,00	1,9459	1,1111	0,0000	5,0695
7,50	2,0149	1,1111	-0,2231	4,6289
8,00	2,0794	-	-0,3567	4,5643
9,00	2,1972	0,9091	-	4,2767
10,00	2,3026	1,2500	-0,5108	3,6163
11,00	2,3979	1,6667	-	3,2958
12,50	2,5257	-	-	3,1355

Tiempos de proceso correspondientes al segundo semiciclo anódico.

Concentración de KOH = 1,0 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Tabla 3.40

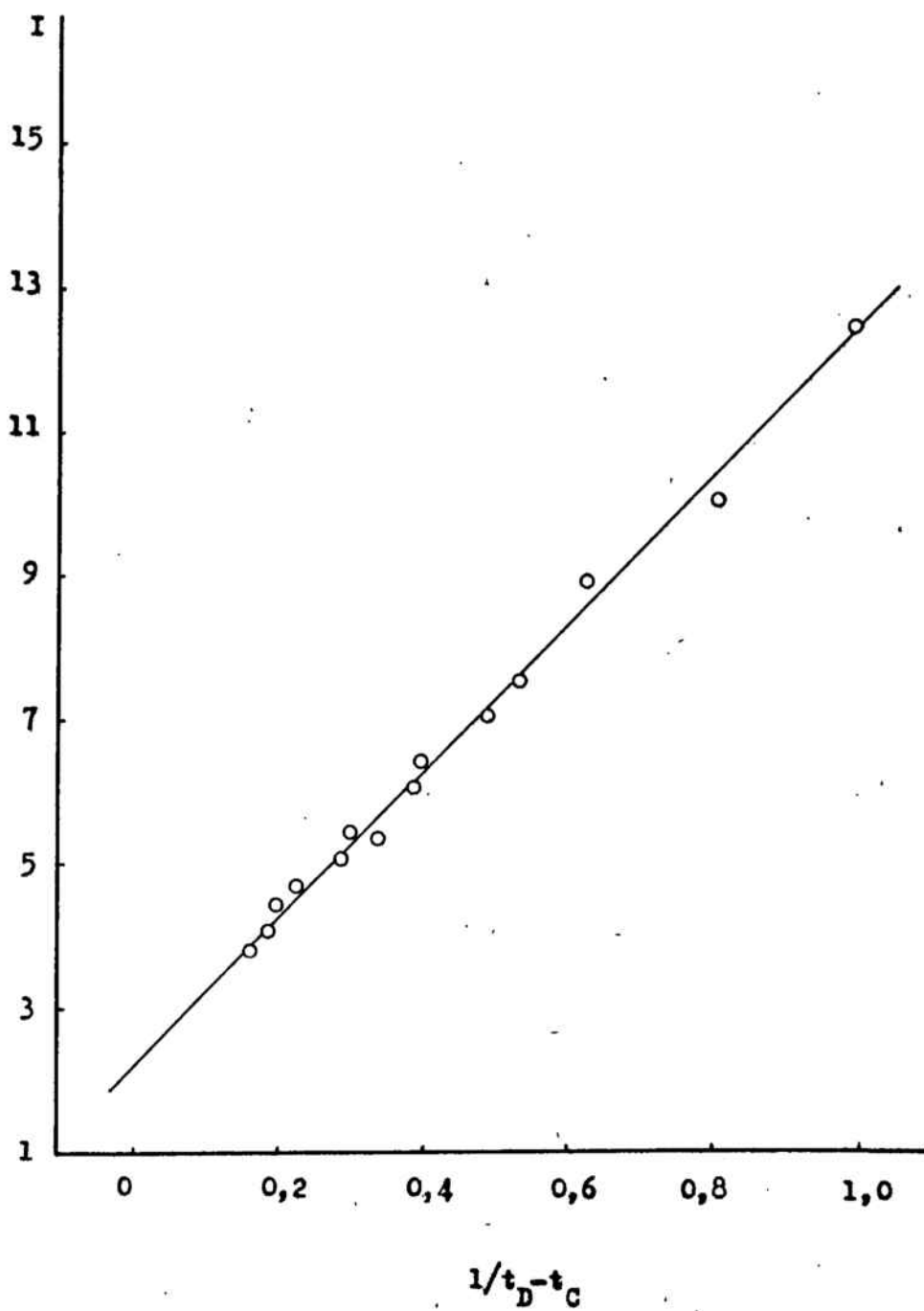
I/mA.	ln I	$\ln(t_e - t_d)$	$\ln(t_f - t_e)$	$\ln(t_g - t_f)$
4,00	1,3863	-	4,3412	3,4404
4,25	1,4469	-	4,5890	3,4965
4,50	1,5041	-	-	3,3464
4,75	1,5581	3,3810	3,8067	3,2268
5,00	1,6094	-	3,4308	-
5,25	1,6582	2,7081	3,2387	2,9957
5,50	1,7047	2,4510	3,5835	2,8214
6,00	1,7918	1,1932	2,8214	2,3795
6,50	1,8718	-	2,9232	2,5014
7,00	1,9459	1,1932	2,4336	2,0149
7,50	2,0149	-	1,9741	2,1633
8,00	2,0794	0,8755	1,6487	2,0015
9,00	2,1972	-	1,4351	1,7918
11,00	2,3979	0,4700	1,2809	1,5041
12,50	2,5257	0,6419	-	-
15,00	2,7081	0,0000	-	-

Tiempos de proceso correspondientes al segundo semiciclo catódico.

Concentración de KOH = 1,0 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Fig. 2, 1, 1.

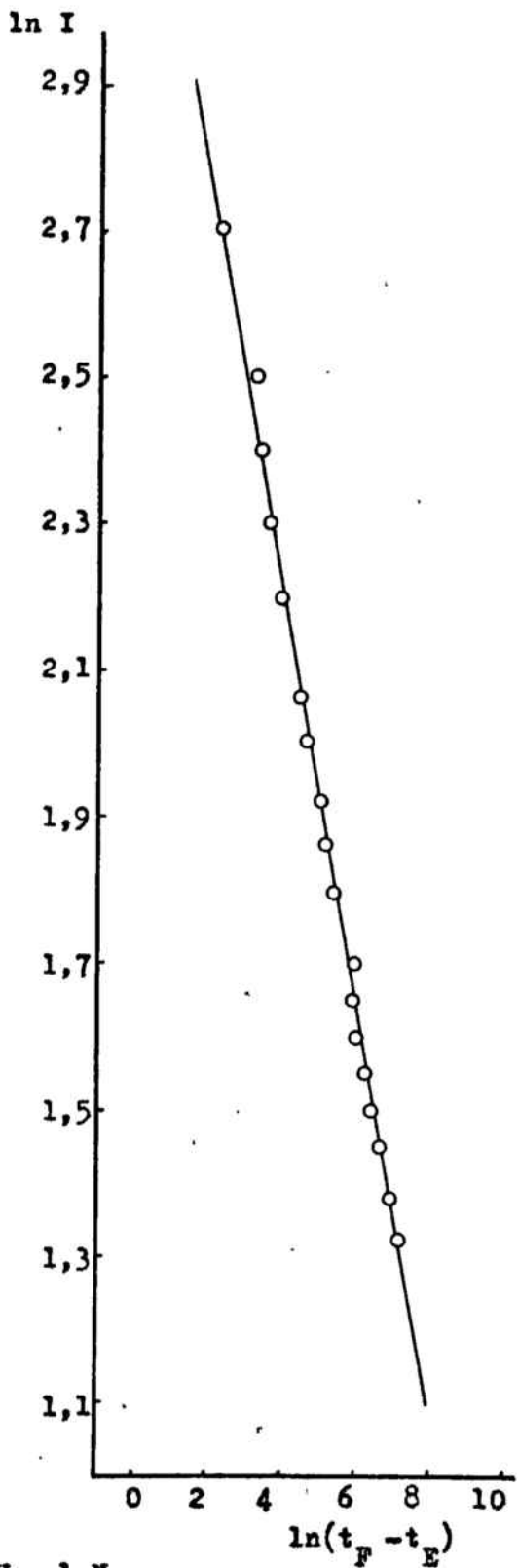
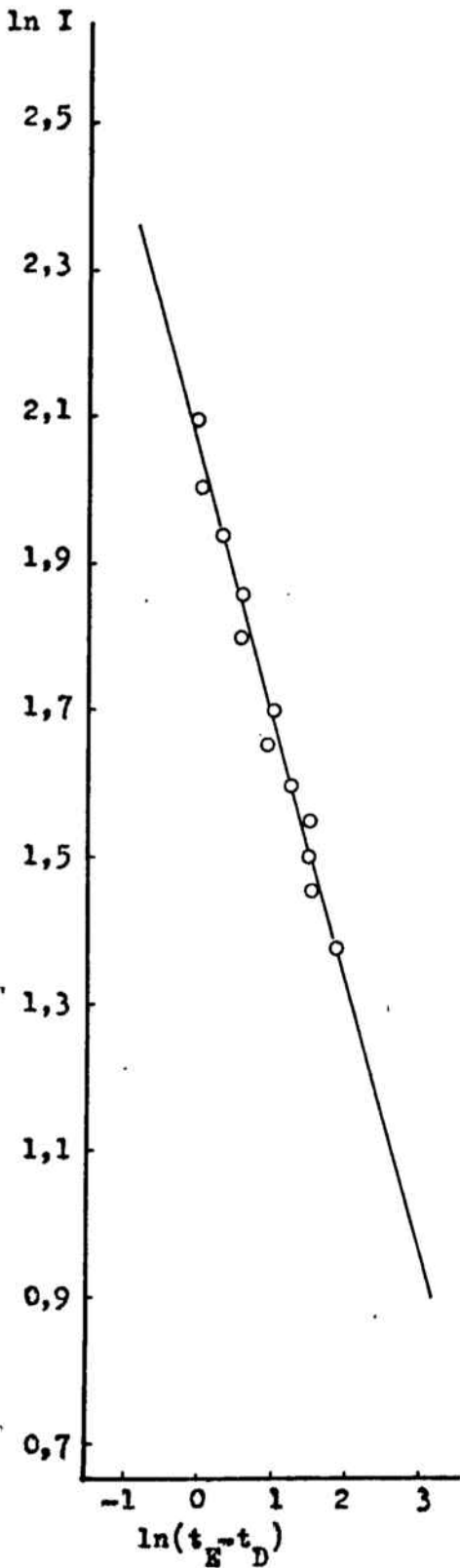


Concentración de KOH = 1 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 o.c./s.

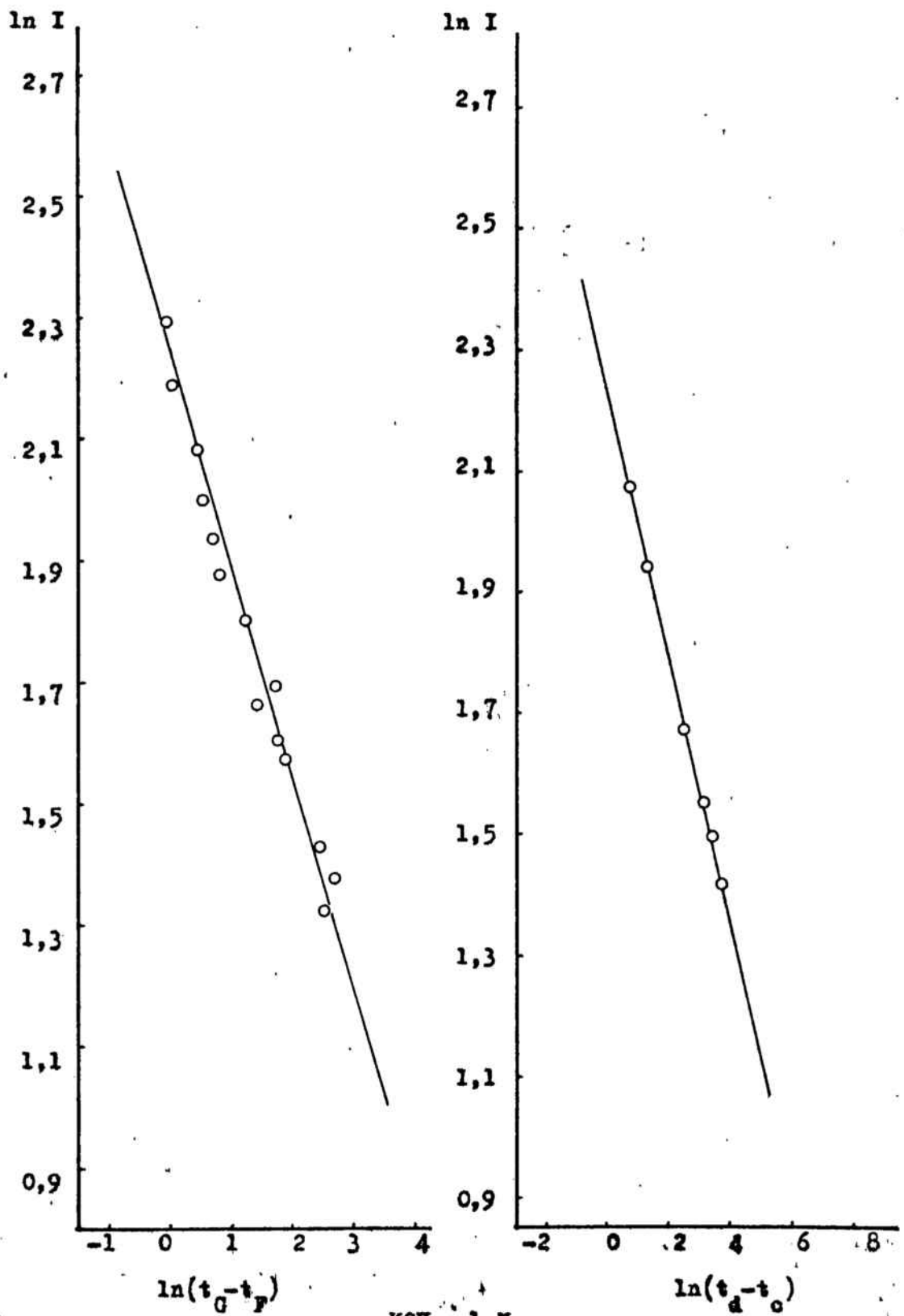
Primer semiciclo anódico.

Fig. 2.15.



KOH = 1 N.
 v = 2 c.c./s.
 1^{er} anodizado.

Fig. 2.46



KOH = 1 N.
V = 2 c.c./a.
1^{er} anodizado.

Fig. 3.41

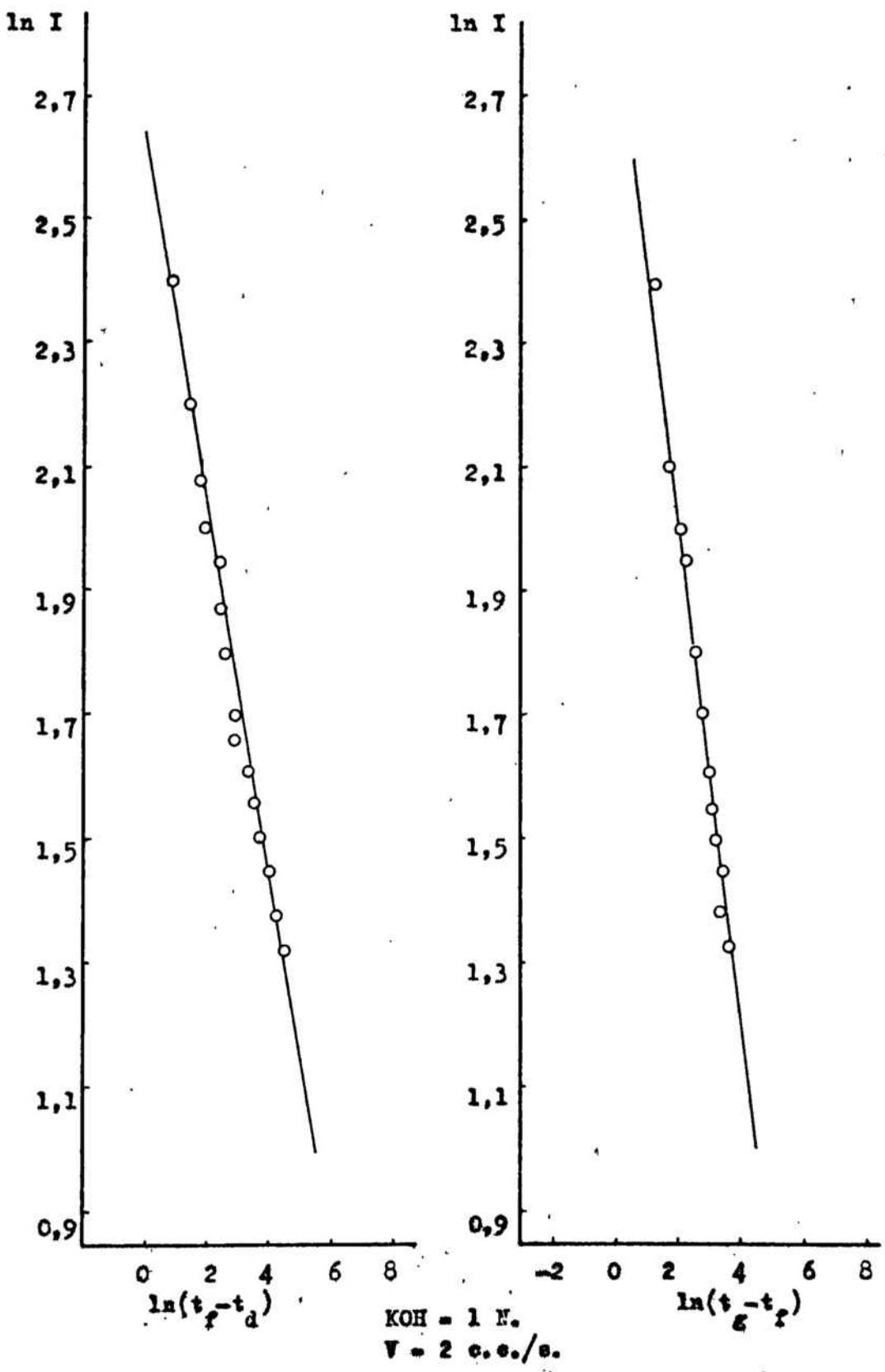
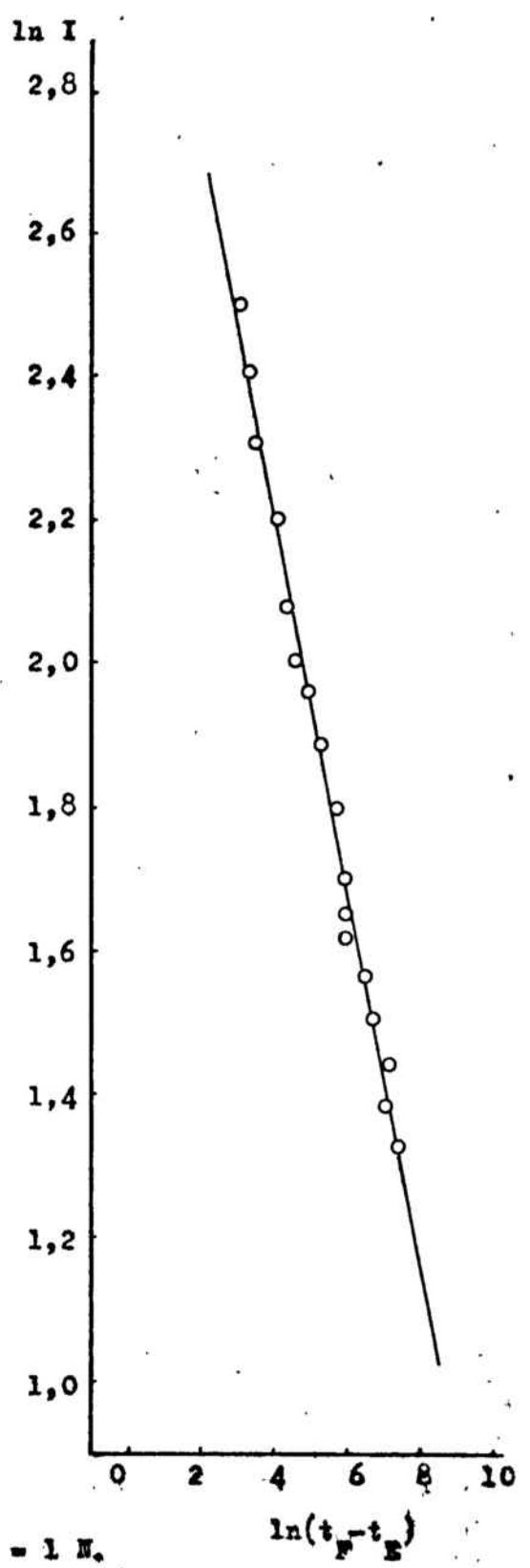
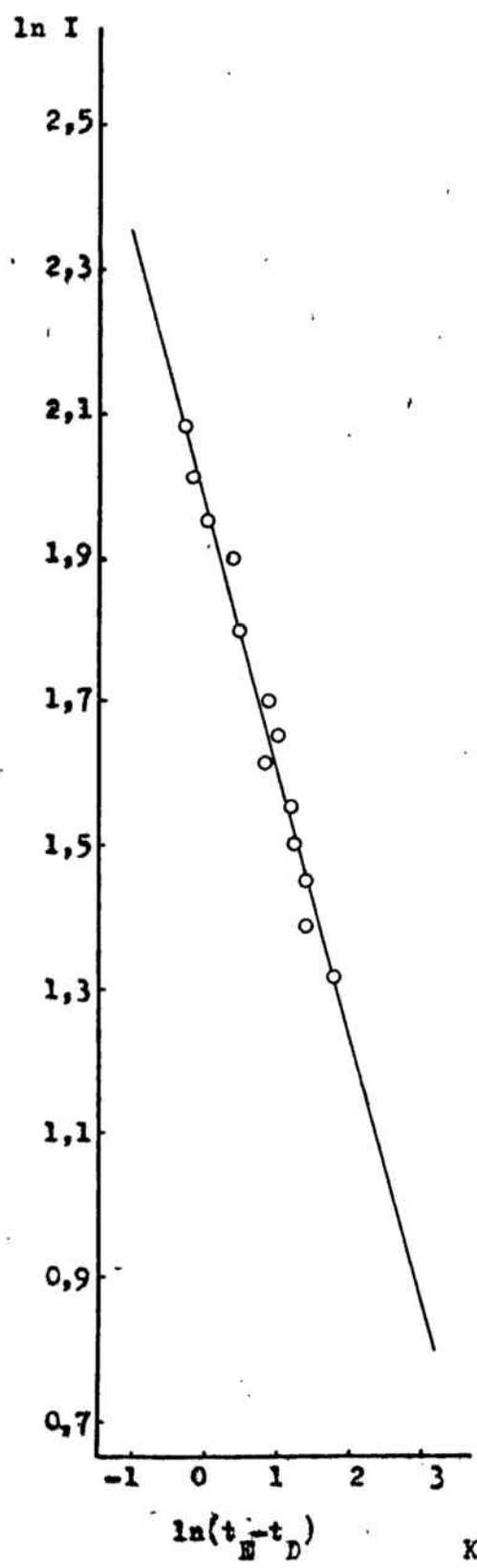
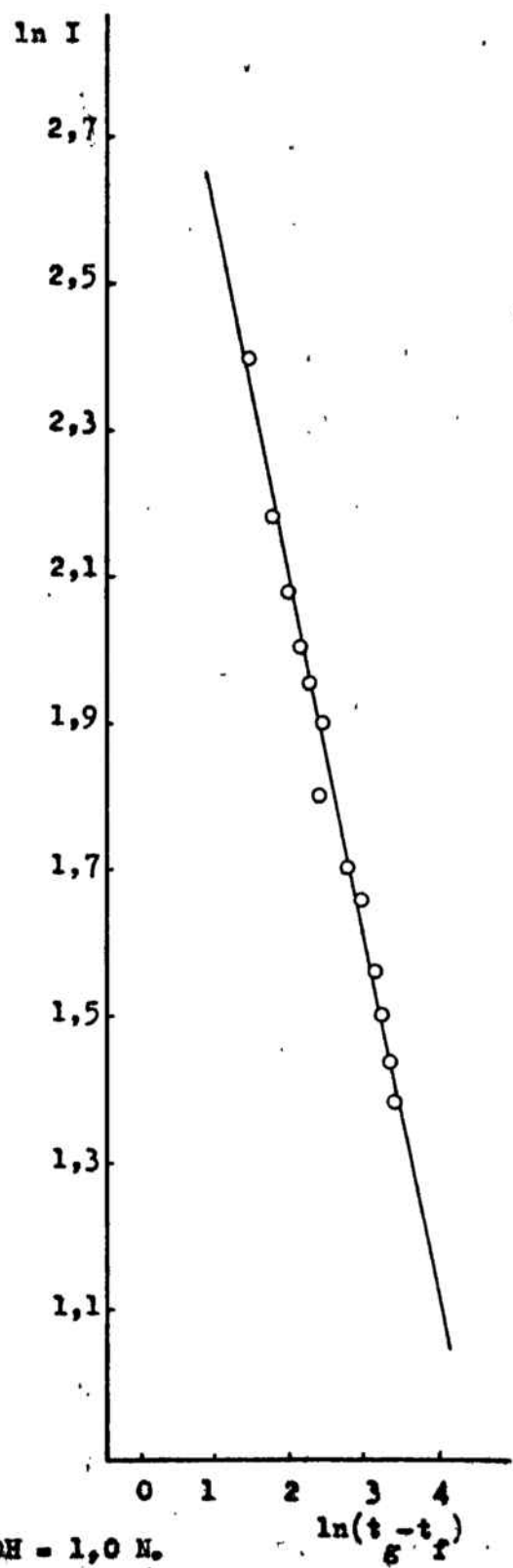
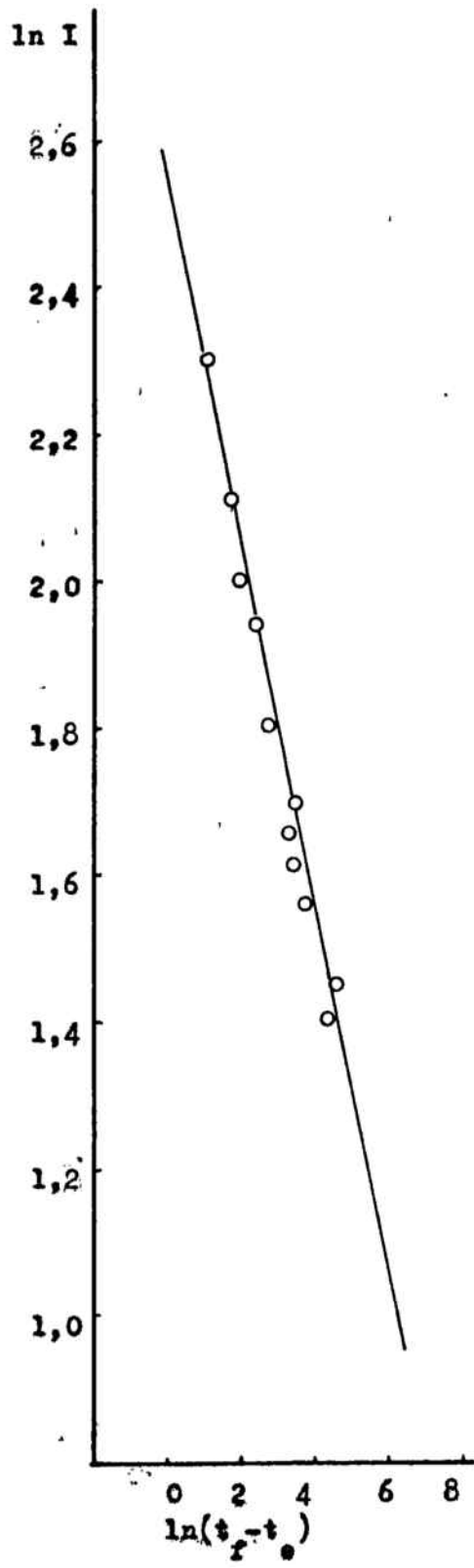


Fig. 4.



KOH = 1 N.
V = 2 c.c./s.
2° anodizado.

Fig. 3.49.



KOH = 1,0 N.
v = 2 c.s./s.
2º anodizado.

3.2.2.3.

CAMPO ELECTRICO EN LAS PELICULAS DE OXIDO - SOBRETENSION DE ELECTRODO.

RELACIONES CON LA DENSIDAD DE CORRIENTE.

El comportamiento electroquímico del metal cuando se le somete a un proceso de oxidación anódica queda lugar a la formación de películas insolubles, se ve afectado directamente por las propiedades físico-químicas de esta nueva especie que se forma sobre su superficie.

El conocimiento del comportamiento de la película de óxido, sobre todo frente al paso de la corriente eléctrica constituye una valiosa ayuda para comprender los fenómenos anódicos y en consecuencia el carácter pasivante o no de la misma.

Por lo general, las películas porosas por sus características permiten que la superficie metálica pueda estar en contacto directo con la disolución. Este hecho implica que el transporte de electricidad producido por la disolución del metal, es relativamente fácil, necesitándose campos eléctricos a través de la película de óxido relativamente bajos. El fenómeno electroquímico vendrá determinado por la conductividad electrónica.

Cuando la película formada es, por el contrario, muy compacta y posiblemente con una baja conductividad electrónica, dado que la mayoría de los óxidos o hidróxidos de este tipo presentan comportamiento de semiconductor, el fenómeno electroquímico vendrá determinado por la conductividad de los iones generalmente del metal aunque también puedan intervenir los iones O^{2-} presentes en la película de óxido.

La conducción por iones tiene lugar en el caso de películas no porosas, debido a los altos campos eléctricos que se originan por las enormes caídas de potencial que tienen lugar en su seno.

En el caso de las experiencias galvanostáticas en las que el proceso se efectúa a corriente constante, para que la película de óxido aumente en un espesor dx se deberá precisar una caída de potencial extra dV con el fin de que el campo eléctrico en el interior de la película se mantenga constante.

$$E = - \frac{dV}{dx}$$

Se puede suponer que el campo eléctrico E en el interior de la película no varía con el crecimiento de la misma, aunque indudablemente este hecho no se pueda considerar como general, y tomarlo como válido mientras no encontremos razones que lo pongan en duda.

Sea dq , la carga eléctrica precisa este aumento diferencial de espesor de película de óxido en un modelo de crecimiento cilíndrico. Entonces:

$$dq = \frac{nFS\rho}{M} dx$$

M = masa molecular del óxido anódico

ρ = densidad

S = superficie de crecimiento del electrodo

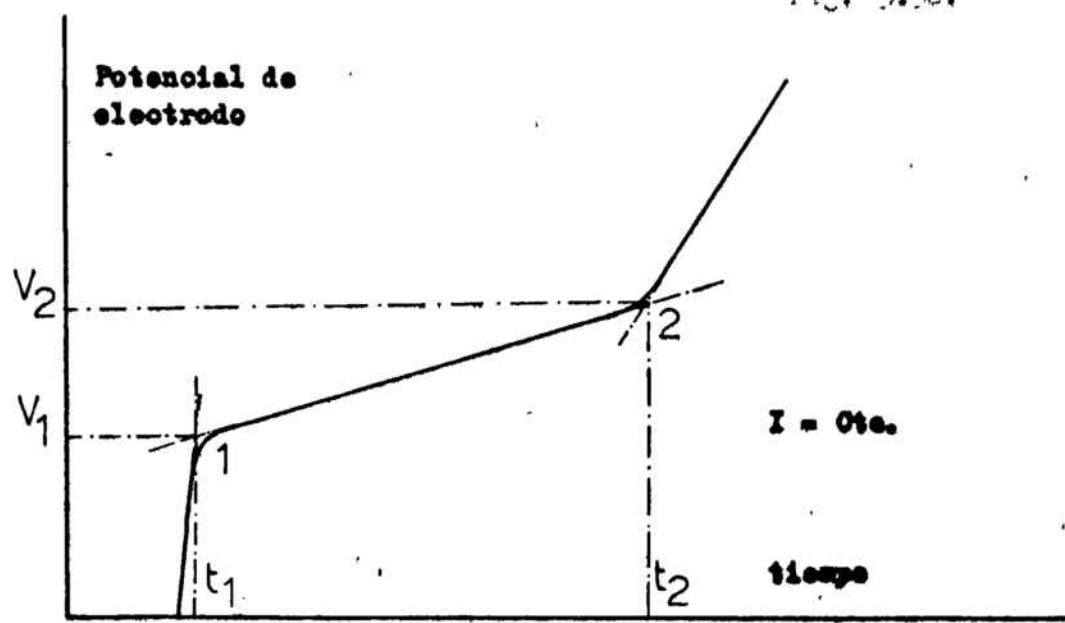
n = número de electrones que intervienen en el proceso electroquímico de formación de óxido, por mol de óxido.

Como hemos supuesto:

$$E = - \frac{dV}{dx} \quad \text{tenemos:}$$

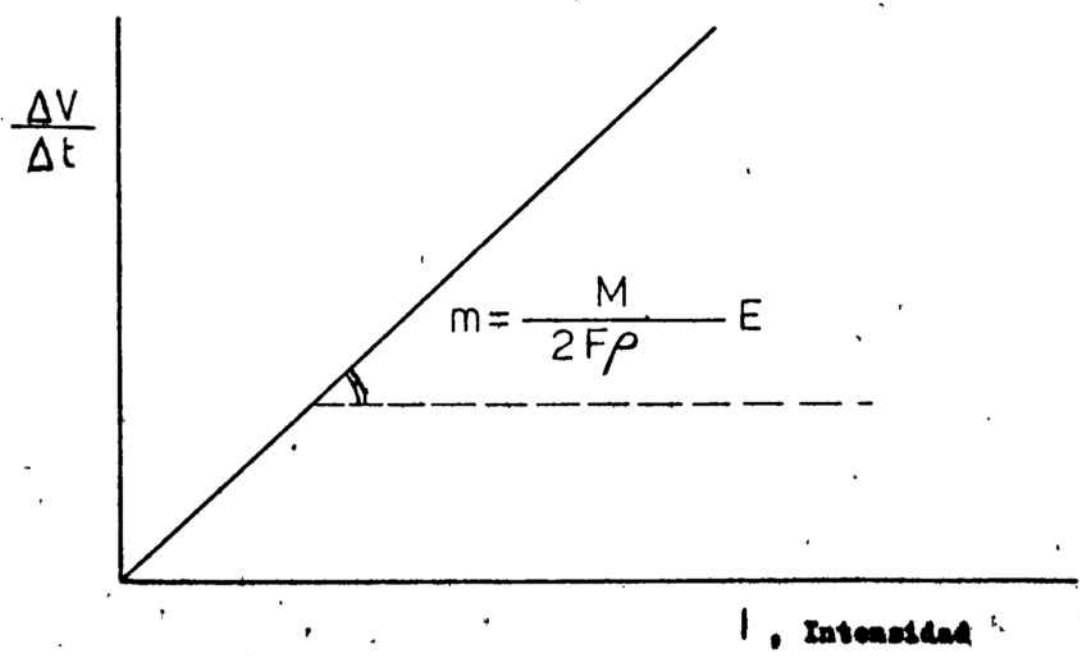
$$dq = i dt = \frac{nFS\rho}{M} dx$$

FIG. 3.50.



- t_1 . - Inicio de la formación de la especie pasivante.
- t_2 . - Electrodo pasivado.
- $t_2 - t_1$ = Tiempo necesario para producir la pasivación del electrodo a una determinada intensidad.

Fig. 3.51.



Representando por dx/dt la velocidad de crecimiento de la película anódica, y que según el modelo adoptado es solo función de la intensidad de corriente.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{M}{nFS\rho} I$$

luego:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{M}{nFS\rho} I|E| = \frac{M}{nF\rho} i|E|$$

Expresión, esta última, que nos indica que, supuesto el modelo válido, observaríamos en la etapa de formación de la película de óxido, una linealidad entre el potencial de electrodo y el tiempo.

Para una serie obtenida galvanostáticamente obtendríamos una buena linealidad cuando representásemos las velocidades de crecimiento del potencial frente a la densidad de corriente a la que ha sido trazada la curva. Figuras 3.50 y 3.51.

Para los metales que al oxidarse anódicamente dan lugar a óxidos de baja conductividad electrónica se obtienen valores de dV/dt del orden de 1 a 5 $V.s^{-1}$, correspondientes a densidades de corriente de mediana magnitud ($i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$). Estas velocidades de crecimiento de potencial dan lugar a campos eléctricos enormemente intensos, ($10^6 - 10^8 \text{ V.cm}^{-1}$) necesarios para poder mantener a su través una corriente iónica.

Cuando los campos eléctricos obtenidos sean inferiores a los valores reseñados, serán posiblemente los electrones los agentes activos de la conducción eléctrica.

MECANISMO DE CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS ANÓDICAS.

La conductividad iónica en los sólidos cristalinos esta basada

en la suposición de que los iones metálicos intersticiales poseen una entidad móvil. Esa suposición a primera vista razonable, puede complicarse por el hecho de que no se posee ninguna evidencia química que asegure el carácter cristalino de los óxidos metálicos. (38). No obstante en una primera aproximación supondremos que así lo sean y consideraremos a los iones metálicos como entes móviles entre los huecos de un retículo inmóvil formado por los iones oxígeno.

Para este modelo la relación entre la energía potencial del ión y la distancia puede estar descrita por la representada en la Figura 3.9. donde se asimila el comportamiento del ión al de un pequeño oscilador armónico de frecuencia ν .

En ausencia de campo eléctrico, la cantidad de iones que según la teoría cinética tienen suficiente energía para saltar la barrera de potencial de altura W y tomar lugar en el próximo intersticio del retículo es:

$$n_v = K \exp(-W/kT)$$

Siendo k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta del sistema.

Cuando mayor sea el campo eléctrico que impongamos exteriormente tanto más se verá rebajada la altura de la barrera de potencial y en consecuencia será mayor el número de partículas que podrán alcanzar nuevos lugares en el retículo cristalino. (Crecimiento de la película de óxido).

$$n'_v = K \exp(- (W - q_a E) / kT)$$

Expresión ésta, válida para los iones que se mueven con el campo y en la que:

q = carga del ión metálico

a = semidistancia que separa dos lugares próximos en el retículo cristalino (distancia entre un mínimo y un máximo en la curva potencial.).

Para los iones que se mueven contra el campo eléctrico, la altura de la barrera de potencial se verá aumentada en qaE y por ello el número de partículas que sean capaces de producir el salto vendrá dado por :

$$n_v^+ = K \exp - (W + qaE / kT)$$

Si suponemos que se dan ν cambios de lugar por segundo y llamamos al número de iones móviles por unidad de volumen, podemos ver que:

$$\bar{i} = 2an\nu \exp - (W - qaE/kT)$$

mientras que los iones que se mueven contra el campo dan lugar a una corriente eléctrica de retorno igual a :

$$\bar{i} = 2a(n + 2a \frac{\partial n}{\partial x})\nu \exp - (W + qaE / kT)$$

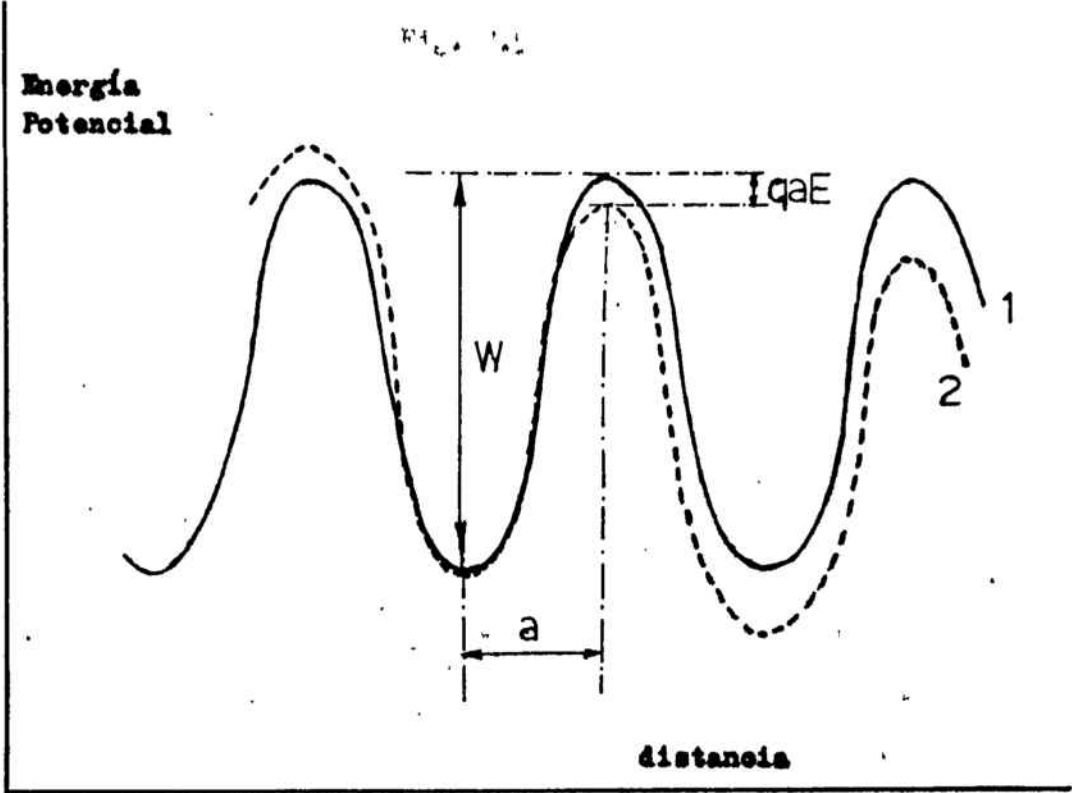
Siendo $n + 2a \frac{\partial n}{\partial x}$ el término que expresa la concentración incorporando un gradiente de la misma.

En lo expuesto anteriormente hemos supuesto siempre un modelo de crecimiento cilíndrico (la dirección del salto es la misma que la dirección del campo eléctrico).

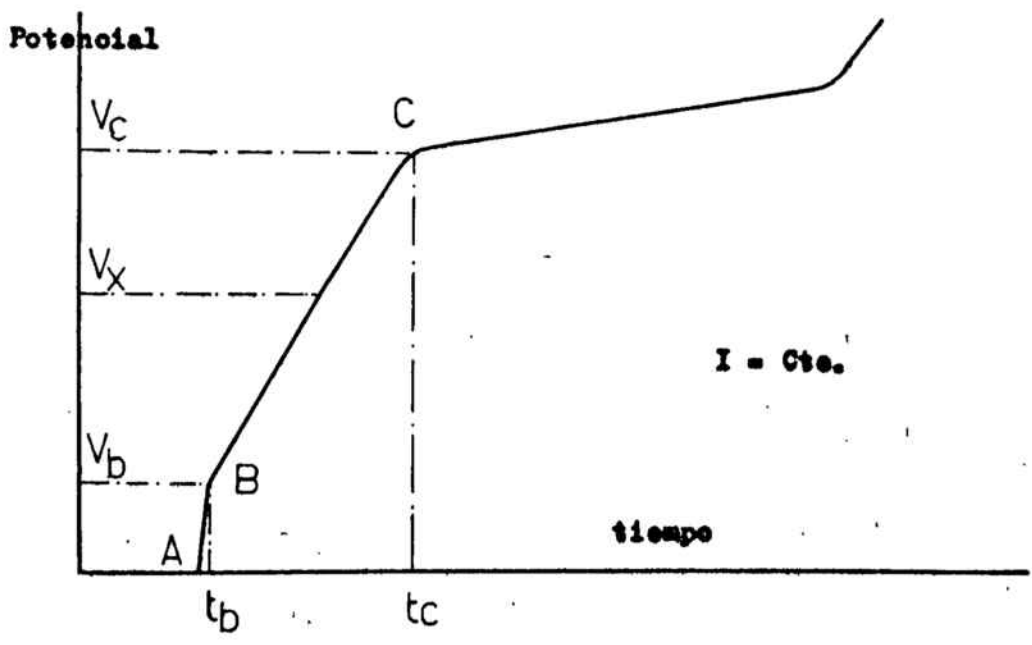
La densidad de corriente neta sera $i = \bar{i} - \bar{i}$

En el caso de un metal válvula (Talio, aluminio, etc.) llamado de esta forma por producir anódicamente óxidos que solo permiten el paso de la corriente eléctrica en un sentido, a temperaturas próximas a la ambiente tendremos:

$$W \approx 1 \text{ eV. } ; kT = \frac{1}{40} \text{ eV. } ; a \approx 1 \text{ \AA}$$



- 1-. Energía potencial-distancia en ausencia de campo eléctrico
- 2-. Energía potencial-distancia en presencia de campo eléctrico



V_c - Potencial de electrodo correspondiente a la formación de Cu_2O

Para un campo alto (óxidos semiconductores) del orden de $6 \cdot 10^6$ V.cm⁻¹ y una carga $q = 5e$ (Ta⁵⁺), encontramos que el término energético producido por el campo es: $qaE = 0,3$ eV.

Despreciando el gradiente de concentraciones, la relación entre las densidades de corriente de ida y de retorno sera aproximadamente:

$$\frac{\bar{i}}{\bar{i}} = \frac{\exp - (0,7 \cdot 40)}{\exp - (1,3 \cdot 40)} \approx \exp 24 \approx 10^{10}$$

Sin embargo cuando el campo eléctrico baja a la mitad y el término "a" es del orden de 0,8 Å, la corriente de ida es tan solo unas 100 veces la de retorno.

Suponiendo pues una aproximación para campos altos (enteramente válida en los metales válvula) podremos dar como cierta la expresión para la densidad de corriente neta:

$$i = 2an \nu \exp - (W - qaE/kT)$$

No obstante para el caso mas general encontramos que la expresión de la densidad de corriente neta es :

$$i = 2an \nu \exp - (W - qaE/kT) - 2an \nu \exp - (W + qaE/kT) - 4a^2 \frac{\partial n}{\partial x} \nu.$$

$$\exp - (W + qaE/kT) \quad \text{o bien:}$$

$$i = 4an \nu \exp - (W/kT) \cdot \text{sh} (qaE/kT) - 4a^2 \nu \frac{\partial n}{\partial x} \exp - (W + qaE/kT)$$

Cuando adoptamos la simplifiacación para campos bajos tenemos que:

$$\text{sh} (qaE/kT) \approx \frac{qaE}{kT}$$

y por otra parte:

$$\frac{W + qaE}{kT} \approx \frac{W}{kT}$$

sustituyendo ambas expresiones en la ecuación general obtenemos:

$$i = 4an \nu \exp - (W/kT) \cdot \frac{qaE}{kT} - 4a^2 \frac{\partial n}{\partial x} \nu \exp - (W/kT)$$

Para una temperatura dada y un óxido metálico dado tenemos:

$$\exp - (W/kT) = \text{Cte} \quad \text{luego:}$$

$$i = A \cdot E - B \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)$$

Representando el primer término de esta expresión, la intensidad producida según la ley de Ohm y el segundo término, la intensidad producida por el efecto de la difusión iónica (ley de Fick).

Busquemos ahora las relaciones entre la densidad de corriente neta que circula a través del electrodo con la sobretensión que presenta el mismo por la formación de la película anódica.

Se define la sobretensión de electrodo como la diferencia de potencial que presenta cuando fluye corriente eléctrica a su través y el potencial de equilibrio del sistema, (39).

$$\eta = \Delta \phi - \Delta \phi_e$$

Dado que el potencial de equilibrio, $\Delta \phi_e$, es una constante para un determinado sistema a una temperatura dada, las variaciones en la sobretensión, vendrán dadas por las del potencial del sistema cuando haya paso de corriente eléctrica.

Como las células de trabajo o medición constan generalmente de tres electrodos, la diferencia de potencial del electrodo de trabajo, medida con la ayuda de un electrodo de referencia, será:

$$E_e = \Delta \phi_e + \Delta \phi_{\text{contacto}} + \Delta \phi_{\text{ref.}}$$

Cuando desplazamos el sistema del equilibrio mediante el paso de una corriente eléctrica que circule a través del electrodo, ten-

dremos que la diferencia de potencial de electrodo en este caso será:

$$E = \Delta\phi + \Delta\phi_{\text{contacto}} + \Delta\phi_{\text{ref.}} - I.R$$

Representando el término $I.R$, la caída de óhmica de potencial al atravesar la corriente de polarización una resistencia (electrolito situado entre el electrodo de trabajo y el capilar de Luggin).

Tenemos pues que la sobretensión en función de los potenciales de electrodo es:

$$\eta = (E - E_e) + I.R$$

Podemos asimilar η a $E - E_e$ haciendo que el error debido a la caída óhmica sea el mínimo posible (minimizando el valor de la resistencia R con el uso de electrolitos de fondo de elevada conductividad y disponiendo el extremo del capilar de Luggin lo mas cerca posible de la superficie del electrodo de trabajo). Por otra parte el potencióstato - galvanostato empleado en el presente estudio, dispone de un mecanismo de autoregulación de la caída de potencial por la resistencia óhmica, (vease capítulo 2).

Cuando se han dado anteriormente las ecuaciones del campo eléctrico se ha supuesto:

$$E = -\frac{dV}{dx} \quad \text{o bien} \quad E dx = -dV$$

para $x=0 \rightarrow V =$ Potencial de equilibrio. (No ha habido polarización).

$x = X_i \rightarrow V_i =$ Potencial del sistema con el paso de una corriente eléctrica.

Habíamos obtenido para la corriente de ida:

$$\vec{i} = K \exp - (W - qaE/kT)$$

que la podemos escribir como:

$$\bar{i} = \text{Cte.} \exp - (W/kT) \cdot \exp -(W-qaE/kT)$$

que para una temperatura dada:

$$\bar{i} = \text{Cte.} \exp (qaE/kT) = \text{Cte.} \exp (AF\eta / RT)$$

Cuya constante de proporcionalidad se puede asociar a i_0 que sería la densidad de corriente producida por las corrientes iónicas en ausencia de campo eléctrico. En consecuencia:

$$\bar{i} = i_0 \exp (AF\eta / RT)$$

Análogamente para la corriente de retorno tendremos:

$$\bar{i} = i_0 \exp - (A'F\eta / RT)$$

Encontrando para la densidad de corriente neta una expresión formalmente idéntica a la obtenida por diversos autores, (39,40,41.), para un proceso de difusión con formación de especies solubles que vendría regido por la segunda ley de Fick.

$$i = i_0 \left[\exp (\alpha F \eta / RT) - \exp - \left(\frac{(1-\alpha)F \eta}{RT} \right) \right]$$

Siendo i_0 = densidad de corriente de intercambio

α = coeficiente de transferencia.

Sacando logaritmos neperianos a esta expresión una vez efectuada la aproximación a campos altos (densidad de corriente de retorno despreciable), tenemos:

$$\eta = - \frac{RT}{nF} \ln i_0 + \frac{RT}{nF} \ln i$$

Expresión que justifica las leyes empíricas que mostraban para los procesos de oxidación anódica de los metales en los que se formaba un óxido como una nueva fase sólida, la linealidad existente entre

el potencial de electrodo (o bien sobretensión) y el logaritmo de la densidad de corriente: Ecuación empírica de Tafel.

$$\eta = a + b \ln i$$

Cuando aproximamos la expresión general para la densidad de corriente neta para el caso de pequeñas sobretensiones de electrodo tenemos:

$$i = i_0 \exp \left(\alpha \frac{F\eta}{RT} \right) - \exp \left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta \right)$$

$$i = i_0 \left[1 + \frac{\alpha F}{RT} \eta \right] - \left[1 - \frac{(1-\alpha) F}{RT} \eta \right]$$

de donde:

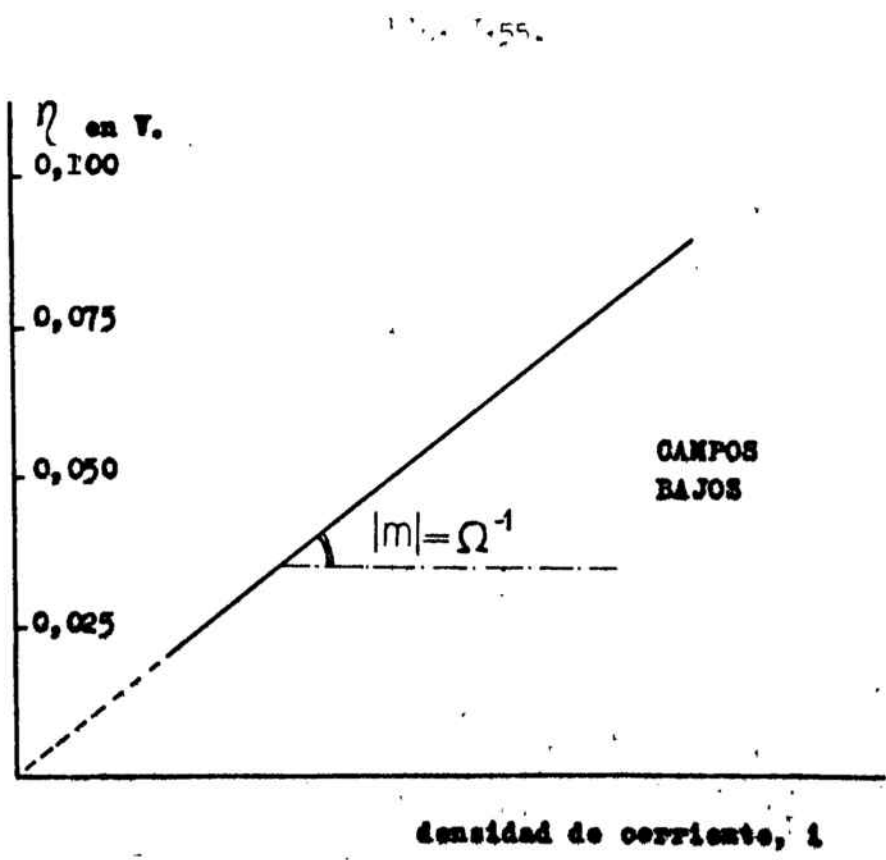
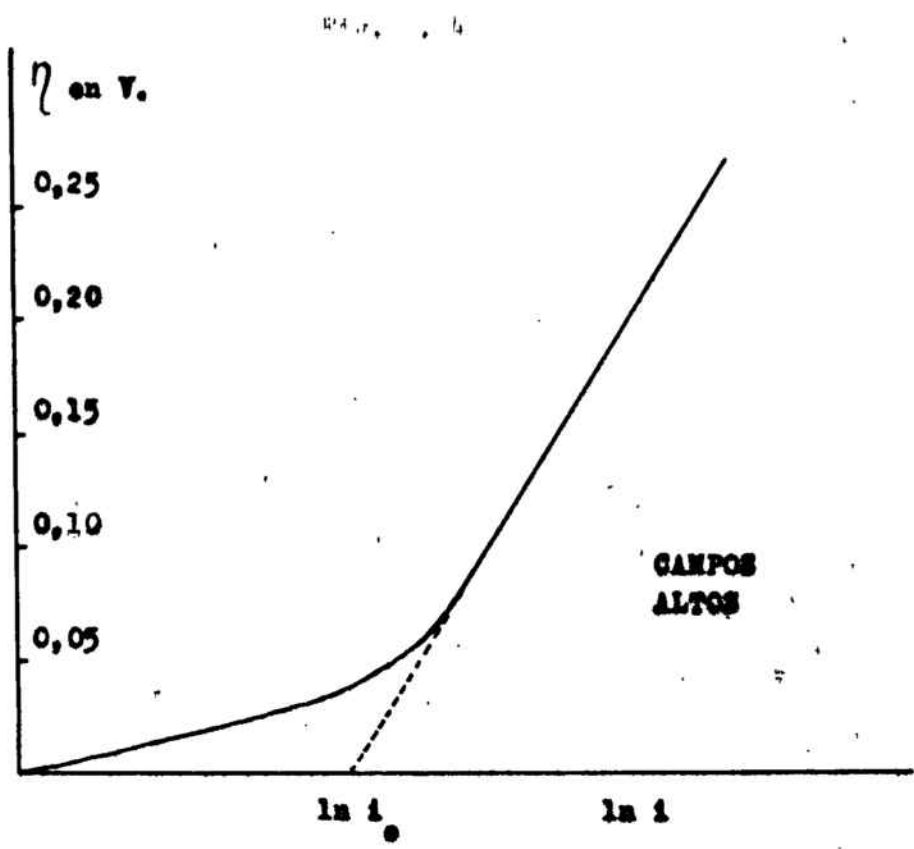
$$i = i_0 \frac{F}{RT} \eta$$

válido para casos en los que el sistema este próximo al equilibrio. En estos casos la intensidad que circula a través del electrodo es proporcional al potencial.

El término $i_0 \frac{F}{RT}$ viene a representar la conductividad del medio.

Representando las intensidades frente a las sobretensiones obtendremos en este caso una buena linealidad. Las rectas obtenidas deberán pasar por el origen de coordenadas.

Con la aplicación de este método a un problema en particular, tendremos una idea de lo alejados que estamos respecto al sistema en equilibrio (corrientes de retorno, considerables o no) y en consecuencia adoptaremos las ecuaciones de proceso mas convenientes según el caso.



A partir de las curvas obtenidas galvanostáticamente para las distintas concentraciones de KOH y las distintas velocidades de agitación del electrolito, se han determinado las velocidades de crecimiento del potencial de electrodo para la etapa BC correspondiente a la curva tipo representada en la figura 3.5.

Esta etapa representa una zona intermedia entre la carga de la doble capa y la aparición del primer óxido anódico en la superficie del metal. Figura 3.55.

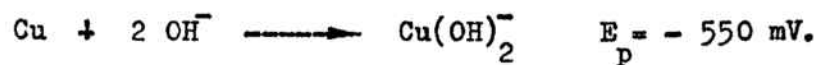
El potencial de electrodo V_C medido frente al semielemento de referencia $Hg/HgO/KOH_{(c)}$ corresponde aproximadamente a unos -360 , -460 mV (siendo este valor función de la densidad de corriente aplicada) y coincide con los valores reportados por la bibliografía para el sistema $Cu/Cu_2O / OH^-$ (12, 18, 19, 24 y 28) referidos al mismo electrodo de referencia.

Como ya se ha indicado anteriormente, el tramo BC se puede aproximar con bastante corrección a un segmento de recta, si bien en algunos casos se observa claramente que consta de dos rectas de pendiente muy próxima que se cortan en un potencial intermedio entre V_C y V_B , que llamaremos V_X . La determinación de este valor de potencial es prácticamente imposible de hacer con el uso de la técnica galvanostática debido a la gran similitud de las pendientes de ambas rectas y de la rapidez de los procesos.

En la bibliografía se han encontrado evidencias obtenidas recientemente, con el uso de la técnica potenciodinámica, de la existencia de este potencial V_X asociado a un proceso de electrodo.

Ambrose y col. (1973), (24), lo determinan a unos -550 mV. frente al mismo semielemento de referencia y lo asocian a un proceso de

disolución del cobre bajo la forma $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$ según la reacción:



Los resultados experimentales , se indican a continuación:

Tabla. 3.41

$I / \text{mA.}$	$\Delta V / \Delta t \text{ (V.s}^{-1}\text{)}$
0,05	0,006
0,12	0,016
0,15	0,020
0,20	0,030
0,25	0,028
0,28	0,058
0,35	0,033
0,50	0,045
0,60	0,071
0,70	0,085
0,80	0,085
0,85	0,104
0,90	0,098
1,00	0,095
1,50	0,174
2,00	0,271
2,00	0,223
2,50	0,310
4,00	0,479
5,00	0,570

Variación del potencial de electrodo con el tiempo en función de la intensidad aplicada.

Concentración de KOH = 0,1 N.

Sin agitación del electrolito.

Tabla 3.42.

$I / \text{mA.}$	$\Delta V / \Delta t \text{ (V. s}^{-1} \text{)}$
1,75	0,186
1,90	0,190
2,15	0,193
2,35	0,227
2,60	0,245
3,25	0,278
3,50	0,330
4,50	0,428
6,00	0,560

Variación del potencial de electrodo con el tiempo en función de la intensidad aplicada.

Concentración de KOH = 1,0 N.

Sin agitación del electrolito.

Tabla 3.42.

I / mA.	$\Delta V / \Delta t$ (V.s ⁻¹)
---------	---

5,00	0,16
6,50	0,15
8,00	0,27
11,00	0,27
12,50	0,43
13,20	0,46
14,00	0,40
15,00	0,53
17,00	0,56
18,00	0,64
20,00	0,75
22,00	0,80
25,00	0,85
27,00	0,95
28,50	1,15
30,00	1,11
35,00	1,19

Variación del potencial de electrodo con el tiempo en función de la intensidad aplicada.

Concentración de KOH = 4,5 N.

Sin agitación del electrolito.

Fig. 2.66.

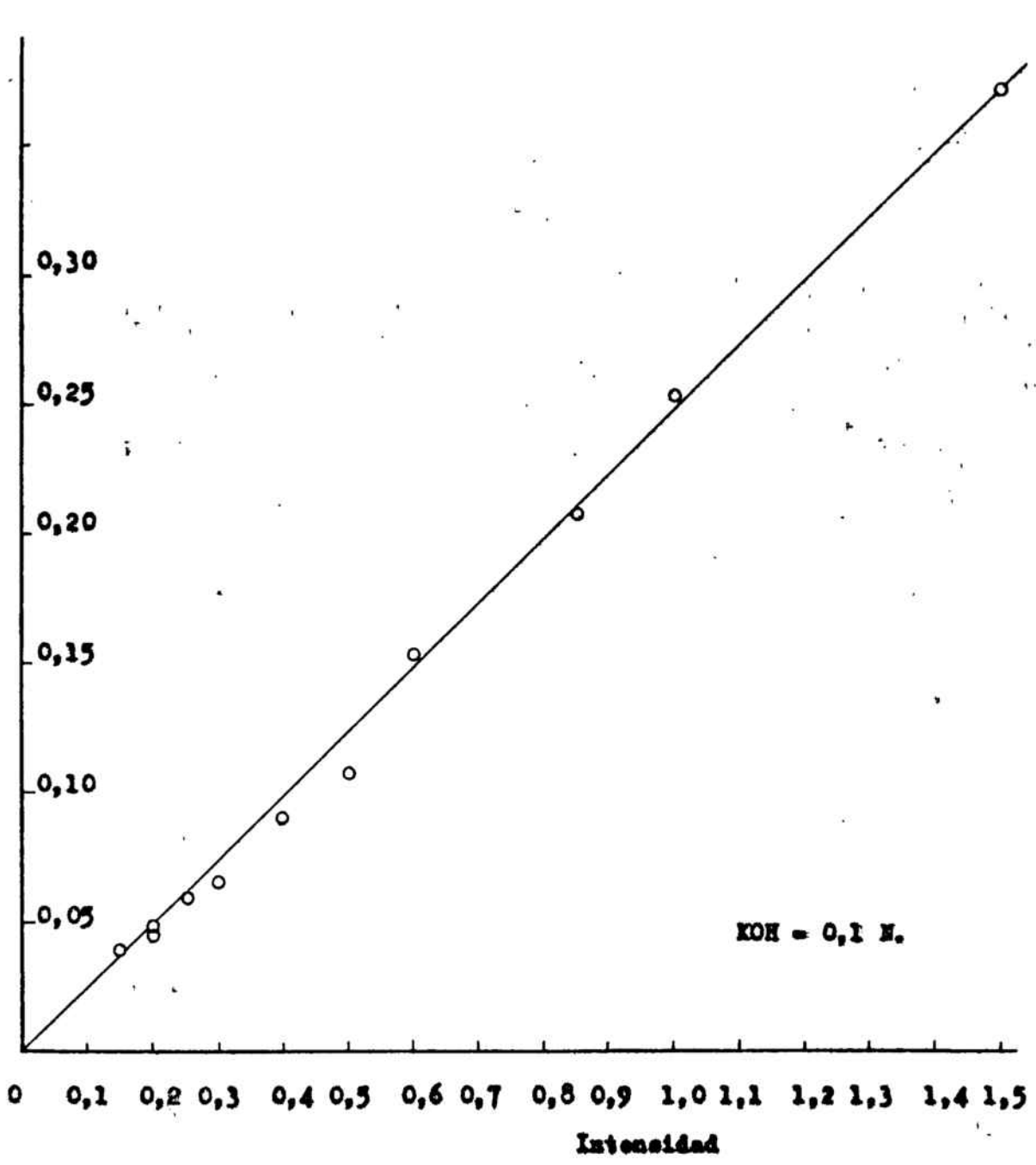


Fig. 2.27.

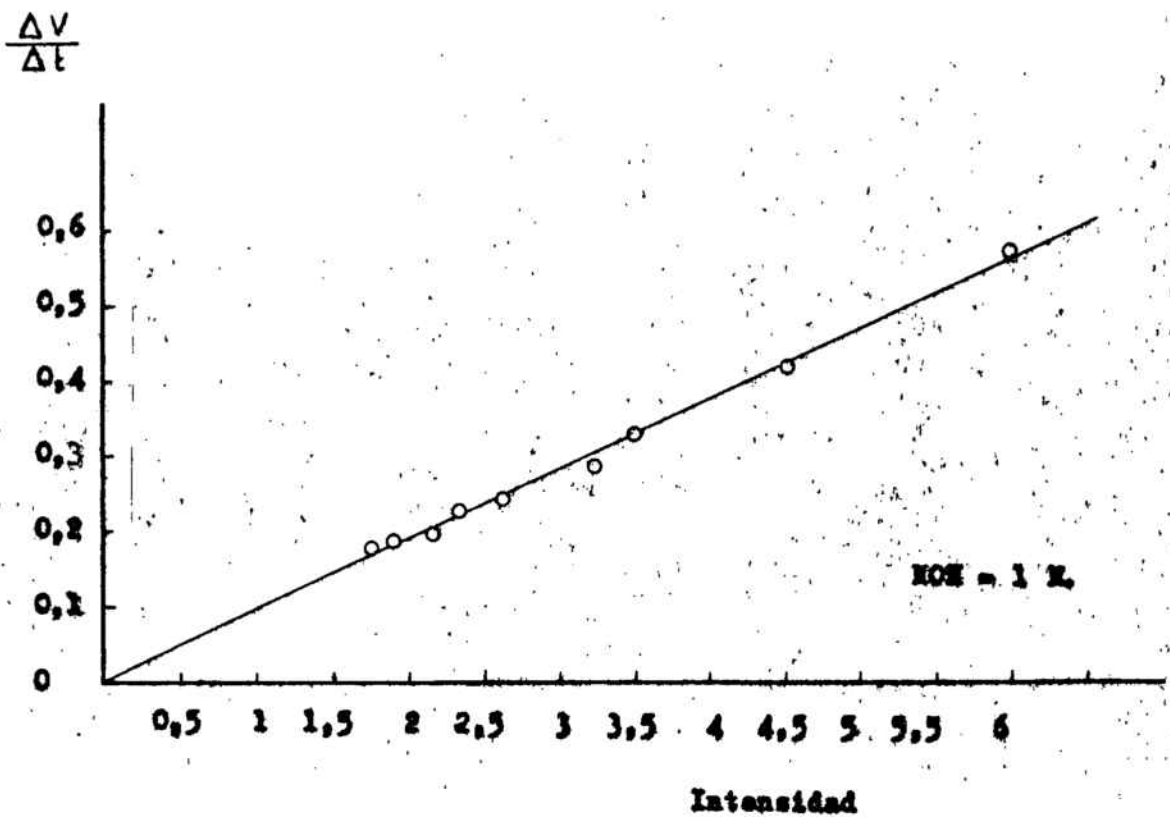


Fig. 2.28.

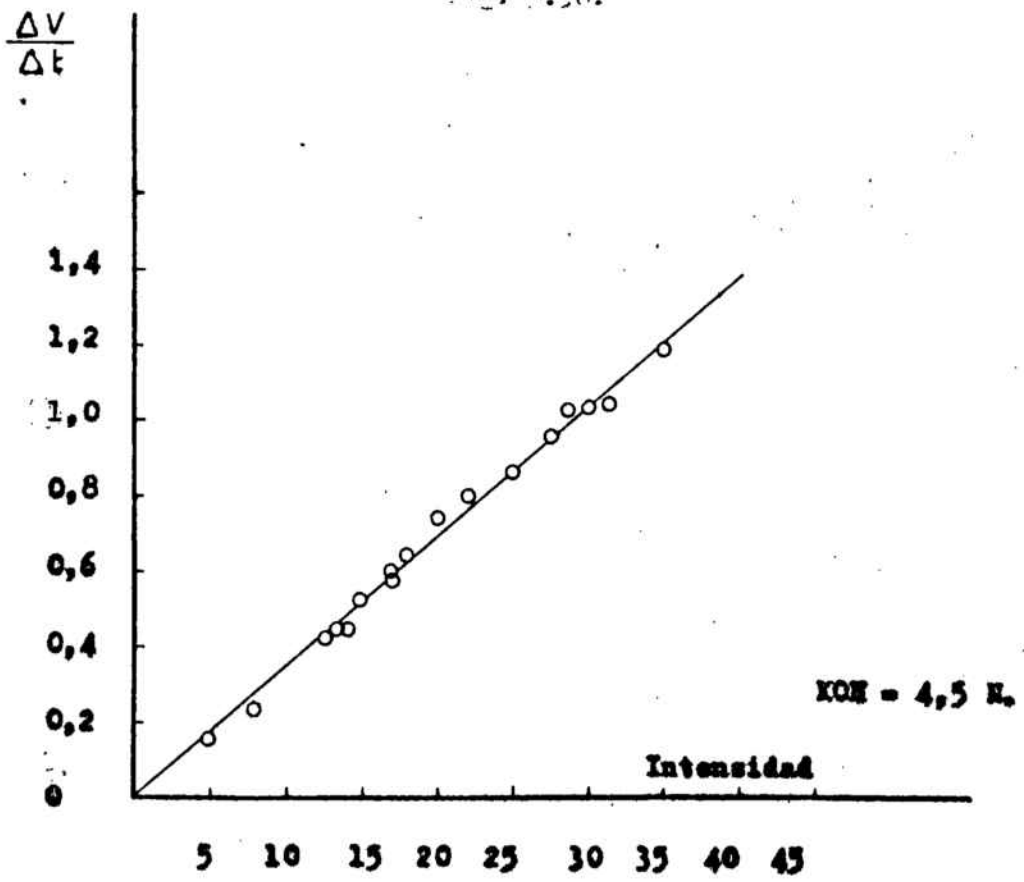


Fig. 3.57.

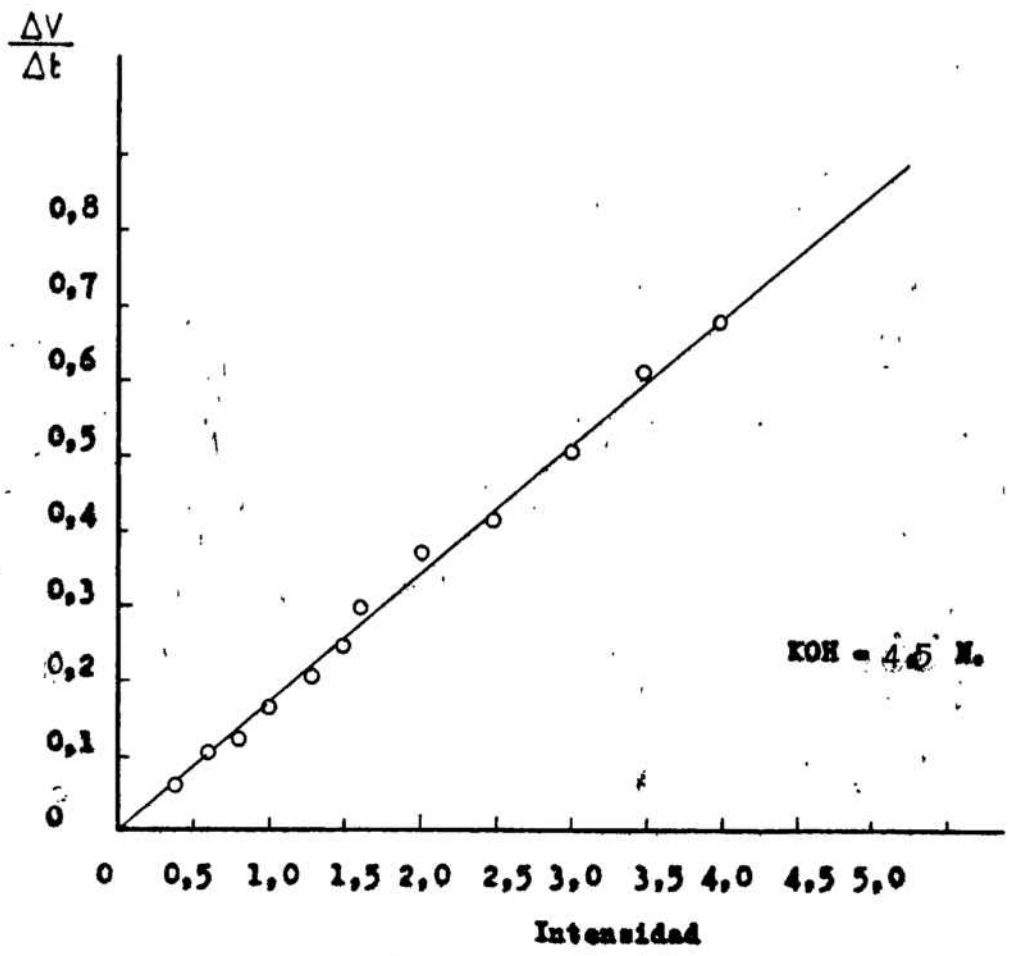


Fig. 3.58.

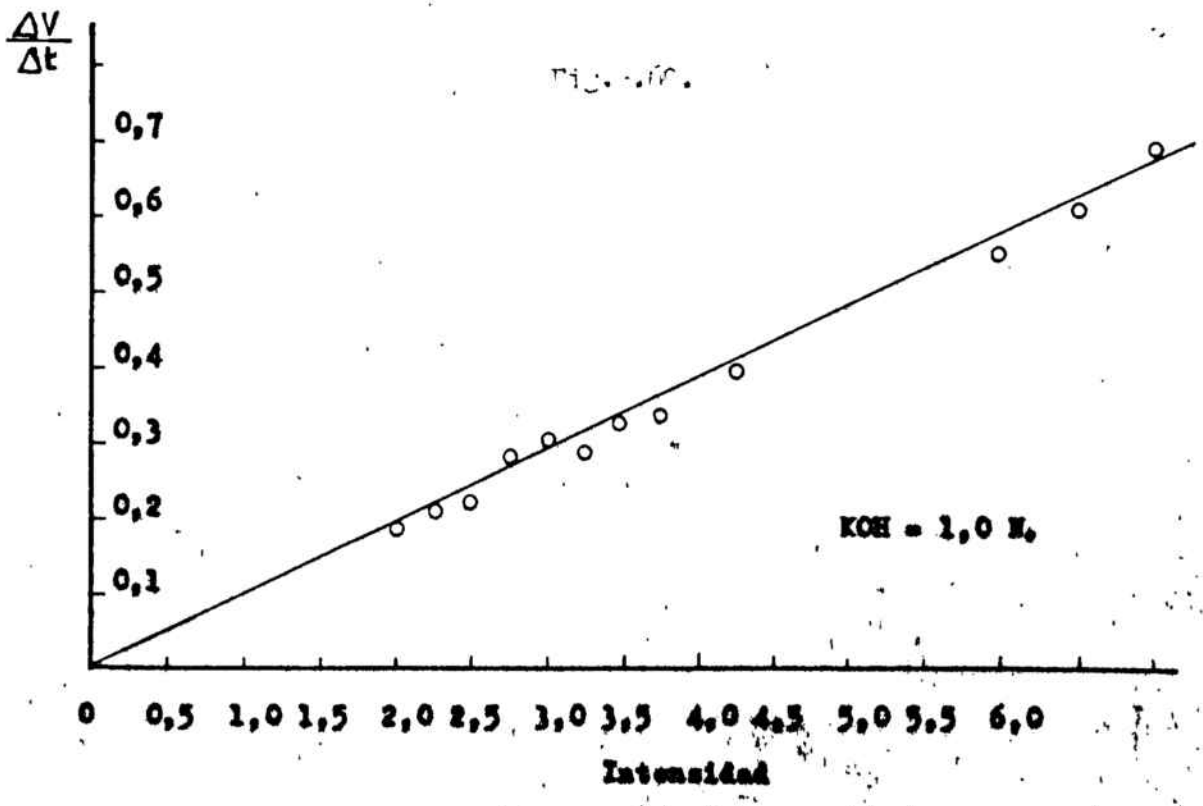


Tabla 3.44.

$I / \text{mA.}$	$\Delta V / \Delta t \text{ (V. s}^{-1}\text{)}$
0,15	0,039
0,20	0,041
0,20	0,048
0,25	0,056
0,30	0,063
0,40	0,093
0,50	0,103
0,60	0,163
0,75	0,163
0,85	0,2 ⁰ 7
1,00	0,278
1,50	0,352
5,00	1,483

Variación del potencial de electrodo con el tiempo en función de la intensidad aplicada.

Concentración de KOH = 0,1 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Tabla 3.45.

I / mA.	$\Delta V / \Delta t$ (V.s ⁻¹)
1,22	0,054
1,49	0,069
1,82	0,102
2,25	0,092
3,32	0,169
4,05	0,174
4,95	0,189
6,05	0,360
7,4 ⁰	0,583
8,50	0,408
10,00	0,54 ⁰
14,00	0,660
17,50	0,880

Variación del potencial de electrodo con el tiempo en función de la intensidad aplicada.

Concentración de KOH = 0,5 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Tabla 3.46.

$I / \text{mA.}$	$\Delta V / \Delta t \text{ (v.s}^{-1}\text{)}$
2,25	0,060
3,25	0,107
4,00	0,120
4,25	0,111
4,60	0,096
4,75	0,153
5,25	0,148
5,60	0,204
6,00	0,200
6,20	0,180
6,60	0,194
6,80	0,222
7,00	0,208
7,20	0,246
7,60	0,260

Variación del potencial de electrodo con el tiempo en función de la intensidad aplicada.

Concentración de KOH = 0,75 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Tabla 3.47

$I / \text{mA.}$	$\Delta V / \Delta t \text{ (V.s}^{-1}\text{)}$
10,00	0,225
12,50	0,289
15,00	0,315
17,50	0,385
20,00	0,394
30,00	0,560
32,50	0,570
35,00	0,660
40,00	0,740
45,00	0,920
50,00	0,960

Variación del potencial de electrodo con el tiempo en función de la intensidad aplicada.

Concentración de KOH = 3,0 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Tabla 3.48

$I / \text{mA.}$	$\Delta V / \Delta t \text{ (V.s}^{-1}\text{)}$
5,00	0,070
20,00	0,260
25,00	0,370
35,00	0,470
40,00	0,610
45,00	0,660

Variación del potencial de electrodo con el tiempo en función de la intensidad aplicada.

Concentración de KOH = 4,0 N

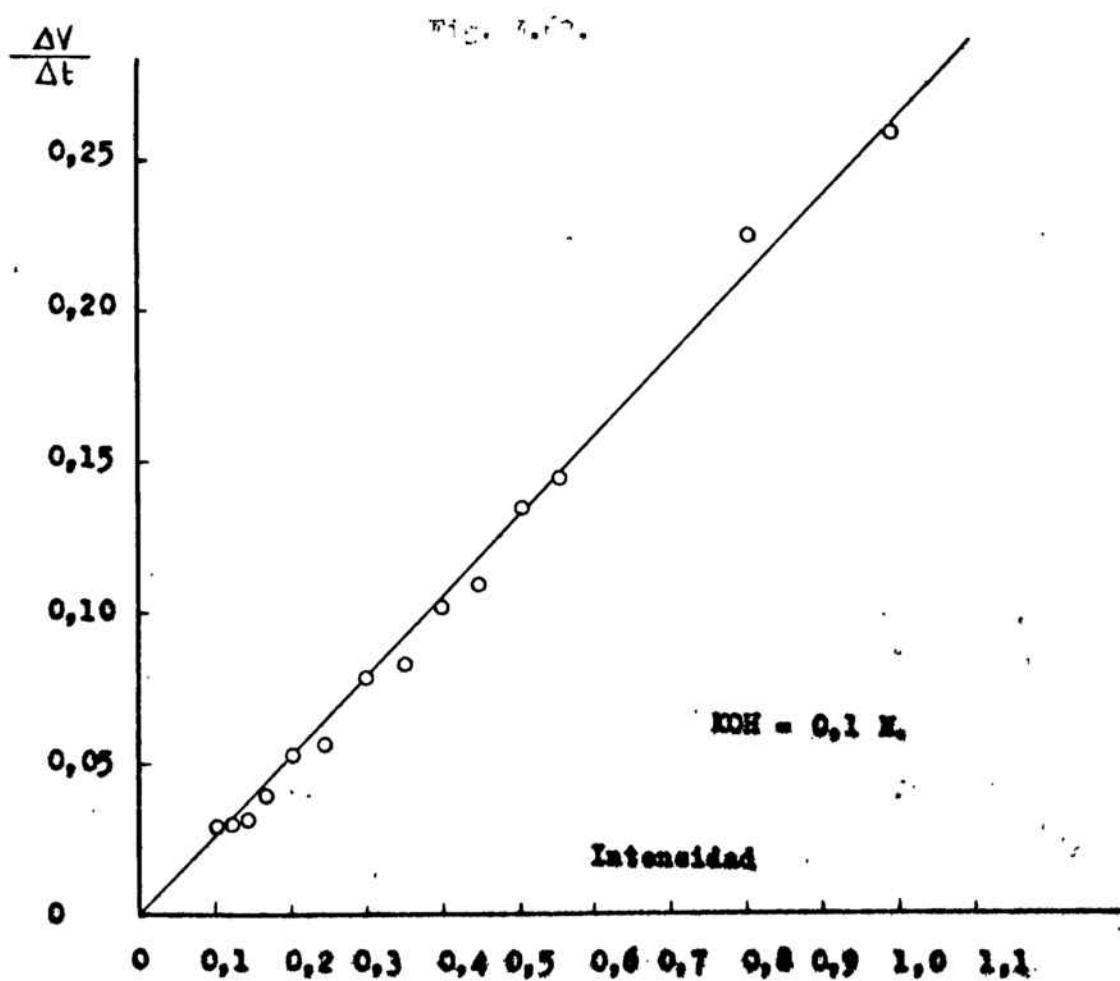
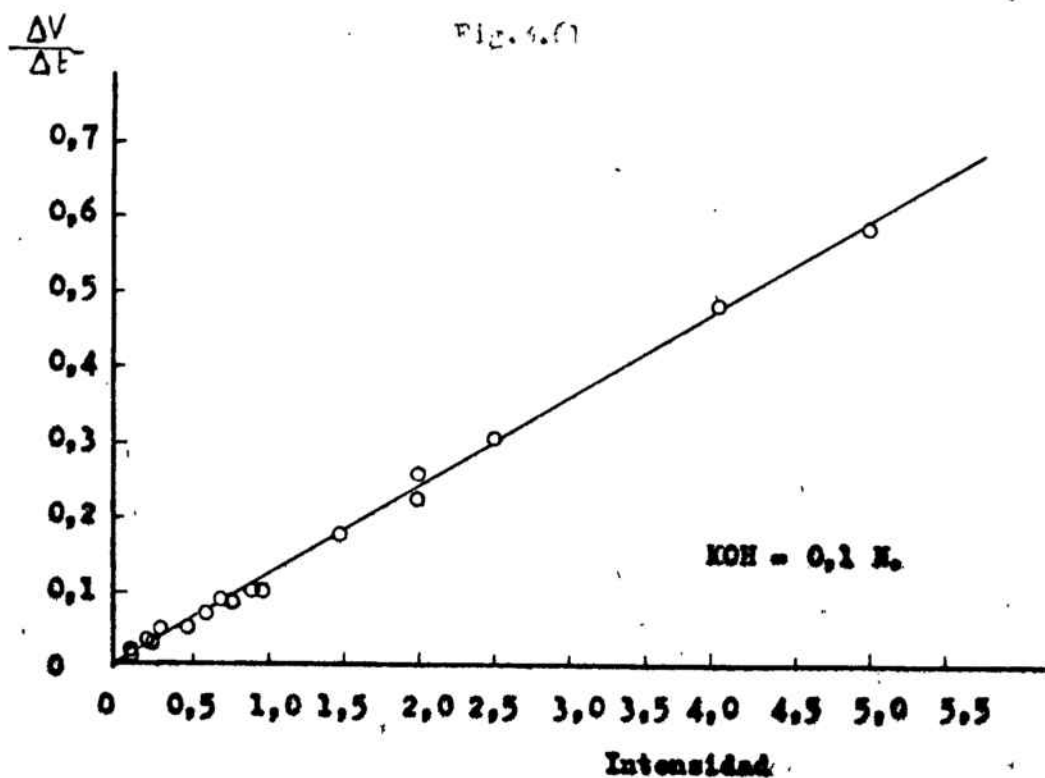
Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Tabla 3.49

$I / \text{mA.}$	$\Delta V / \Delta t \text{ (V.s}^{-1}\text{)}$
20,00	0,180
30,00	0,340
37,50	0,430
40,00	0,380
50,00	0,490

Variación del potencial de electrodo con el tiempo en función de la intensidad aplicada.

Concentración de KOH = 5,0 N.



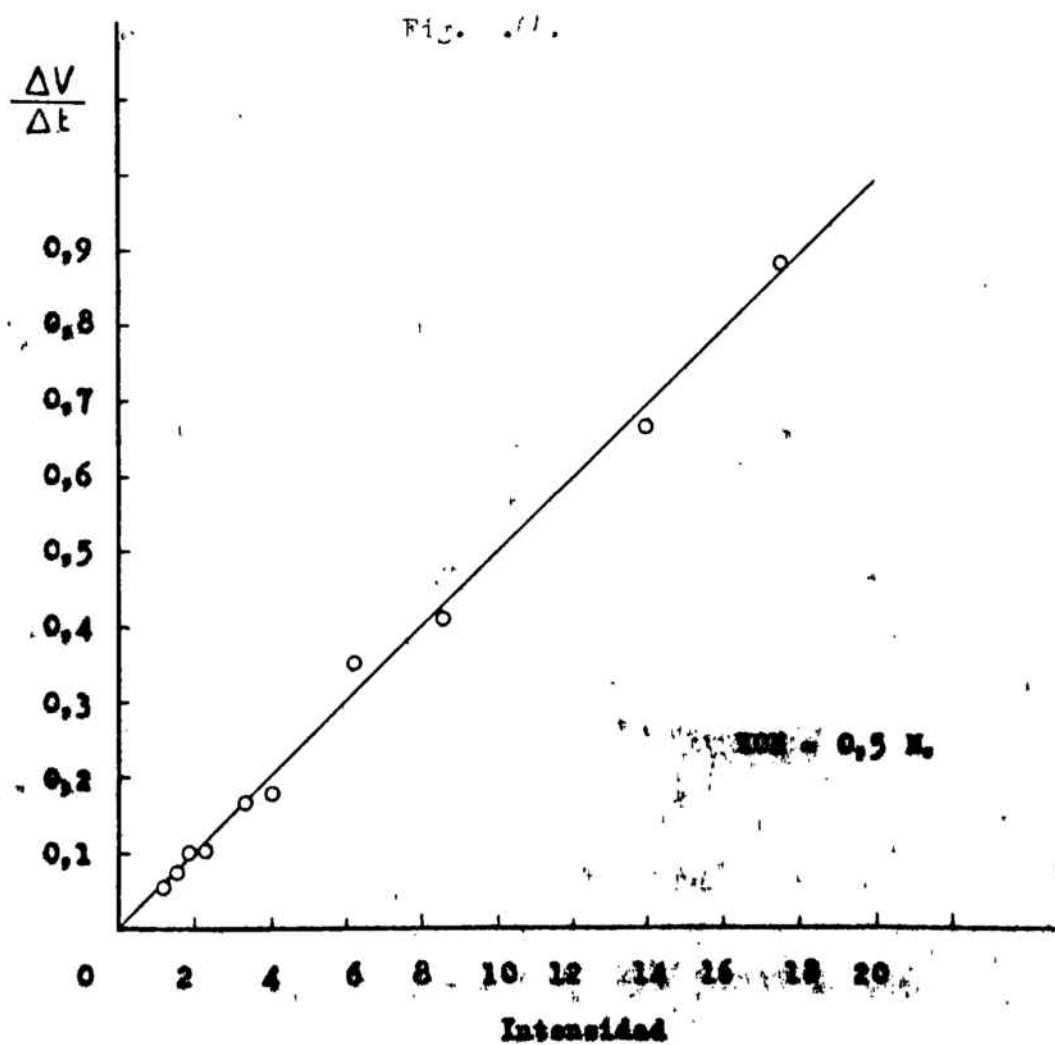
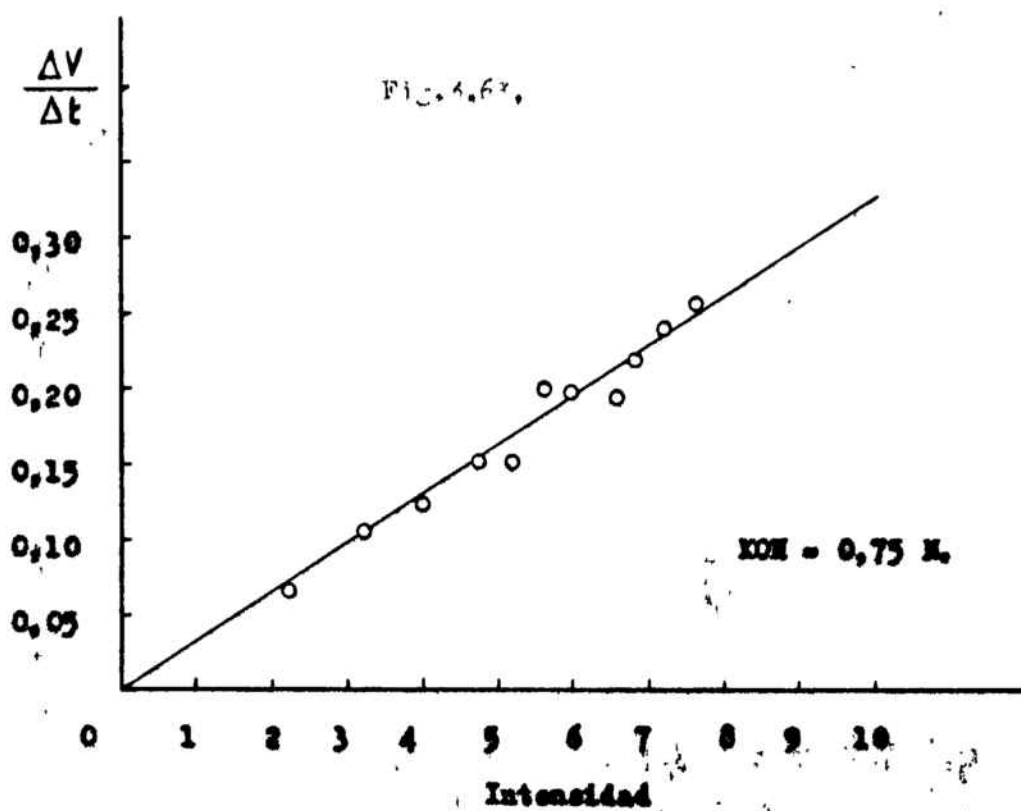
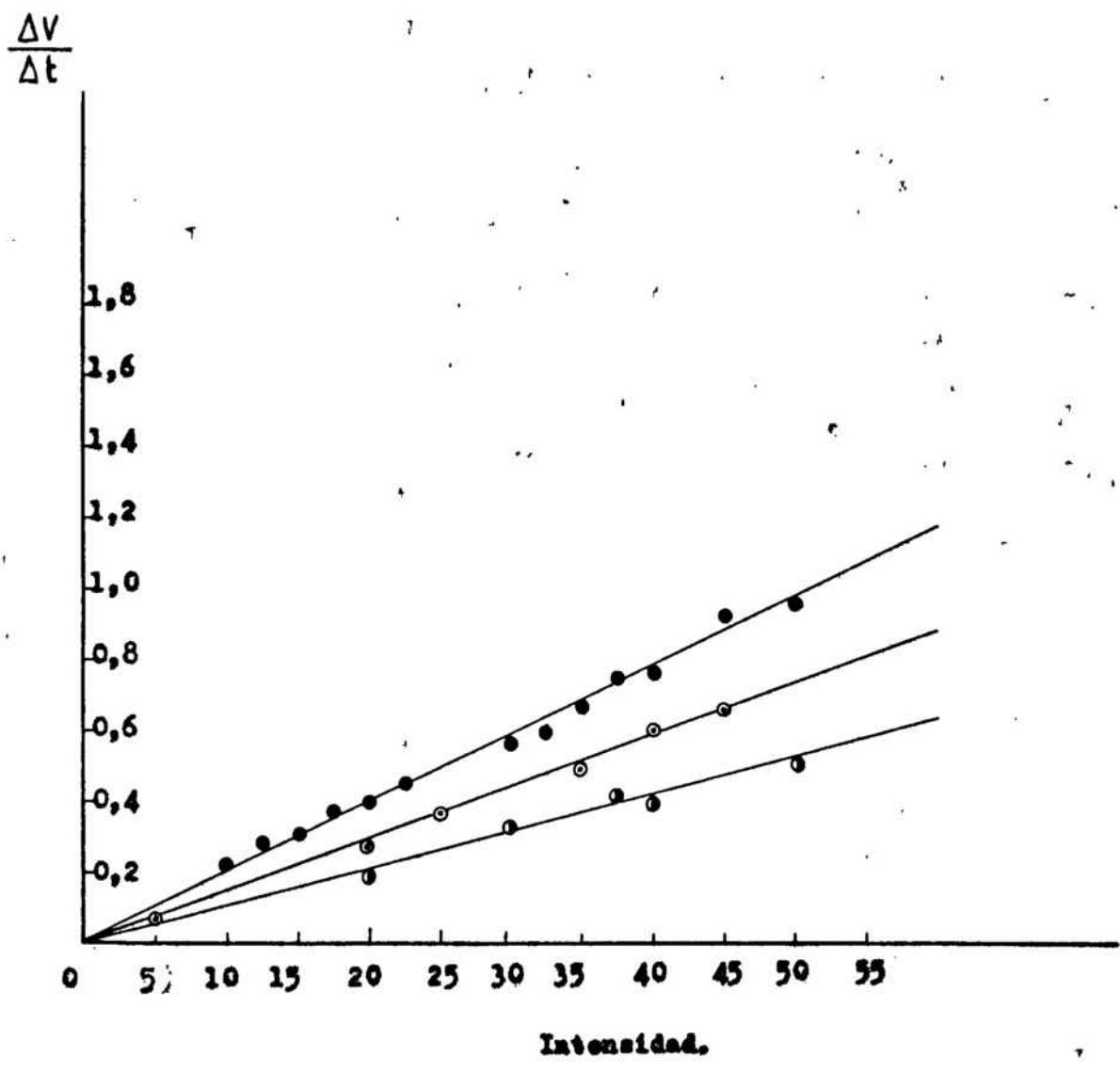


Fig. 3.65.



- KOH = 3 N.
- KOH = 4 N.
- KOH = 5 N.

5.2.2.4.

ESTUDIO DE LAS PENDIENTES DE TAFELa/ Reacciones de una sola etapa.

Tafel, en 1905, en base a sus estudios experimentales sobre la reacción de desprendimiento de hidrógeno estableció como válida la expresión

$$\eta = a + b \ln i$$

poseyendo los términos de la misma el significado ya citado anteriormente.

El parámetro $b = \pm \left[\frac{\partial \eta}{\partial \ln i} \right]_{T.P.}$ es el generalmente conocido como pendiente de Tafel.

El parámetro a puede establecerse como: $b \ln i_0 = b \lg i_0 = a$ en donde i_0 es la densidad de corriente de intercambio.

La expresión de Tafel en la forma exponencial es:

$$i = i_0 \exp \pm \eta/b$$

El signo positivo o negativo del término exponencial están referidas respectivamente para la reacción anódica o catódica. El valor de la pendiente de Tafel está ligado al mecanismo de la reacción de electrodo. Es pues este un parámetro cuyo conocimiento es de gran importancia para determinar el mecanismo de la reacción. La expresión de Tafel, si bien formulada en su tiempo empíricamente tiene un coherente asentamiento teórico, siendo aplicable para una etapa de la reacción siempre que se cumpla que $|\eta/b| \gg 1$.

Para una reacción de electrodo de una sola etapa, la velocidad de reacción, según la teoría de las velocidades absolutas se puede escribir como:

$$v = \frac{kT}{h} \prod_i c_i \exp(-\Delta G^{\ddagger}/RT)$$

En la que: \prod_i = Productorio de las concentraciones de los reactivos

ΔG^{\ddagger} = Energía libre estándar de activación

Cuando se aplica esta expresión a una reacción de electrodo, podemos suponer que para que desaparezca un mol de reactante o bien aparezca un mol de producto de reacción, deben haber pasado nF coulombios a través de la interfase. Además en el caso de la reacción electroquímica, ΔG^{\ddagger} , deberá de reemplazarse por el término $\Delta \bar{G}^{\ddagger}$, que es la entalpía libre electroquímica tipo de activación, que para una reacción de transferencia monoeléctrica es:

$$\Delta \bar{G}^{\ddagger} = \Delta G^{\ddagger} - \beta F \Delta \phi$$

tomada como relación entre el potencial químico y electroquímico:

$$\Delta \bar{\mu}_i = \Delta \mu_i + z_i F \Delta \phi$$

Bajo este criterio la ecuación de la velocidad se puede escribir de la forma:

$$i = F \frac{kT}{h} \prod_i c_i \exp(-\Delta G^{\ddagger}/RT) \exp(\beta F \Delta \phi / RT)$$

o bien en una forma más simplificada como:

$$i = F k_a^{\circ} \prod_i c_i \exp(\beta F \Delta \phi / RT) \quad \text{en la que:}$$

$$k_a^{\circ} = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G^{\ddagger}/RT) = \text{Constante de velocidad}$$

del proceso electroquímico en ausencia del campo.

y β es el llamado factor de simetría. Este factor de simetría representa la fracción de energía electroquímica libre total usada para incrementar la velocidad de la reacción de electrodo, (42).

El proceso electródico sucede cuando el estado inicial y final para el electrón tienen exactamente la misma energía (Puntos de intersección de las curvas energía potencial correspondientes al estado inicial y final, mostradas en la figura 3.66.).

La probabilidad de salto electrónico a todas las estructuras del complejo activado, la estructura poco antes del salto y la estructura poco después del mismo, es idéntica. Por ello podemos imaginar que el complejo activado posee la mitad de carga y que su energía respecto al estado inicial puede cambiar a lo máximo en una mitad, como resultado de la aplicación de un campo eléctrico.

Este razonamiento lleva implícito el reconocimiento del valor de 0,5 para el factor de simetría, estando este valor generalmente aceptado para la mayoría de las reacciones de electrodo y corroborado por numerosos casos experimentales.

No obstante puede ocurrir que β presente valores próximos a cero o a la unidad. En estos casos se muestra que β depende en gran medida del potencial de electrodo . Cuando se hace una representación de Tafel; η vs. $\ln i$, y esta presenta una buena linealidad, se asegura una constancia en el valor del factor de simetría. En estos casos, dado que β es constante, se le asigna generalmente de un modo arbitrario el valor de 0,5, siendo este el valor empleado en los posteriores datos cinético obtenidos en el presente estudio experimental.

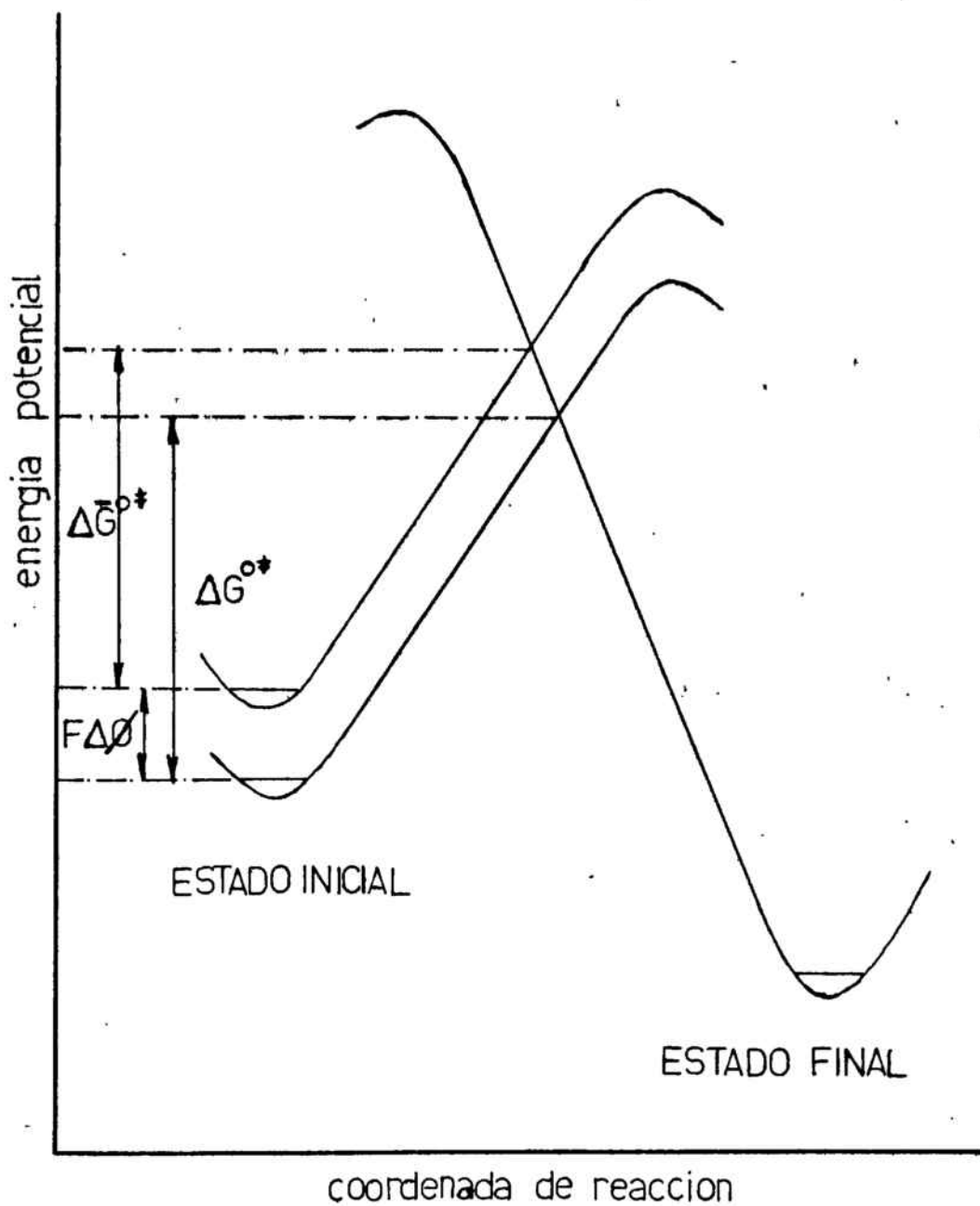
Teniamos que la densidad de corriente anódica neta era:

$$i = \bar{i} - \hat{i}$$

adoptando según este modelo la forma:

$$i = F k_a^0 [i] c_i \exp (\beta F \Delta \phi / RT) - F k_c^0 [j] c_j \exp \left(\frac{-(1-\beta) F \Delta \phi}{RT} \right)$$

Fig. 16.



DIADRAMA DE ENERGÍAS POTENCIALES PARA UNA REACCIÓN DE TRANSFERENCIA MONOELECTRÓNICA.

\vec{i} = densidad de corriente anódica

\overleftarrow{i} = densidad de corriente catódica

$\prod_i c_i$ = Productorio de las concentraciones de los reactivos

$\prod_j c_j$ = Productorio de las concentraciones de los productos

y como: $\Delta\phi = \Delta\phi_R + \eta$ siendo $\Delta\phi_R$ la diferencia de potencial electrodo/ disolución cuando no existe paso de corriente (sistema en equilibrio).

obtenemos:

$$i = i_0 \exp(\beta F \eta / RT) - \exp\left(\frac{-(1-\beta)F \eta}{RT}\right)$$

representando por i_0 (densidad de corriente de intercambio) el producto de la constante de velocidad electroquímica específica por el término de las concentraciones.

$$i_0 = Fk_a^0 \prod_i c_i \exp(\beta F \Delta\phi_R / RT) = Fk_c^0 \prod_j c_j \exp\left(\frac{-(1-\beta)F \Delta\phi_R}{RT}\right)$$

La ecuación de la densidad de corriente global presenta dos casos límite de interés: a/ Sistemas muy lejanos del equilibrio (elevadas sobretensiones de electrodo) y b/ Sistemas próximos al equilibrio (bajas sobretensiones).

a/ Sistemas lejanos del equilibrio.

En el caso de existir elevadas sobretensiones de electrodo, se puede despreciar el segundo termino de la expresión de la densidad de corriente, obteniendo:

$$i = i_0 \exp(\beta F \eta / RT)$$

Expresión formalmente idéntica a la forma exponencial de la empírica de Tafel siendo

$$b = \frac{RT}{\beta F}$$

b/ Sistemas cercanos al equilibrio.

Este caso se caracteriza por presentar valores de sobretensiones muy bajos. En consecuencia:

$$\frac{\beta F R}{RT} \ll 0,1$$

La expresión general de la densidad de corriente convenientemente desarrollada en serie, origina:

$$i = \frac{i_0 F}{RT} \eta$$

asociándose el término $RT/i_0 F$ a una resistencia faradaica y se evalúa como una constante y por ello independiente del potencial.

La región próxima al equilibrio en la que el comportamiento del electrodo está bien descrita por este caso límite recibe el nombre de "región óhmica".

Observemos el paralelismo existente entre las ecuaciones obtenidas anteriormente considerando el efecto de un campo eléctrico a través de una película de óxido y las citadas ahora tomando en consideración la teoría de las velocidades absolutas de reacción. Este hecho así como los resultados experimentales obtenidos en base a estas dos teorías permiten configurar un modelo teórico para el tratamiento de los datos experimentales y posterior evaluación de los mismos, para reacciones de formación de películas anódicas sobre superficies metálicas, cuyo tratamiento sería con otras bases bastante más complejo.

b/ Reacciones con varias etapas

La mayoría de los procesos de electrodo no son simples, evolucionando generalmente a través de reacciones consecutivas. Para simplificar el problema parece lógico el suponer que en cada reacción sólo deberá transferirse un sólo electrón.

En estos casos se define un nuevo coeficiente ν , que recibe el nombre de coeficiente estequiométrico.

El coeficiente estequiométrico se define como el número de veces que debe darse una reacción elemental para que pueda darse el proceso electródico.

La ecuación general para la densidad de corriente neta en el caso de un proceso constituido por sucesivas reacciones elementales es:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\beta(n-\bar{n}-\bar{n}) + \bar{n}\right) \frac{F\eta}{\nu RT} - \exp\left(-\frac{((1-\beta)(n-\bar{n}-\bar{n}) + \bar{n}) F\eta}{\nu RT}\right) \right]$$

que en los casos límites considerados para los procesos de una sola reacción, toma la forma:

$$i = i_0 \exp\left[\left(\beta(n-\bar{n}-\bar{n}) + \bar{n}\right) \cdot \frac{F\eta}{\nu RT}\right]$$

en el caso de sistemas alejados del equilibrio y

$$i = i_0 F \eta / \nu RT$$

para los sistemas que están próximos al equilibrio.

En el primer caso, la pendiente de Tafel, b' , se puede escribir de la forma:

$$b' = \frac{\nu RT}{F(\beta(n-\bar{n}-\bar{n}) + \bar{n})} = \frac{RT}{\alpha F}$$

siendo α el llamado coeficiente de transferencia.

$$\alpha = \frac{\beta(n-\bar{n}-\bar{n}) + \bar{n}}{\nu} = \pm \frac{RT}{F} \left[\frac{\partial \ln i}{\partial \eta} \right]$$

$$\alpha = \frac{RT}{F} \frac{1}{b'}$$

Con lo expuesto, establecemos una base de tratamiento de nuestros datos experimentales, justificable mediante dos caminos teóricos distintos, si bien recurrentes en cuanto al formalismo de las expresiones finales encontradas.

La sistemática a seguir para el tratamiento de los datos experimentales sera pues :

- 1-. Representación de las relaciones $\eta = f(\ln i)$ y comprobación de la linealidad de las mismas.
- 2-. Asignación, arbitrariamente justificada, del valor de 0,5 para el factor de simetría.
- 3-. Evaluación de las pendientes de Tafel obtenidas a partir de las rectas $\eta = f(\ln i)$ en la zona correspondiente a las elevadas sobretensiones, así como las densidades de corriente de intercambio.
- 4-. A partir de las pendientes de Tafel obtenidas experimentalmente y supuesto el valor del factor de simetría, calcular los correspondientes coeficientes de transferencia.
- 5-. Obtenidos los coeficientes de transferencia, confeccionar el mecanismo del proceso congruentemente con los otros datos electroquímicos, analíticos, ópticos, etc.
- 5-. A partir de las densidades de corriente de intercambio, encontrar la expresión de la constante de velocidad y el orden de los reactivos.

Para evaluar los parámetros cinéticos señalados en el último apartado, es básico el conocimiento de la densidad de corriente de intercambio, que se puede obtener por extrapolación sobre el eje de las intensidades de las rectas $\eta = f(\ln i)$ en el punto $\eta = 0$ tal como se indica en la figura 3.54.

El conocimiento de las densidades de corriente de intercambio si bien no decide sobre el mecanismo del proceso, es de gran importancia para evaluar el efecto de las especies presentes en la interfase metal/disolución sobre la cinética del proceso.

También puede evaluarse la densidad de corriente de intercambio a partir de los datos obtenidos para las zonas de bajas sobretensiones, (región óhmica),

$$i = i_0 n F \eta / \nu RT$$

supuesto conocido el coeficiente estequiométrico (A partir de los resultados obtenidos en la zona de elevadas sobretensiones), constituyendo esta una vía para verificar la operatividad del criterio.

Para ello se necesita un perfecto conocimiento de i_0 , precisándose una fiabilidad en las sobretensiones del orden del milivoltio, lo cual no siempre es de fácil consecución.

A partir de las densidades de corriente de intercambio y de su relación con la constante de velocidad, se puede calcular los órdenes de reacción para los reactantes que intervienen en el proceso.

No obstante, la evaluación de los órdenes de reacción se caracteriza en electroquímica por una complejidad adicional a la presentada por las cinéticas químicas heterogéneas, por el hecho de la existencia de un campo eléctrico en la interfase.

Para el estudio del orden de reacción se define el parámetro ρ , (42 y 43).

$$\rho_1(k) = \left[\frac{\partial \ln i}{\partial \ln c_k} \right]_{\eta, T, P, c_j} \quad \text{o bien}$$

$$b \cdot \rho_1(k) = \left[\frac{\partial \eta}{\partial \ln c_k} \right]_{i, T, P, c_j}$$

Siendo $\rho_1(k)$, el orden parcial de la especie k .

SOBRETENSIONES DE ELECTRODO. PENDIENTES DE TAFEL

El intervalo de intensidades de corriente empleados en el estudio galvanostático del electrodo de cobre se ha tomado entre los valores de 0,12 mA. y 45 mA, según fuera el rango de la concentración de hidróxido potásico presente en el electrolito.

El comportamiento del electrodo para las disoluciones diluidas y las concentradas se ha indicado en las figuras

En ellas se pone de manifiesto que en la zona anódica existen cinco puntos en los que se da un cambio neto en la pendiente del trazado.

Cada uno de estos puntos de cambio de pendiente esta asociado a un determinado potencial (o dicho de otra forma, presenta una determinada sobretensión de electrodo) que varia según sea la corriente anódica impuesta al electrodo.

Esta variación potencial - corriente permite el llevar a cabo representaciones del tipo Tafel para cada uno de estos puntos siguiendo la sistemática anteriormente indicada para el tratamiento de los resultados experimentales.

Las representaciones sobretensión versus logaritmo neperiano de la intensidad, se ha conducido para cada uno de los puntos característicos del trazado anódico, variando la concentración de hidróxido potásico presente en el electrolito y la velocidad de agitación del mismo.

La linealidad de estas expresiones semilogarítmicas se manifiesta buena para todos los casos, excepto el caso de disolu-

ciones diluidas y bajas densidades de corriente en las que se da una cierta dispersión de los puntos iniciales de la curva. Este hecho está plenamente justificado teóricamente, representando estos puntos, los puntos frontera entre un tratamiento para los campos altos (sistemas lejanos al equilibrio) y para los campos bajos (sistemas próximos al equilibrio).

A fines de evaluación de las pendientes de Tafel, estos puntos que se apartan de la linealidad semilogarítmica no se han tenido en cuenta. Por otra parte su número es insuficiente para llevar a cabo con garantías un tratamiento riguroso de datos para campos bajos.

Las representaciones de Tafel obtenidas se han indicado en las figuras 3.67 - 3.82.

Tabla 3.50

I / mA.	ln I (I en A.)	η / v.
0,05	-9,904	0,010
0,12	-9,028	0,020
0,15	-8,805	0,040
0,20	-8,517	0,070
0,20	-8,517	0,070
0,25	-8,294	0,080
0,35	-7,958	0,080
0,50	-7,601	0,100
0,70	-7,264	0,110
0,85	-7,070	0,120
1,00	-6,908	0,140
2,00	-6,215	0,170

Sobretensiones correspondientes al punto C

Concentración de KOH = 0,1 N.

Sin agitación del electrolito.

Potencial de equilibrio del sistema. $E_{eq.} = -400mV.$

Tabla 3.51

I / mA.	$\ln I$ (I en A.)	η / V.
2,00	-6,215	0,030
2,50	-5,992	0,040
3,00	-5,809	0,050
3,25	-5,725	0,060
3,50	-5,655	0,060
4,50	-5,404	0,070
5,00	-5,300	0,080
6,00	-5,116	0,085

Sobretensiones correspondientes al punto C

Concentración de KOH = 1,0 N.

Sin agitación del electrolito.

Potencial de equilibrio del sistema. $E_{eq.} = -460$ mV.

Tabla 3.57.

I / mA	$\ln I$ (I en A.)	$\eta / v.$
1,75	-6,348	0,040
1,90	-6,266	0,050
2,15	-6,142	0,050
2,60	-5,952	0,060
5,00	-5,298	0,070
6,50	-5,036	0,070
8,00	-4,828	0,080
10,00	-4,605	0,110
11,00	-4,510	0,115
12,50	-4,382	0,105
13,20	-4,328	0,130
14,00	-4,267	0,130
14,00	-4,267	0,110
15,00	-4,200	0,130
17,00	-4,075	0,130
18,00	-4,017	0,130
20,00	-3,912	0,140
25,00	-3,689	0,150
27,00	-3,612	0,150
28,50	-3,556	0,170

Sobretensiones correspondientes al punto C

Concentración de KOH = 4,5 N.

Sin agitación del electrolito.

Potencial de equilibrio del sistema, $E_{eq.} = -480$ mV.

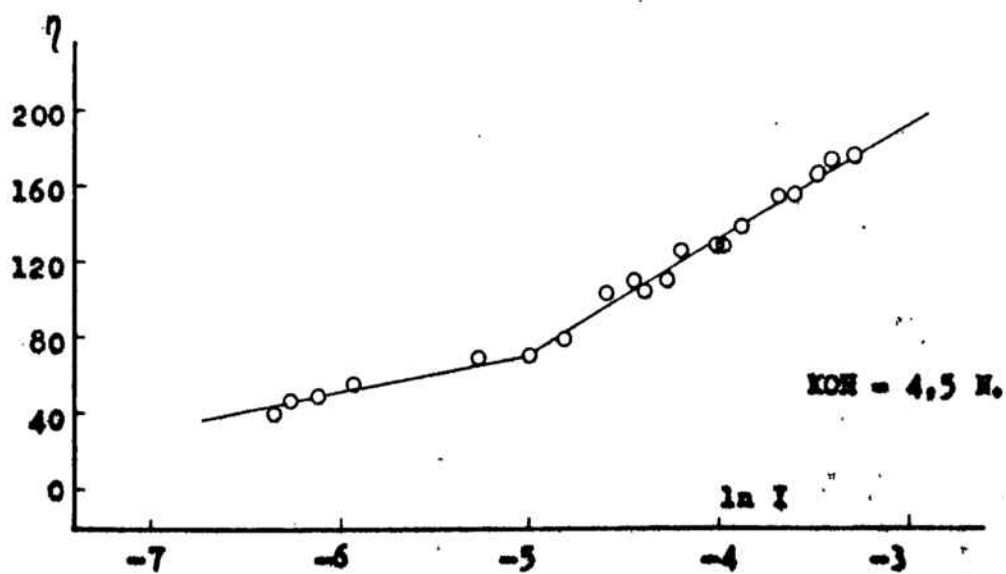
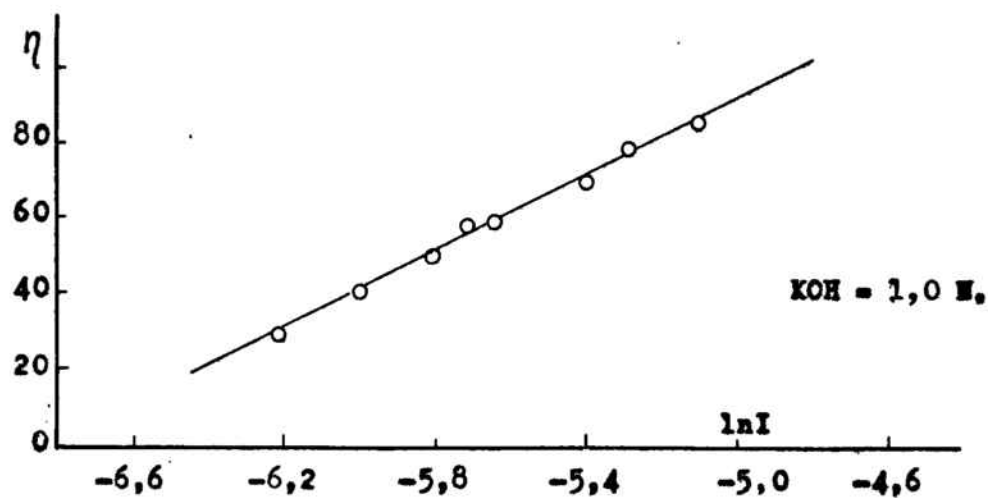
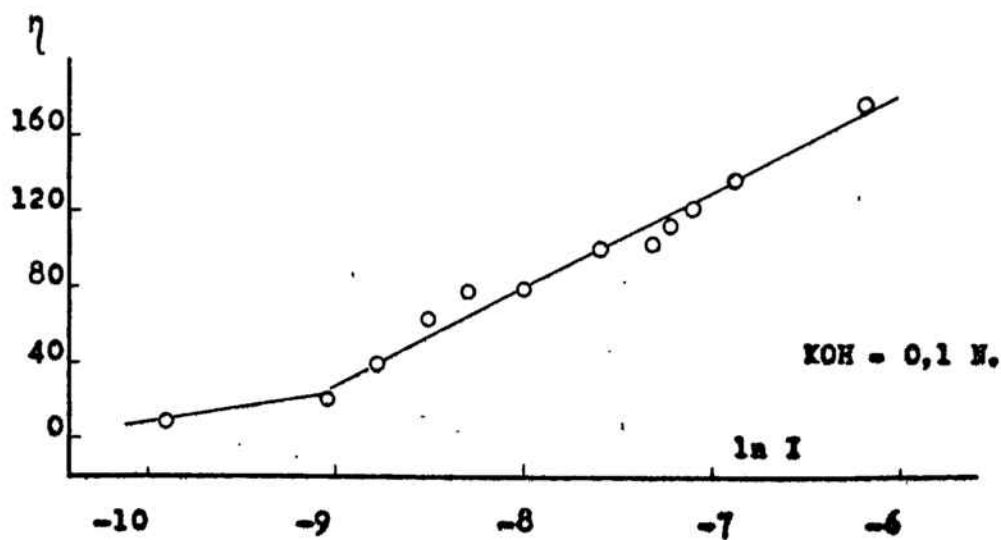


Tabla 3.53.

I / mA.	ln I (I en A.)	η / V.
0,15	-8,805	0,040
0,20	-8,517	0,050
0,20	-8,517	0,050
0,20	-8,517	0,060
0,25	-8,294	0,060
0,30	-8,111	0,060
0,40	-7,824	0,070
0,50	-7,601	0,070
0,75	-7,195	0,090
0,75	-7,195	0,100
0,85	-7,073	0,090
1,00	-6,907	0,120
1,50	-6,502	0,120
5,00	-5,298	0,200

Sobretensiones correspondientes al punto C.

Concentración de KOH = 0,1 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Potencial de equilibrio del sistema, $E_{eq.}$ = - 400 mV.

Tabla 3.54

$I / \text{mA.}$	$\ln I$ (I en A.)	$\eta / \text{V.}$
1,22	-6,709	0,040
1,35	-6,608	0,060
1,49	-6,509	0,050
1,82	-6,309	0,060
2,25	-6,097	0,060
2,58	-5,960	0,070
3,00	-5,809	0,089
3,00	-5,809	0,060
3,32	-5,708	0,080
4,05	-5,509	0,090
4,95	-5,308	0,100
6,05	-5,108	0,100
7,40	-4,906	0,120
7,50	-4,893	0,110
8,50	-4,768	0,120
10,00	-4,605	0,110
10,00	-4,605	0,130
12,50	-4,382	0,140
14,00	-4,269	0,160
15,00	-4,200	0,170

Sobretensiones correspondientes al punto C

Concentración de KOH = 0,5 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Potencial de equilibrio del sistema, $E_{\text{eq.}} = -430 \text{ mV.}$

Tabla 3.55

I / mA.	$\ln I$ (I en A.)	η / V.
3,00	-5,809	0,040
3,75	-5,586	0,060
4,25	-5,461	0,070
4,25	-5,461	0,070
4,75	-5,350	0,080
5,00	-5,289	0,080
5,00	-5,289	0,080
5,25	-5,250	0,070
5,50	-5,203	0,070
5,75	-5,159	0,080
6,00	-5,116	0,070
7,50	-4,893	0,080
8,00	-4,828	0,090
8,50	-4,763	0,090
9,00	-4,711	0,100
9,00	-4,711	0,100
9,50	-4,657	0,110
10,00	-4,605	0,100
12,00	-4,423	0,120

Sobretensiones correspondientes al punto C.

Concentración de KOH = 0,75 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Potencial de equilibrio del sistema, $E_{eq.}$ = -440 mV

Tabla 3.56

$I / \text{mA.}$	$\ln I$ (I en A.)	$\eta / \text{V.}$
4,00	-5,522	0,050
6,50	-5,036	0,080
8,50	-4,768	0,090
9,00	-4,710	0,100
10,00	-4,605	0,100
10,50	-4,556	0,110
11,00	-4,510	0,105
12,00	-4,423	0,110
12,50	-4,382	0,115

Sobretensiones correspondientes al punto C.

Concentración de KOH = 1,0 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Potencial de equilibrio del sistema, $E_{\text{eq.}} = -460 \text{ mV.}$

Tabla 3.57

I / mA.	$\ln I$ (I en A.)	η / v.
10,00	-4,605	0,030
10,00	-4,605	0,040
12,00	-4,423	0,050
12,50	-4,382	0,050
15,00	-4,200	0,050
17,50	-4,046	0,060
17,50	-4,046	0,060
20,00	-3,912	0,070
20,00	-3,912	0,080
22,50	-3,794	0,080
23,50	-3,751	0,080
25,00	-3,689	0,090
27,50	-3,594	0,100
27,50	-3,594	0,100
30,00	-3,507	0,100
30,00	-3,507	0,100
35,00	-3,352	0,120
35,00	-3,352	0,110
37,50	-3,283	0,120
40,00	-3,219	0,120

Sobretensiones correspondientes al punto C.

Concentración de KOH = 3,0 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Potencial de equilibrio del sistema, $E_{eq.} = -460$ mV.

Tabla. 3.5^R

$I / \text{mA.}$	$\ln I$ (I en A.)	$\eta / \text{V.}$
5,00	-5,298	0,030
20,00	-3,912	0,100
25,00	-3,689	0,110
30,00	-3,507	0,120
35,00	-3,352	0,130
40,00	-3,219	0,150

Sobretensiones correspondientes al punto C.

Concentración de KOH = 4,0 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Potencial de equilibrio del sistema, $E_{\text{eq.}} = -470 \text{ mV}$

Tabla 3.59

I / mA.	ln I (I en A.)	η / V.
20,00	-3,912	0,110
25,00	-3,689	0,120
27,50	-3,594	0,130
30,00	-3,507	0,130
32,50	-3,427	0,150
35,00	-3,352	0,150
37,50	-3,283	0,160
40,00	-3,219	0,160
45,00	-3,101	0,170

Sobretensiones correspondientes al punto C.

Concentración de KOH = 5,0 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Potencial de equilibrio del sistema, $E_{eq.} = -480$ mV.

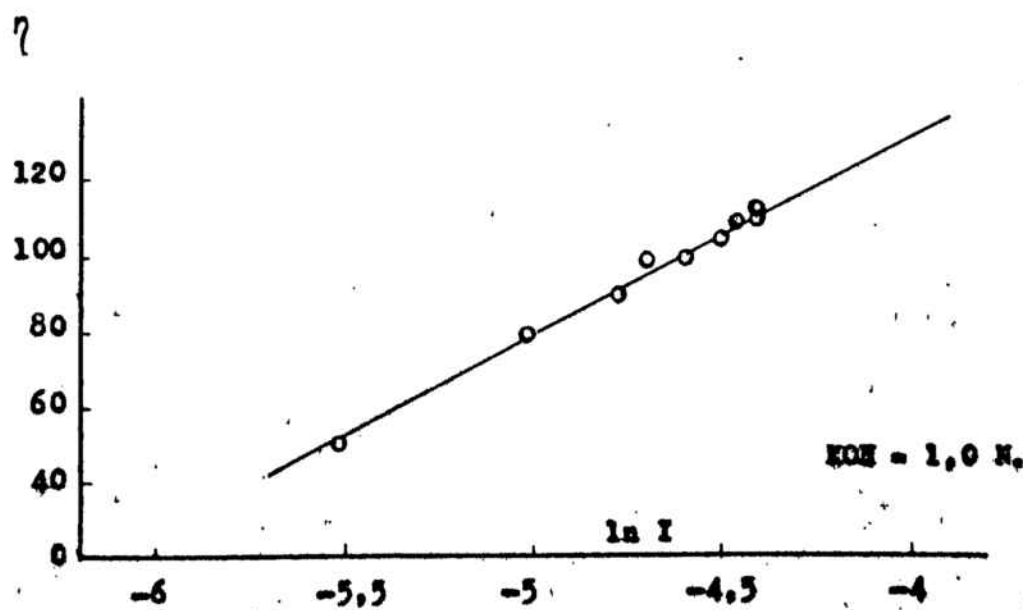
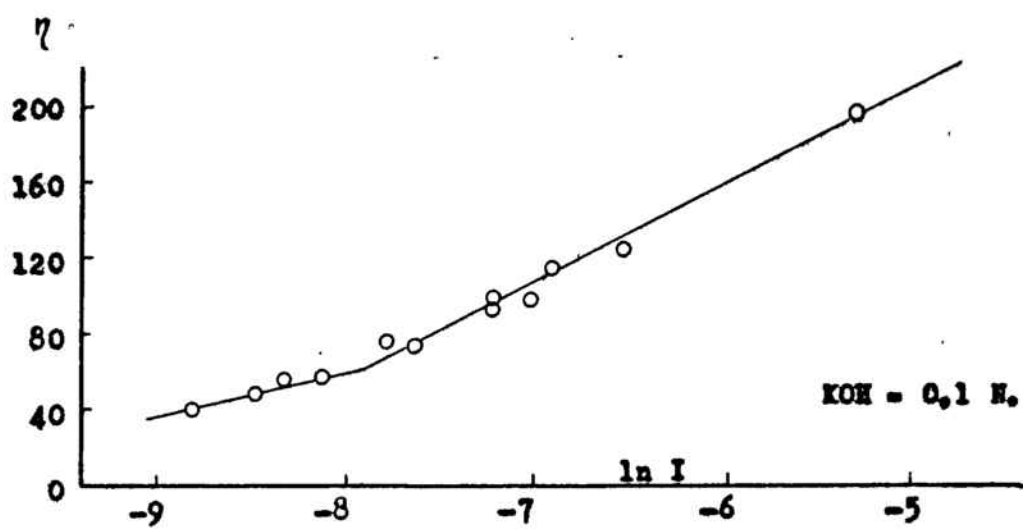
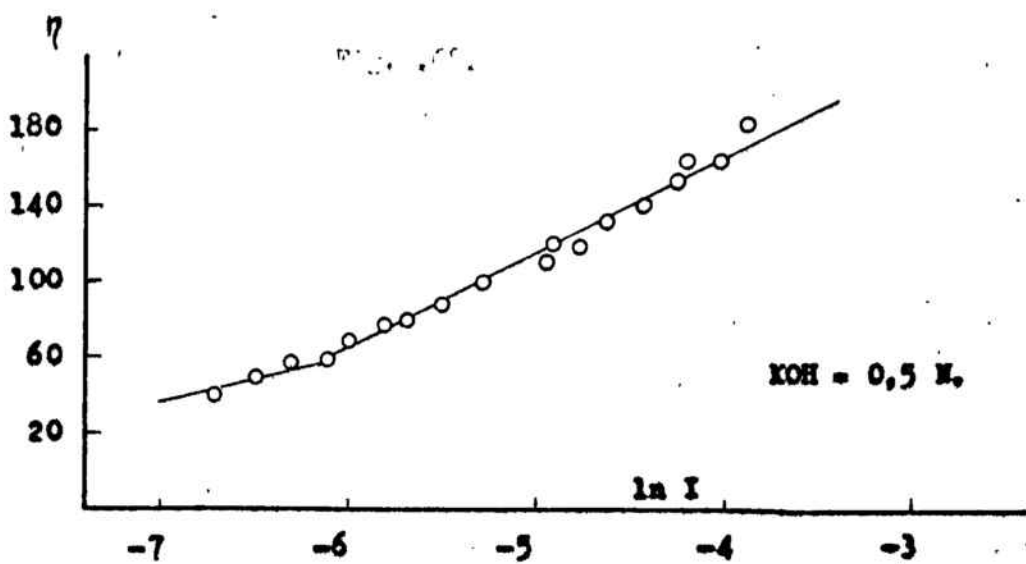


Fig. 4.19.

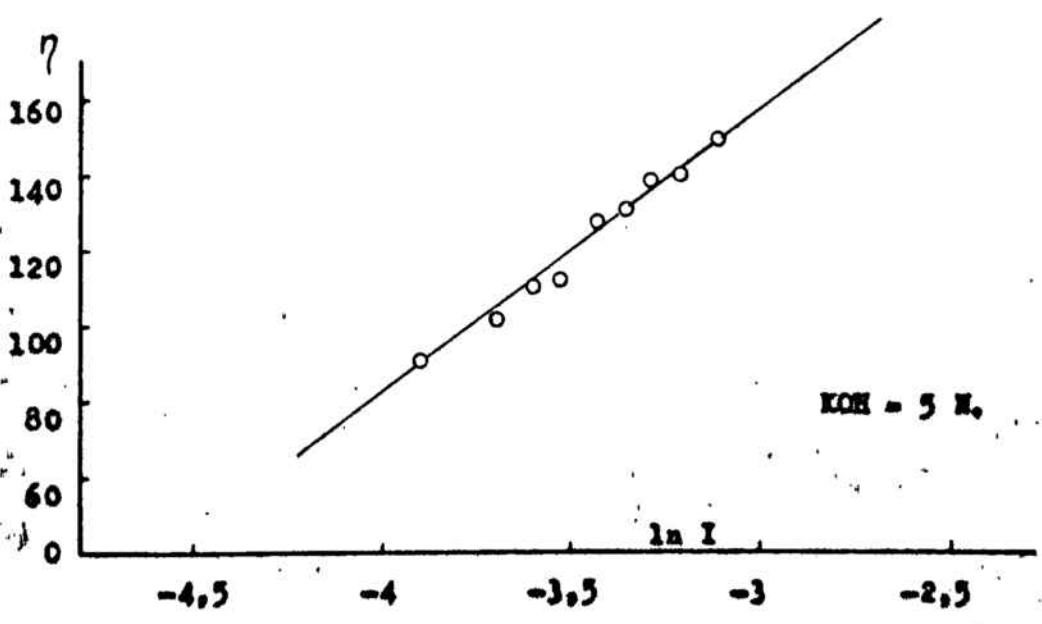
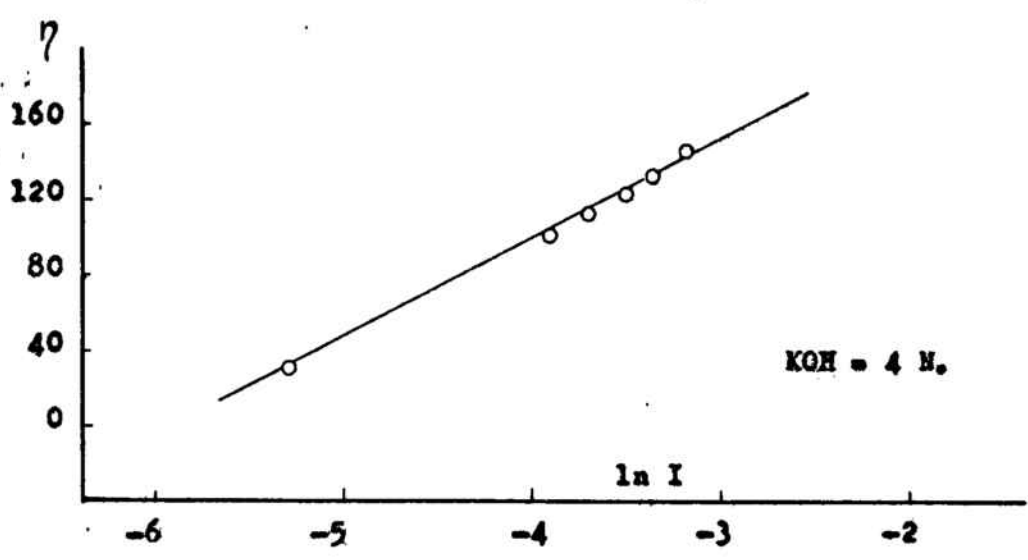
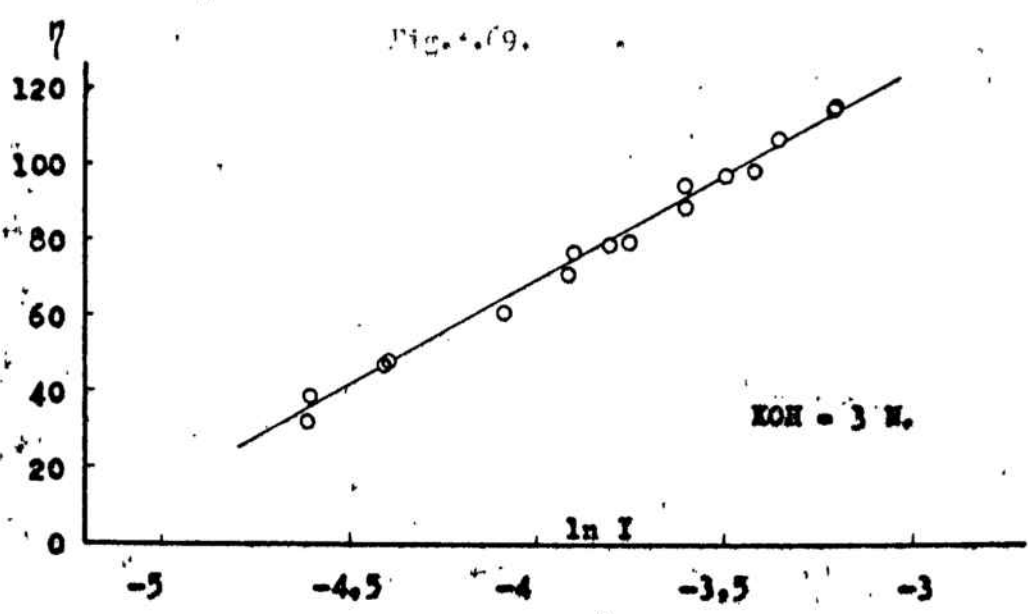


Tabla 3.60

I / mA.	ln I (I en A.)	η / v.
0,05	-9,903	0,030
0,12	-9,028	0,040
0,15	-8,805	0,045
0,20	-8,517	0,050
0,20	-8,517	0,050
0,25	-8,294	0,070
0,28	-8,181	0,060
0,35	-7,958	0,070
0,60	-7,419	0,070
0,70	-7,264	0,080
0,85	-7,070	0,130
1,12	-6,974	0,120
1,50	-6,502	0,130
1,75	-6,348	0,160
1,90	-6,266	0,140
2,15	-6,142	0,170
2,35	-6,053	0,160
2,50	-5,991	0,170
2,60	-5,952	0,190
3,55	-5,641	0,200

Sobretensiones correspondientes al punto D.

Concentración de KOH = 0,1 N.

Sin agitación del electrolito.

Potencial de equilibrio del sistema = - 400 mV.

Tabla 3.61

$I / \text{mA.}$	$\ln I$ (I en A.)	$\eta / \text{v.}$
1,25	-6,686	0,070
1,50	-6,502	0,100
1,50	-6,502	0,080
1,75	-6,348	0,100
2,25	-6,904	0,100
2,75	-5,896	0,110
3,00	-5,809	0,140
3,50	-5,655	0,130
3,75	-5,585	0,150
4,00	-5,521	0,150
5,00	-5,298	0,160
6,00	-5,116	0,160
7,00	-4,962	0,170

Sobretensiones correspondientes al punto D.

Concentración de KOH = 0,75 N.

Sin agitación del electrolito.

Potencial de equilibrio del sistema = -440 mV.

Tabla 3.62

I / mA.	ln I (I en A.)	η / V.
2,00	-6,215	0,110
2,50	-5,991	0,130
3,00	-5,809	0,140
3,25	-5,729	0,140
3,50	-5,655	0,150
4,00	-5,404	0,170
5,00	-5,298	0,180
6,00	-5,116	0,180

Sobretensiones correspondientes al punto D.

Concentración de KOH = 1,0 N.

Sin agitación del electrolito.

Potencial de equilibrio del sistema = -460 mV.

Tabla 3.65

I / mA.	$\ln I$ (I en A.)	η / v.
5,00	-5,298	0,120
6,50	-5,036	0,120
8,00	-4,828	0,130
10,00	-4,605	0,150
11,00	-4,600	0,160
12,50	-4,382	0,160
13,20	-4,328	0,160
14,00	-4,269	0,170
15,00	-4,200	0,170
17,00	-4,075	0,190
18,00	-4,017	0,200
20,00	-3,912	0,190
22,00	-3,817	0,200
25,00	-3,689	0,200
27,00	-3,612	0,220
28,50	-3,558	0,230
30,00	-3,507	0,230
31,50	-3,458	0,230
35,00	-3,352	0,240

Sobretensiones correspondientes al punto D.

Concentración de KOH = 4,5 N.

Sin agitación del electrolito.

Potencial de equilibrio del sistema = -480 mV.

Fig. 3.99.

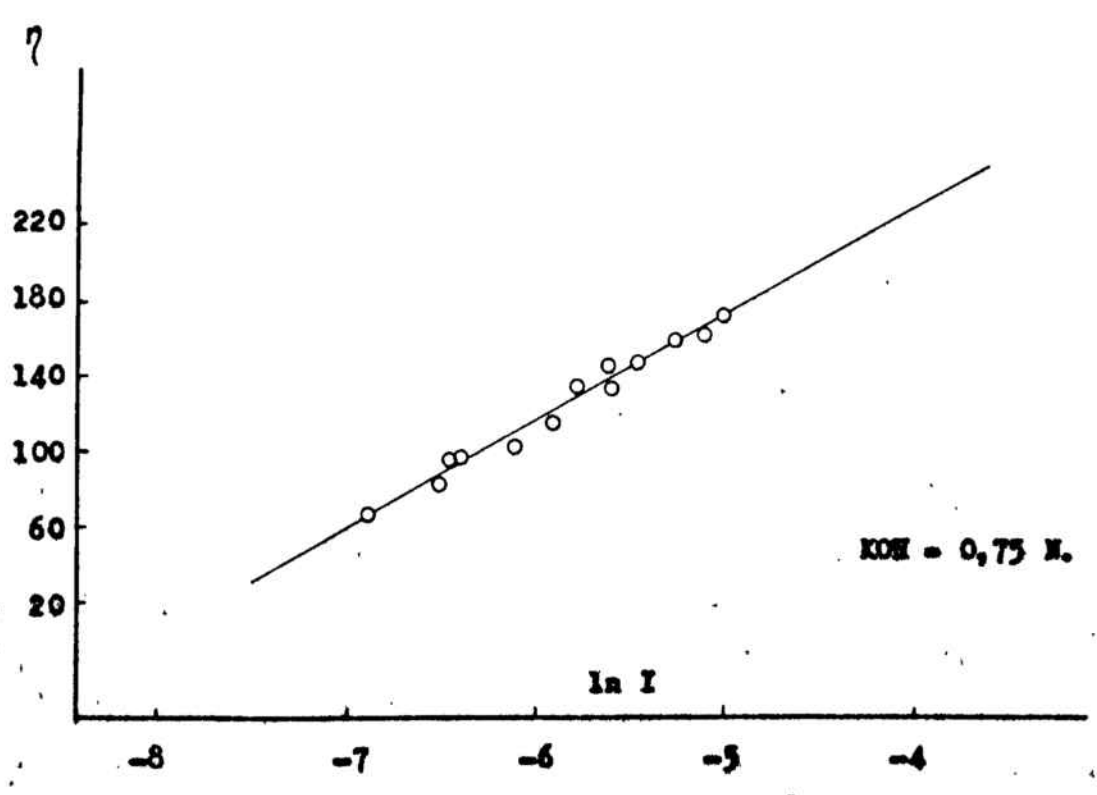
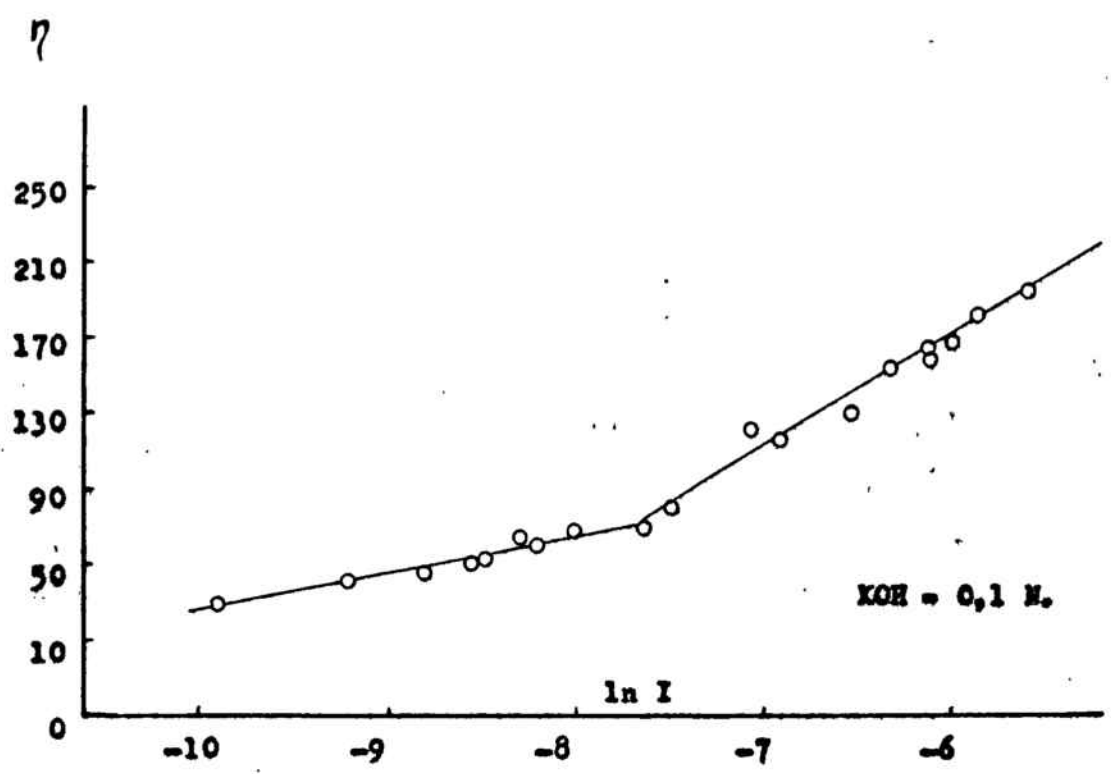


Fig. 791.

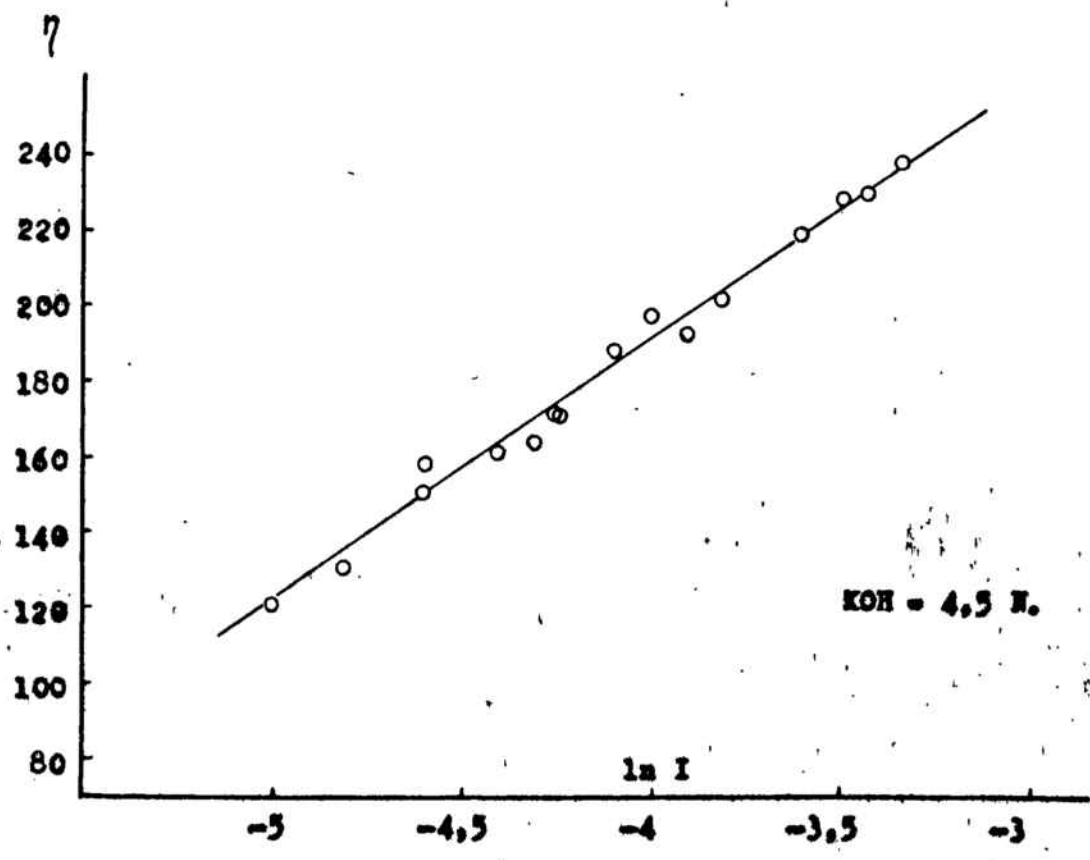
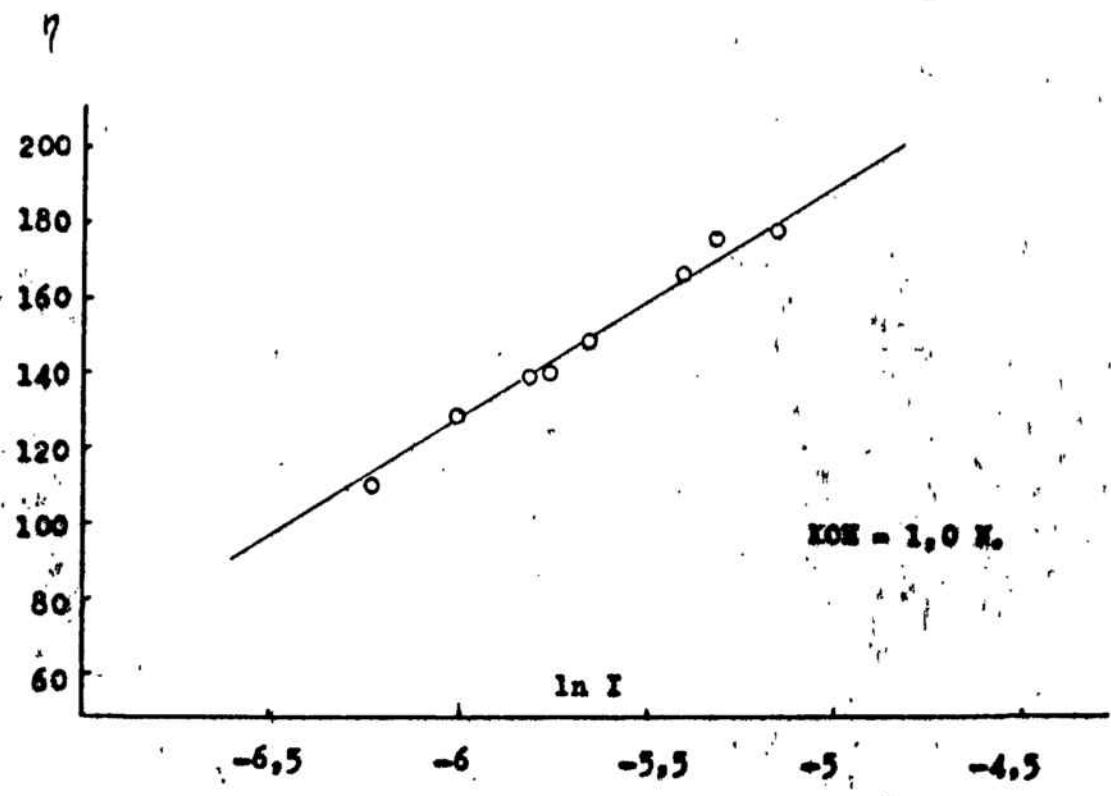


Tabla 3.64

I / mA.	ln I (I en A.)	η / v.
0,15	-8,805	0,020
0,20	-8,517	0,030
0,20	-8,517	0,030
0,20	-8,517	0,030
0,25	-8,249	0,040
0,30	-8,112	0,060
0,40	-7,824	0,060
0,50	-7,601	0,080
0,60	-7,419	0,090
0,75	-7,195	0,110
0,75	-7,195	0,110
0,85	-7,070	0,110
1,00	-6,908	0,150
1,50	-6,502	0,150
5,00	-5,298	0,210

Sobretensiones correspondientes al punto D.

Concentración de KOH = 0,1 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Potencial de equilibrio del sistema = -400 mV.

Tabla 3.65

I / mA.	ln I (I en A.)	η / v.
1,00	-6,908	0,060
1,22	-6,709	0,070
1,49	-6,509	0,080
1,82	-6,309	0,090
2,00	-6,215	0,100
2,25	-6,097	0,100
2,58	-5,960	0,120
3,00	-5,809	0,140
3,00	-5,809	0,150
4,00	-5,521	0,130
4,95	-5,308	0,140
5,00	-5,298	0,150
5,00	-5,298	0,160
6,05	-5,108	0,150
7,40	-4,906	0,160
7,50	-4,893	0,180
8,50	-4,768	0,190
10,00	-4,605	0,200

Sobretensiones correspondientes al punto D.

Concentración de KOH = 0,5 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Potencial de equilibrio del sistema = -430 mV.

Tabla 3.66

I / mA.	ln I (I en A.)	η / v.
2,25	-6,907	0,070
2,50	-5,991	0,070
2,60	-5,952	0,090
2,75	-5,896	0,090
3,25	-5,729	0,110
3,75	-5,586	0,110
4,00	-5,521	0,130
4,25	-5,461	0,110
4,60	-5,382	0,110
4,75	-5,350	0,120
5,00	-5,298	0,140
5,25	-5,250	0,120
5,60	-5,185	0,140
6,20	-5,003	0,160
6,40	-5,001	0,160
6,60	-5,021	0,160
7,20	-4,934	0,180
7,80	-4,854	0,170
10,00	-4,605	0,180

Sobretensiones correspondientes al punto D.

Concentración de KOH = 0,75 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Potencial de equilibrio del sistema = - 440 mV.

Tabla 3.67

I / mA.	Ln I (I en A.)	η / v.
3,75	-5,586	0,070
4,00	-5,521	0,090
4,25	-5,461	0,080
4,75	-5,350	0,090
4,50	-5,404	0,090
5,00	-5,298	0,090
5,25	-5,250	0,100
5,50	-5,203	0,110
6,00	-5,116	0,110
6,50	-5,036	0,110
7,00	-4,962	0,110
7,50	-4,893	0,110
8,00	-4,828	0,120
9,00	-4,711	0,140
10,00	-4,605	0,140
11,00	-4,510	0,150
12,50	-4,382	0,160
15,00	-4,200	0,170

Sobretensiones correspondientes al punto D.

Concentración de KOH = 1,0 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Tabla 3.68

I /mA.	ln I (I en A.)	η / v.
10,00	-4,605	0,110
12,50	-4,382	0,130
12,50	-4,382	0,140
15,00	-4,200	0,140
17,50	-4,046	0,150
17,50	-4,046	0,150
20,00	-3,913	0,170
22,50	-3,794	0,180
23,50	-3,751	0,180
27,50	-3,594	0,200
30,00	-3,507	0,200
32,50	-3,427	0,200
37,50	-3,283	0,230

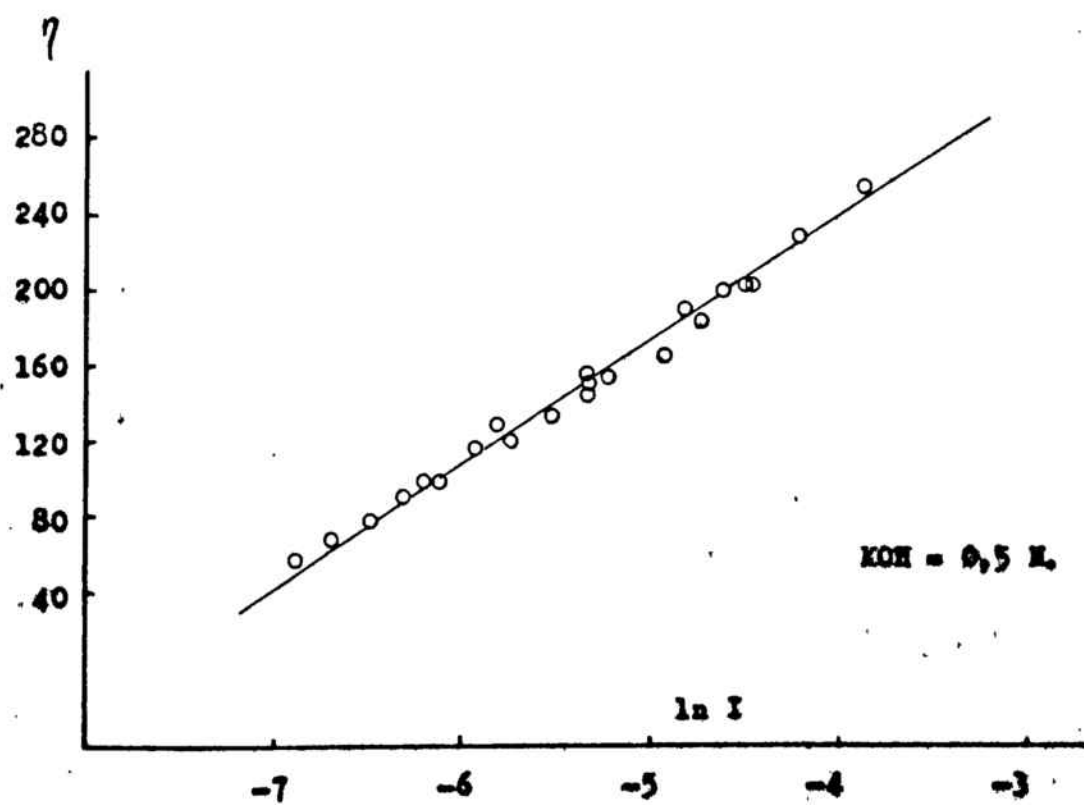
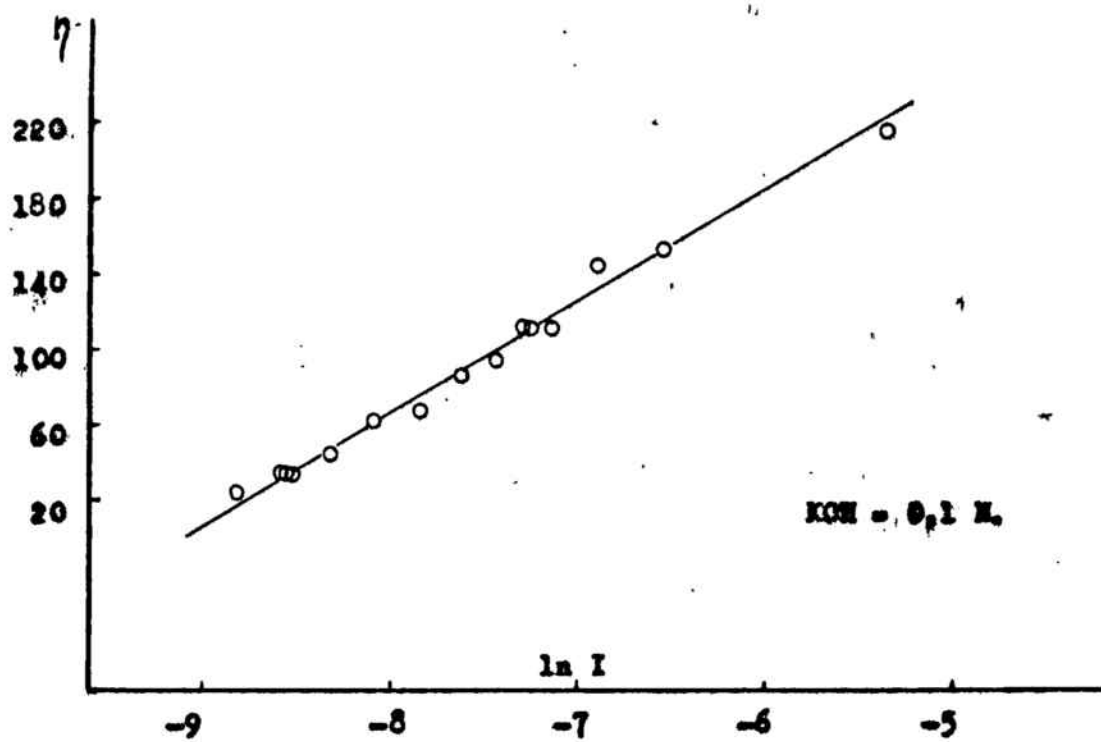
Sobretensiones correspondientes al punto D.

Concentración de KOH = 3 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Potencial de equilibrio del sistema = -460 mV.

Fig. 1.77.



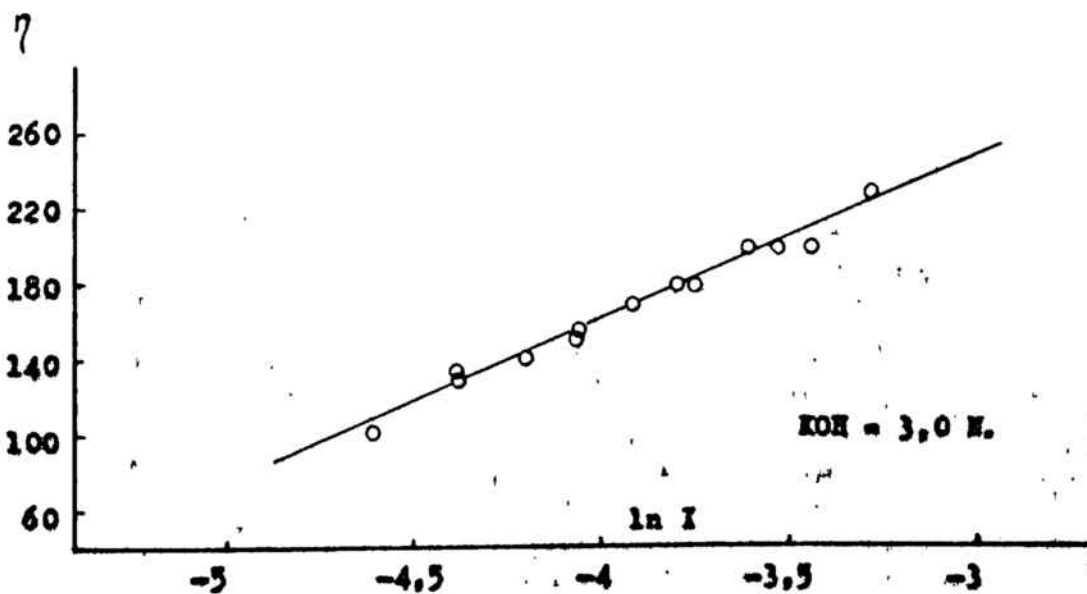
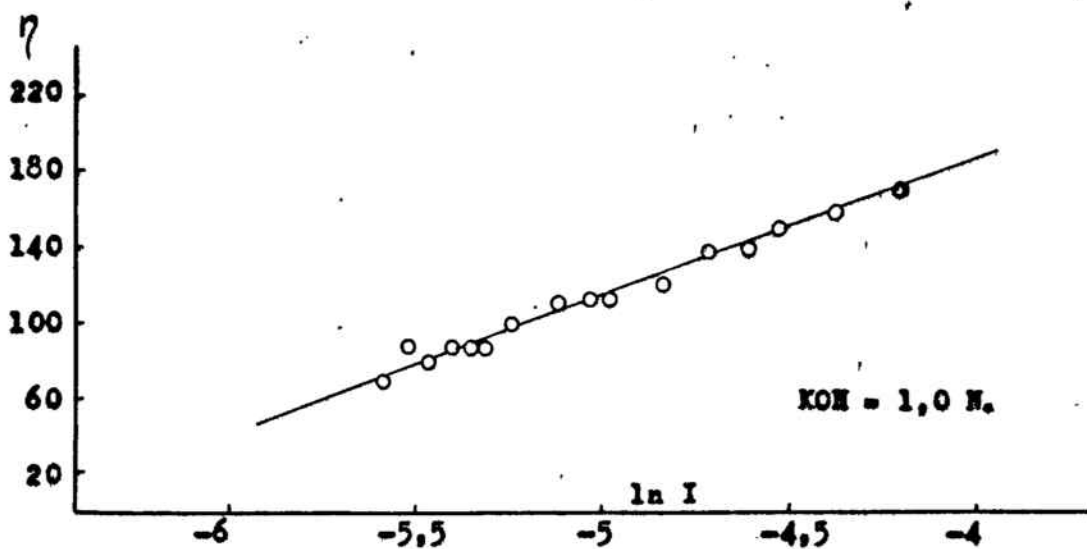
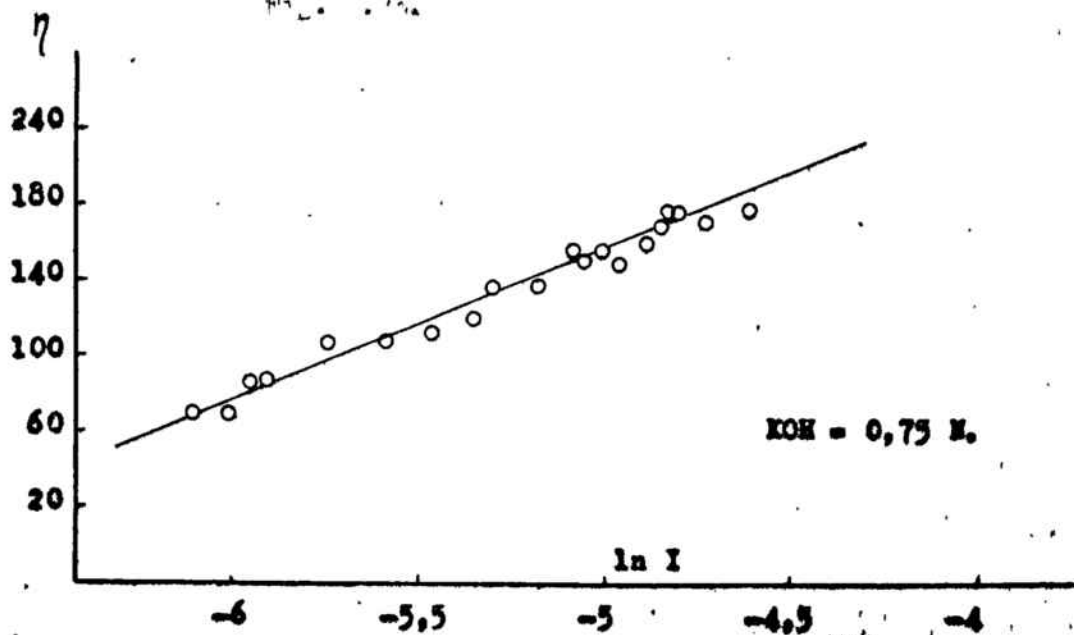


Tabla 3.69

I / mA.	ln I (I en A.)	η / V.
0,05	-9,903	0,200
0,12	-9,028	0,260
0,15	-8,805	0,270
0,20	-8,517	0,250
0,25	-8,294	0,290
0,35	-7,958	0,340
0,50	-7,601	0,360
0,70	-7,264	0,420
0,85	-7,070	0,440
1,00	-6,908	0,380
2,00	-6,215	0,500
2,00	-6,215	0,520
4,00	-5,521	0,580
5,00	-5,298	0,620

Sobretensiones correspondientes al punto E.

Concentración de KOH = 0,1 N.

Sin agitación del electrolito.

Potencial de equilibrio del sistema = -400 mV.

Tabla 3.70

I / mA.	ln I (I en A.)	η / v.
1,25	-6,661	0,220
1,50	-6,502	0,235
1,50	-6,502	0,340
1,75	-6,348	0,245
2,25	-6,097	0,260
2,75	-5,896	0,290
3,00	-5,809	0,270
3,50	-5,655	0,280
3,75	-5,586	0,300
4,00	-5,521	0,280
5,00	-5,298	0,320
6,00	-5,116	0,320
7,00	-4,962	0,360

Sobretensiones correspondientes al punto E.

Concentración de KOH = 0,75 N.

Sin agitación del electrolito.

Potencial de equilibrio del sistema = -440 mV.

Tabla 3.71

I / mA.	ln I (I en A.)	η / v.
1,75	-6,348	0,200
1,90	-6,266	0,210
2,00	-6,215	0,240
2,15	-6,142	0,235
2,60	-5,952	0,245
2,75	-5,896	0,260
3,00	-5,809	0,280
3,25	-5,729	0,260
3,50	-5,655	0,270
4,50	-5,404	0,280
5,00	-5,298	0,300
6,00	-5,116	0,300

Sobretensiones correspondientes al punto E.

Concentración de KOH = 1,0 N.

Sin agitación del electrolito.

Potencial de equilibrio del sistema = -460 mV.

Tabla 2.72

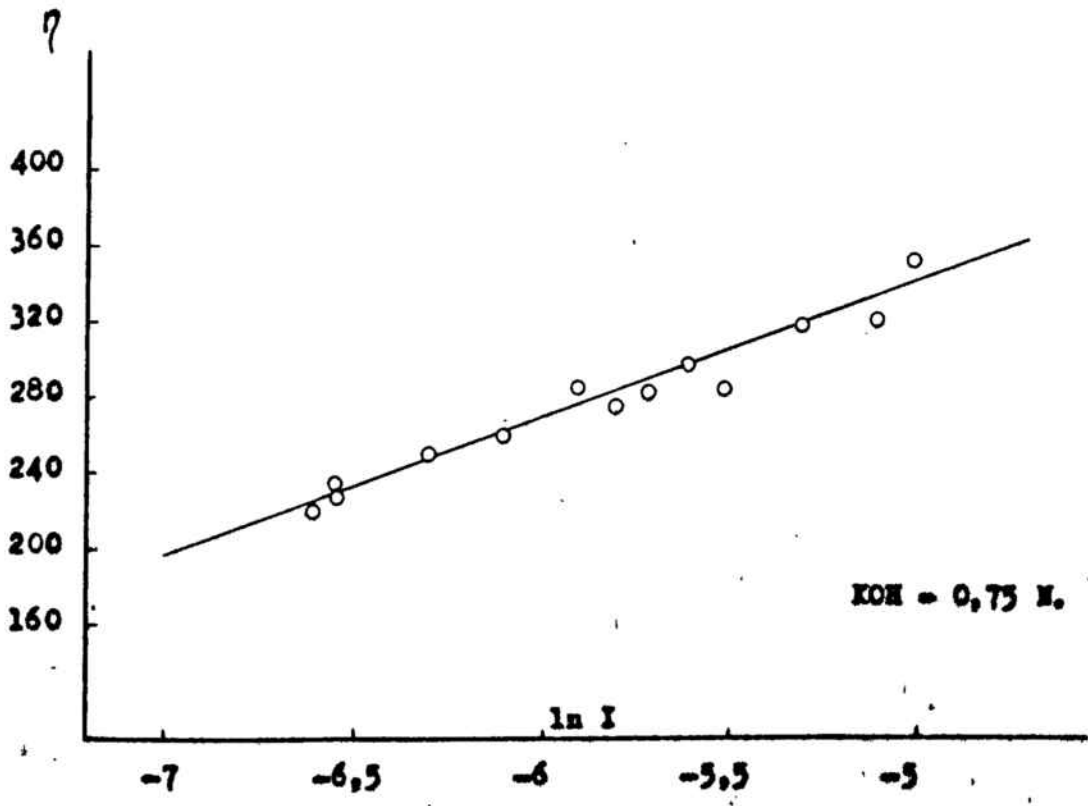
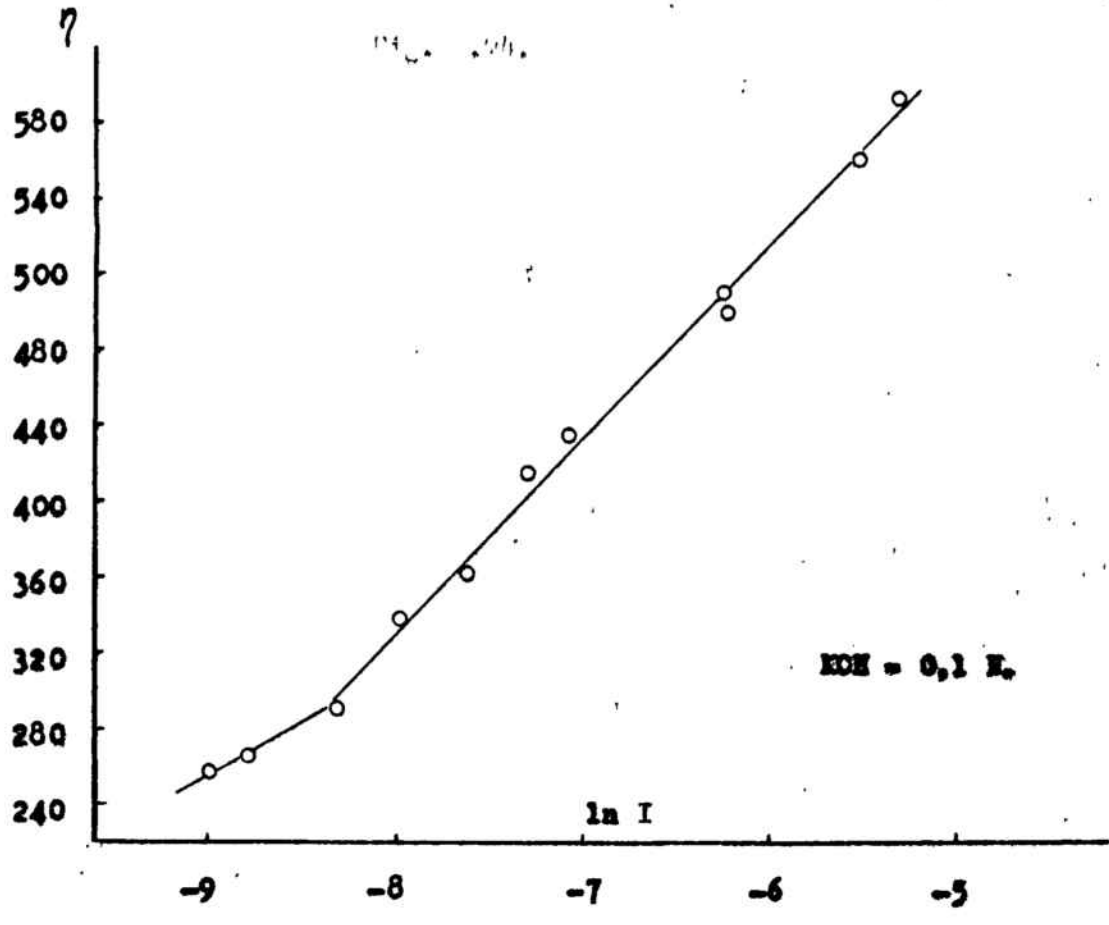
I / mA	ln. I (I en A.)	η / v.
5,00	-5,298	0,210
6,50	-5,036	0,200
8,00	-4,328	0,250
10,00	-4,605	0,270
11,00	-4,510	0,270
12,50	-4,382	0,260
13,20	-4,328	0,280
14,00	-4,269	0,275
14,00	-4,269	0,270
15,00	-4,200	0,295
17,00	-4,075	0,285
18,00	-4,017	0,300
20,00	-3,912	0,320
22,00	-3,817	0,305
25,00	-3,689	0,310
27,00	-3,612	0,330
28,50	-3,558	0,335
30,00	-3,507	0,330
31,50	-3,458	0,335
35,00	-3,352	0,340

Sobretensiones correspondientes al punto E.

Concentración de KOH = 4,5 N.

Sin agitación del electrolito.

Potencial de equilibrio del sistema = -480 mV.



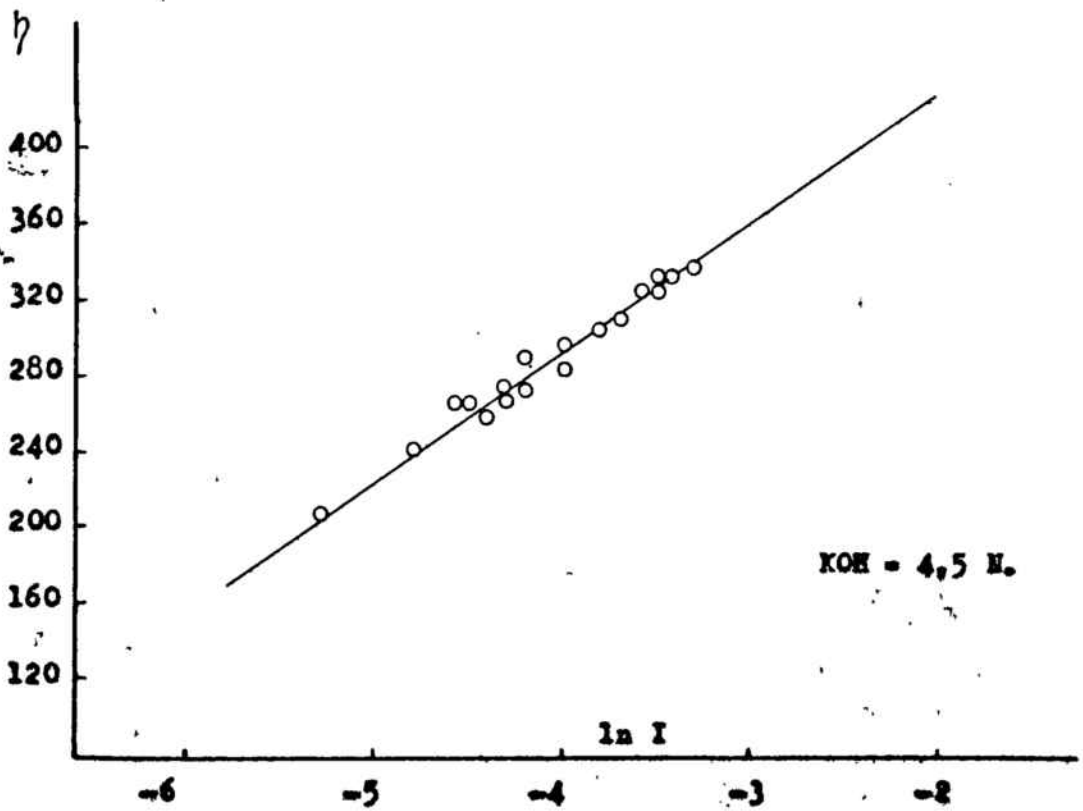
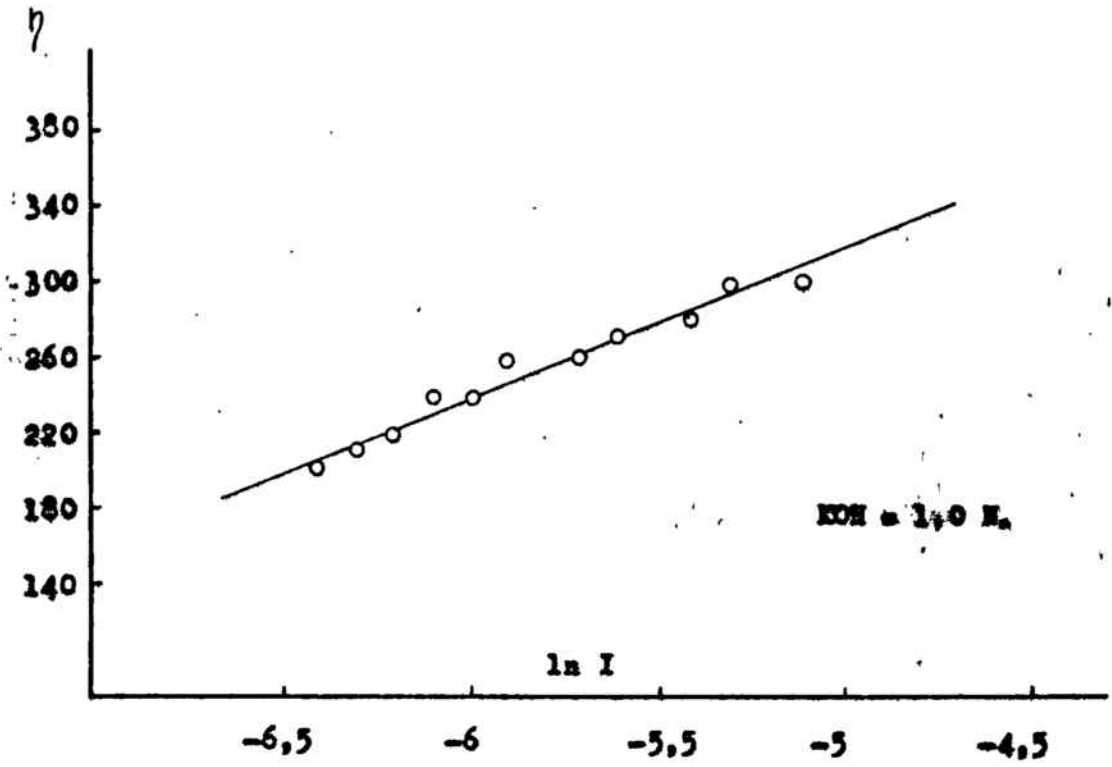


Tabla 3.73

I / mA.	ln I (I en A.)	η / v.
0,10	-9,210	0,180
0,18	-8,651	0,200
0,20	-8,517	0,190
0,20	-8,517	0,220
0,25	-8,249	0,270
0,30	-8,112	0,220
0,30	-8,112	0,260
0,40	-7,824	0,280
0,50	-7,601	0,300
0,55	-7,506	0,300
0,60	-7,419	0,340
0,60	-7,419	0,360
0,70	-7,264	0,340
0,75	-7,195	0,380
0,75	-7,195	0,400
1,00	-6,908	0,390
1,00	-6,908	0,380
2,00	-6,215	0,440
3,00	-5,809	0,520

Sobretensiones correspondientes al punto E.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Concentración de KOH = 0,1 N.

Potencial de equilibrio del sistema = -400 mV.

Tabla 4.74

I / mA.	ln I (I en A.)	η / v.
1,22	-6,709	0,250
1,49	-6,516	0,240
1,82	-6,309	0,260
2,25	-6,097	0,300
2,58	-5,960	0,290
3,00	-5,809	0,280
3,00	-5,809	0,300
3,32	-5,708	0,320
4,05	-5,509	0,300
4,95	-5,308	0,310
5,00	-5,298	0,300
6,05	-5,108	0,320
7,40	-4,906	0,340
7,50	-4,893	0,350
8,50	-4,768	0,370
10,00	-4,605	0,340
12,50	-4,382	0,380
15,00	-4,200	0,390
20,00	-3,912	0,420

Sobretensiones correspondientes al punto E.

Concentración de KOH = 0,5 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Potencial de equilibrio del sistema = -430 mV.

Tabla 3.75

$I / \text{mA.}$	$\ln I$ (I en A.)	$\eta / \text{v.}$
2,00	-6,215	0,190
2,25	-6,907	0,210
2,75	-5,896	0,240
3,25	-5,729	0,240
3,60	-5,627	0,260
3,60	-5,627	0,270
3,75	-5,250	0,300
4,25	-5,461	0,280
4,60	-5,382	0,290
4,75	-5,350	0,300
5,00	-5,298	0,300
5,25	-5,250	0,300
5,60	-5,185	0,310
6,20	-5,083	0,310
6,40	-5,501	0,310
6,80	-4,991	0,320
7,60	-4,880	0,320
8,00	-4,828	0,320
9,00	-4,711	0,340
10,00	-4,605	0,340

Sobretensiones correspondientes al punto E.

Concentración de KOH = 0,75 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Potencial de equilibrio del sistema = -440 mV.

Tabla 3.76

I / mA.	ln I (I en A.)	η / v.
4,00	-5,521	0,230
4,50	-5,404	0,240
4,75	-5,350	0,260
5,00	-5,298	0,260
5,25	-5,250	0,240
5,50	-5,203	0,260
6,00	-5,116	0,270
6,50	-5,036	0,270
7,00	-4,952	0,280
7,50	-4,893	0,280
8,00	-4,828	0,280
10,00	-4,605	0,295
11,00	-4,167	0,310
12,50	-4,382	0,300
15,00	-4,200	0,320

Sobretensiones correspondientes al punto E.

Concentración de KOH = 1 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Potencial de equilibrio del sistema = - 460 mV.

Tabla 3.77

I / mA.	ln I (I en A.)	η / v.
5,00	-5,298	0,190
20,00	-3,912	0,270
25,00	-3,689	0,270
30,00	-3,507	0,290
35,00	-3,352	0,310
40,00	-3,219	0,320
45,00	-3,101	0,330

Sobretensiones correspondientes al punto E.

Concentración de KOH = 3 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Potencial de equilibrio del sistema = - 470 mV.

Tabla 3.78

I / mA.	ln I (I en A.)	η / v.
20,00	-3,912	0,290
25,00	-3,689	0,310
27,50	-3,594	0,310
30,00	-3,507	0,310
32,50	-3,427	0,320
35,00	-3,352	0,340
37,50	-3,425	0,330
40,00	-3,219	0,330
45,00	-3,101	0,360
50,00	-2,996	0,360

Sobretenciones correspondientes al punto E.

Concentración de KOH = 4 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Potencial de equilibrio del sistema = - 480 mV.

Tabla 3.79

I / mA.	ln I (I en A.)	η / v.
25,00	-3,689	0,290
28,00	-3,576	0,310
30,00	-3,507	0,310
32,50	-3,427	0,310
35,00	-3,352	0,325
37,50	-3,283	0,320
37,50	-3,283	0,330
40,00	-3,219	0,335
42,50	-3,158	0,330
45,00	-3,101	0,330
50,00	-2,996	0,350

Sobretensiones correspondientes al punto E.

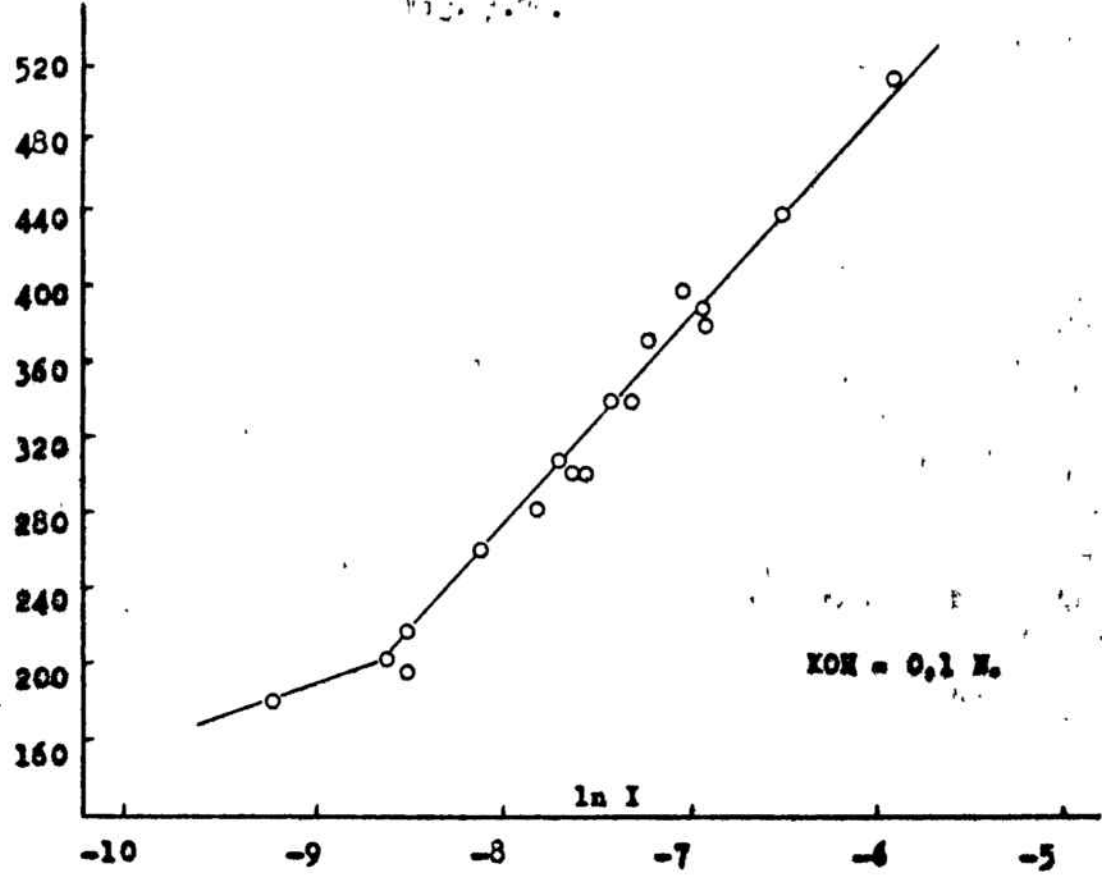
Concentración de KOH = 5 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

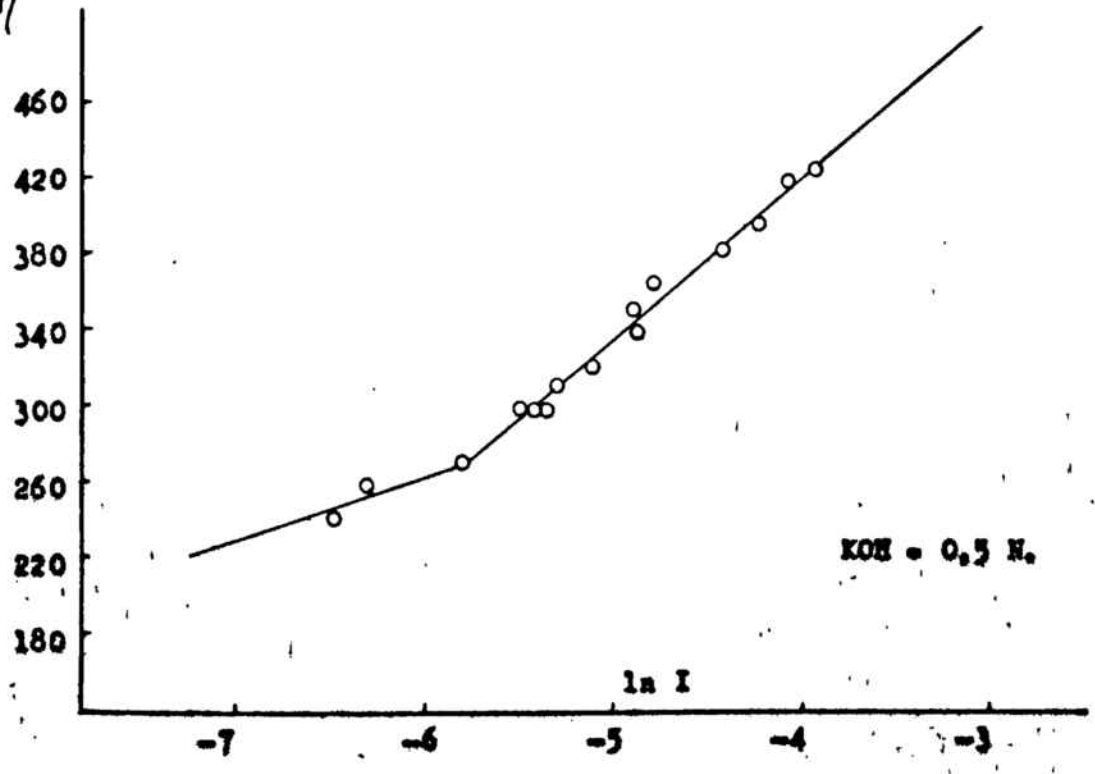
Potencial de equilibrio del sistema = - 480 mV.

η

Fig. 2.00.



η



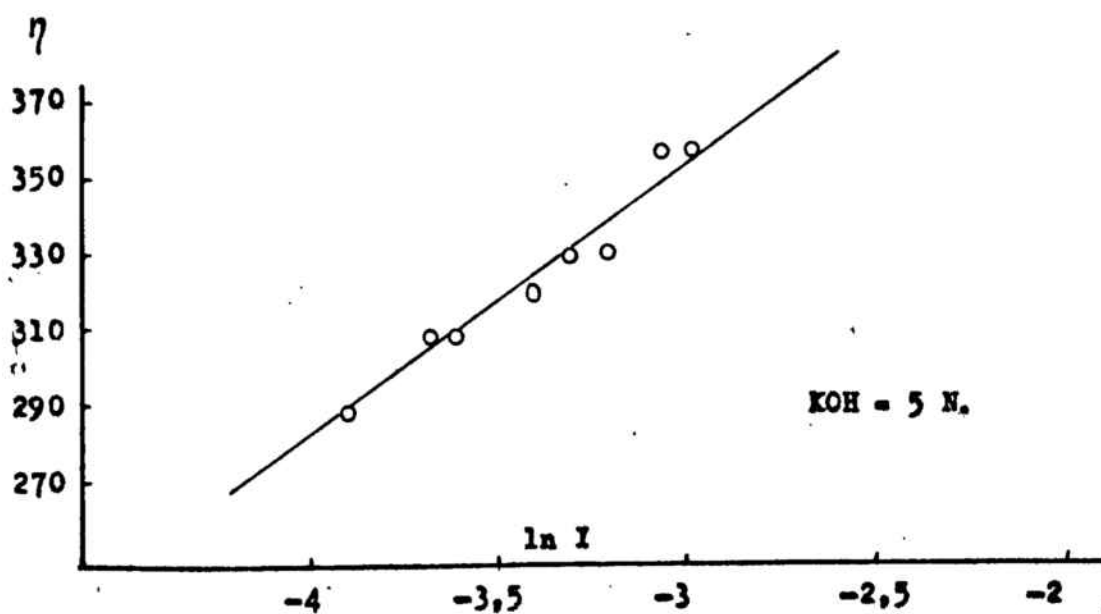
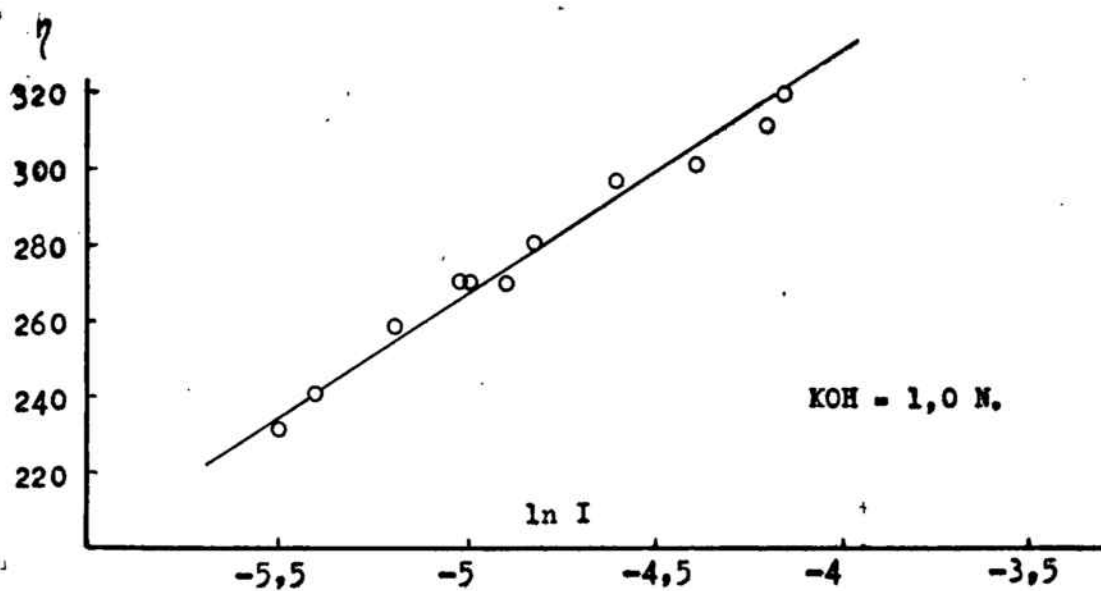
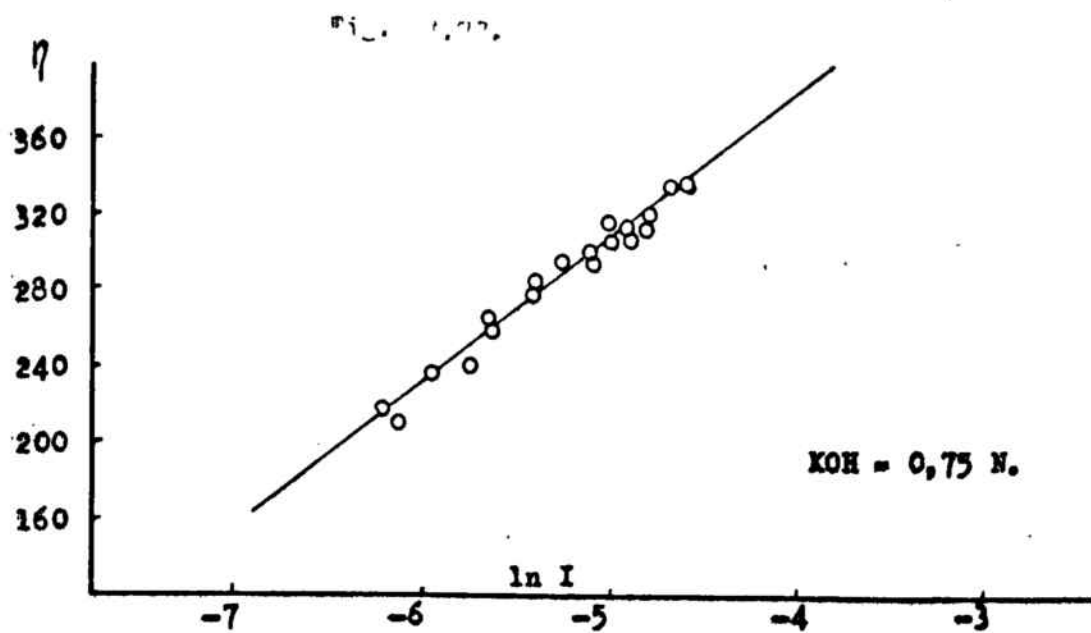


Tabla 3.80

I / mA.	ln I (I en A.)	η / V.
---------	-------------------	-------------

0,12	-9,028	0,980
0,15	-8,804	1,000
0,20	-8,517	1,020
0,25	-8,294	1,030
0,35	-7,958	1,050
0,50	-7,601	1,060
0,70	-7,264	1,100
0,85	-7,070	1,110
1,00	-6,908	1,100
2,00	-6,215	1,130
2,00	-6,215	1,155
4,00	-5,521	1,170
5,00	-5,298	1,200

Sobretensiones correspondientes al punto G.

Concentración de KOH = 0,1 N.

Sin agitación del electrolito.

Potencial de equilibrio del sistema = -400 mV.

Tabla 3.81

I / mA.	ln I (I en A.)	η / v.
1,25	-6,685	1,140
1,50	-6,502	1,140
1,50	-6,502	1,150
2,25	-5,991	1,170
2,75	-5,896	1,180
3,00	-5,809	1,170
3,50	-5,655	1,180
3,75	-5,586	1,190
4,00	-5,521	1,190
5,00	-5,298	1,200
6,00	-5,116	1,220
7,00	-4,962	1,240

Sobretensines correspondientes al punto G.

Concentración de KOH = 0,75 N.

Sin agitación del electrolito.

Potencia de equilibrio del sistema = - 440 mV.

Tabla 7.82

I / mA.	ln I (I en A.)	η / v.
2,00	-6,215	1,100
2,50	-5,991.	1,120
3,00	-5,809	1,140
3,25	-5,729	1,120
3,50	-5,655	1,150
4,50	-5,404	1,170
5,00	-5,298	1,170
6,00	-5,116	1,200

Sobretensiones correspondientes al punto G.

Concentración de KOH = 1,0 N.

Sin agitación del electrolito.

Potencial de equilibrio del sistema = -460 mV.

Tabla 3.83

I / mA.	$\ln I$ (I en A.)	η / v.
5,00	-5,298	1,100
6,50	-5,036	1,120
8,00	-4,828	1,140
10,00	-4,605	1,140
11,00	-4,510	1,190
13,20	-4,327	1,210
14,00	-4,269	1,200
15,00	-4,200	1,180
17,00	-4,074	1,230
18,00	-4,017	1,260
20,00	-3,912	1,240
22,00	-3,817	1,260
25,00	-3,689	1,270
27,00	-3,612	1,280
28,50	-3,558	1,290
30,00	-3,507	1,270
31,50	-3,458	1,280
35,00	-3,352	1,300

Sobretensiones correspondientes al punto G.

Concentración de KOH = 4,5 N.

Sin agitación del electrolito.

Potencial de equilibrio del sistema = - 480 mV.

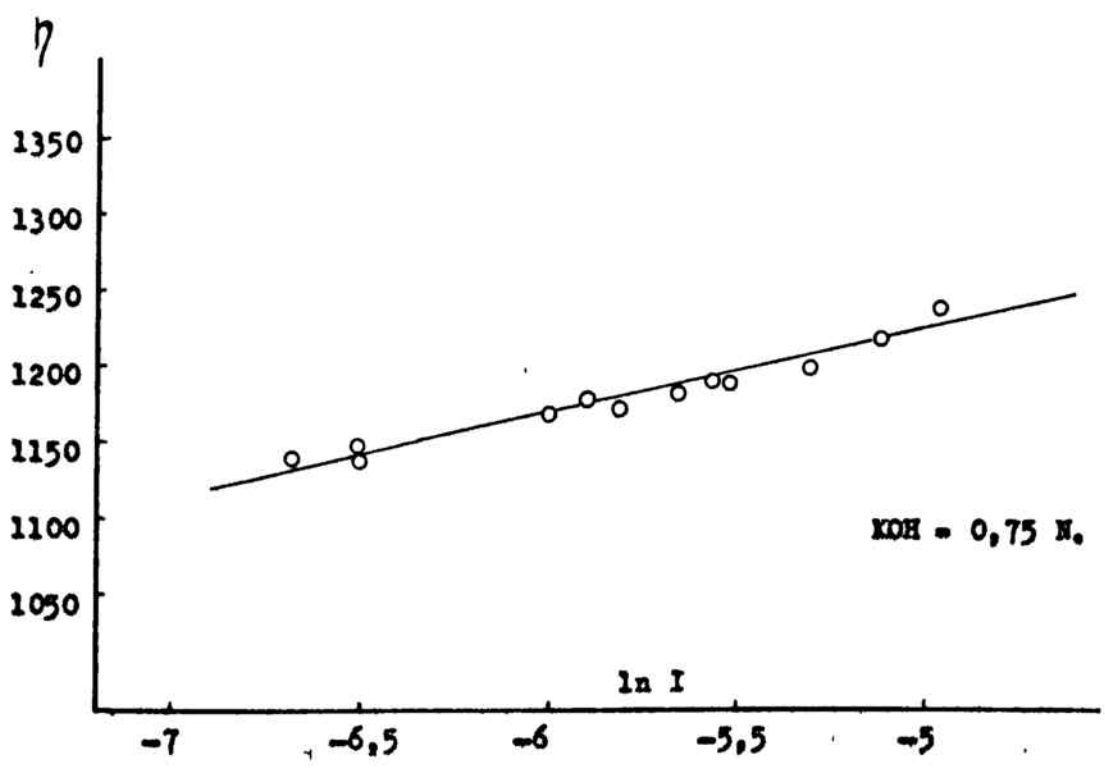
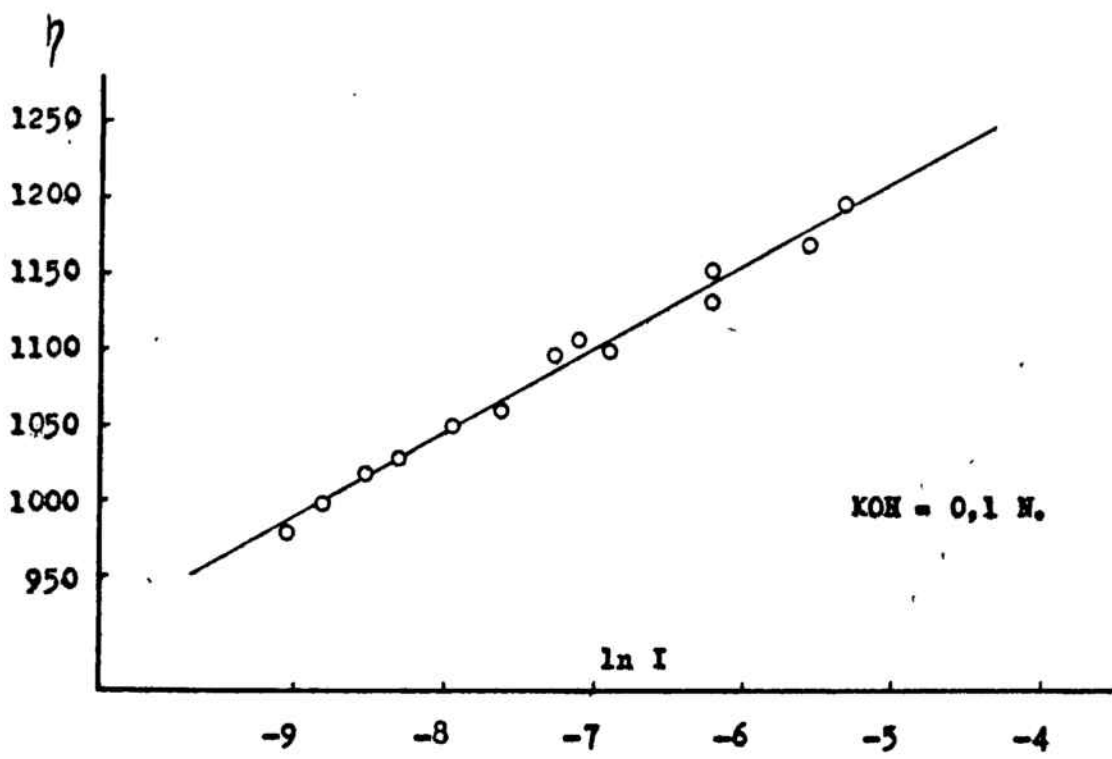


Fig. 1, 2.

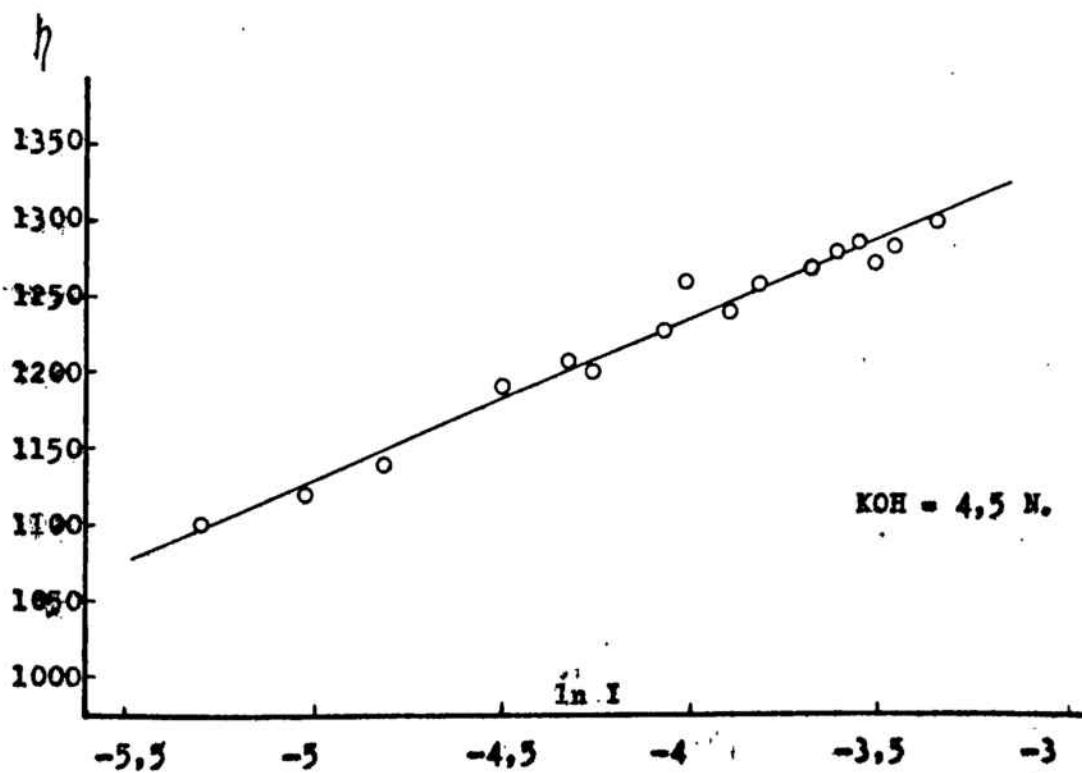
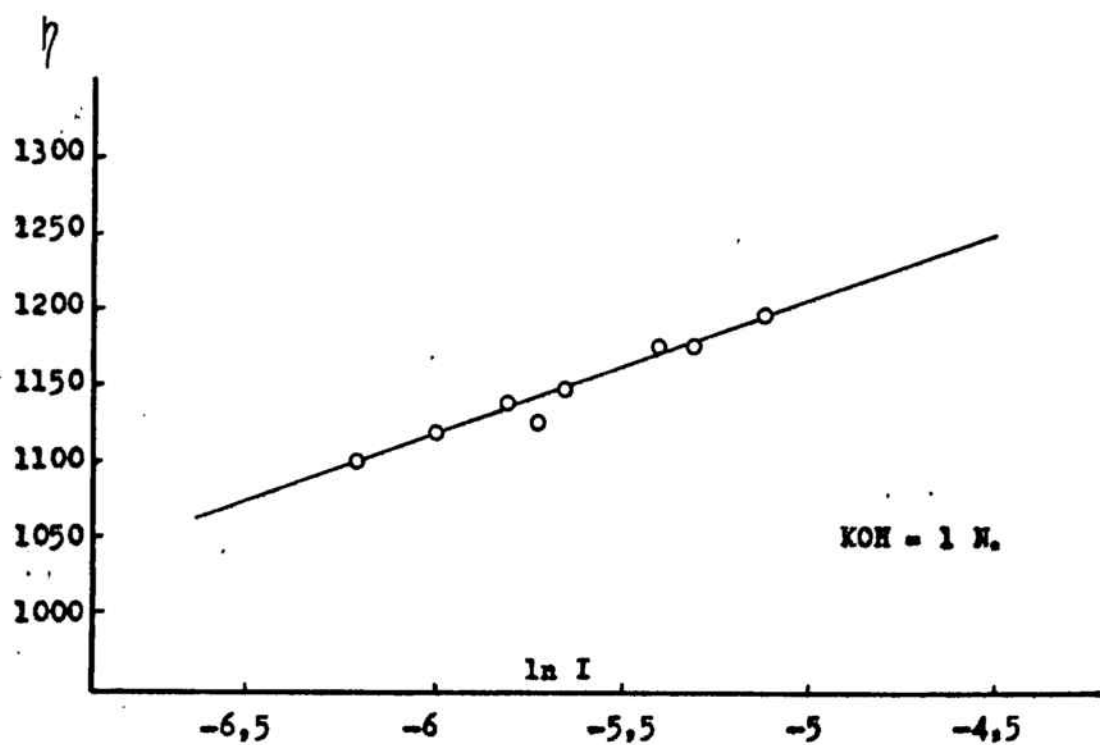


Tabla 3.91

I / mA.	ln I (I en A.)	η / v.
0,10	-9,210	0,980
0,18	-8,651	1,000
0,20	-8,517	0,990
0,20	-8,517	1,020
0,20	-8,517	1,020
0,25	-8,294	1,030
0,28	-8,181	1,030
0,35	-7,958	1,030
0,40	-7,824	1,060
0,45	-7,706	1,040
0,50	-7,601	1,060
0,55	-7,506	1,050
0,60	-7,419	1,060
0,70	-7,264	1,080
0,80	-7,131	1,060
0,85	-7,070	1,060
0,90	-7,013	1,080
1,00	-6,908	1,100
1,12	-6,794	1,100
1,50	-6,502	1,100
2,00	-6,215	1,130

Sobretensiones correspondientes al punto G.

Concentración de KOH = 0,1 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Potencial de equilibrio del sistema = - 400 mV.

Tabla 3.85

$I / \text{mA.}$	$\ln I$ (I en A.)	$\eta / \text{v.}$
3,75	-5,586	1,120
4,00	-5,522	1,120
4,25	-5,461	1,140
4,50	-5,404	1,140
4,75	-5,350	1,140
5,00	-5,298	1,140
5,25	-5,250	1,150
5,50	-5,203	1,150
6,00	-5,116	1,160
6,50	-5,036	1,170
7,00	-4,962	1,160
7,50	-4,893	1,180
8,00	-4,828	1,200
9,00	-4,711	1,200
10,00	-4,605	1,220
11,00	-4,510	1,220
12,50	-4,382	1,230
15,00	-4,200	1,250

Sobretensiones correspondientes al punto G.

Concentración de KOH = 1 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Potencial de equilibrio del sistema = -460 mV.

Tabla 7.96

$I / \text{mA.}$	$\ln I$ (I en A.)	$\eta / \text{V.}$
1,00	-6,908	1,080
2,00	-6,215	1,120
2,50	-5,991	1,140
3,00	-5,809	1,140
3,00	-5,809	1,150
3,50	-5,655	1,140
4,00	-5,521	1,160
5,00	-5,298	1,150
5,00	-5,298	1,180
5,00	-5,298	1,180
7,50	-4,893	1,180
10,00	-4,605	1,200
11,00	-4,510	1,200
12,50	-4,382	1,210
15,00	-4,200	1,230
20,00	-3,912	1,240

Sobretensiones correspondientes al punto G.

Concentración de KOH = 0,50 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Potencial de equilibrio del sistema = -430 mV.

Tabla 3.87

I / mA.	ln I (I en A.)	η / v.
2,25	-6,097	1,120
2,50	-5,991	1,140
2,75	-5,896	1,150
3,25	-5,729	1,170
3,60	-5,627	1,180
3,75	-5,586	1,180
4,25	-5,460	1,180
4,60	-5,382	1,180
4,75	-5,350	1,180
5,25	-5,250	1,200
5,60	-5,185	1,220
6,00	-5,116	1,215
6,20	-5,083	1,205
6,40	-5,051	1,210
7,00	-4,962	1,230
7,20	-4,934	1,220
7,40	-4,906	1,240
7,60	-4,880	1,240
8,20	-4,804	1,230
9,00	-4,710	1,250

Sobretensiones correspondientes al punto G.

Concentración de KOH = 0,75 N

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Tabla 3.^{ra}

I / mA.	ln I (I en A.)	η / v.
10,00	-4,605	1,180
12,00	-4,423	1,180
12,50	-4,382	1,200
13,50	-4,305	1,200
15,00	-4,200	1,230
15,00	-4,200	1,220
17,50	-4,046	1,220
17,50	-4,046	1,230
20,00	-3,912	1,230
20,00	-3,912	1,240
23,50	-3,751	1,230
25,00	-3,689	1,290
27,50	-3,594	1,260
27,50	-3,594	1,280
32,50	-3,427	1,280
35,00	-3,352	1,290
35,00	-3,352	1,300
37,50	-3,283	1,300
40,00	-3,219	1,310
50,00	-3,996	1,330

Sobretensiones correspondientes al punto G.

Concentración de KOH = 3 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Potencial de equilibrio del sistema = -470 mV.

Tabla 2.80

I / mA	ln I (I en A.)	η / v.
20,00	-3,912	1,200
25,00	-3,689	1,230
27,50	-3,594	1,240
30,00	-3,506	1,240
32,50	-3,426	1,260
35,00	-3,352	1,280
37,50	-3,283	1,270
40,00	-3,219	1,300
45,00	-3,101	1,300
50,00	-2,996	1,320

Sobretensiones correspondientes al punto G.

Concentración de KOH = 5 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Potencial de equilibrio del sistema = -480 mV.

Tabla 2.90

$I / \text{mA.}$	$\ln I$ (I en A.)	$\eta / \text{V.}$
28,00	-3,575	1,280
30,00	-3,506	1,270
32,50	-3,426	1,300
35,00	-3,352	1,320
37,50	-3,283	1,320
40,00	-3,219	1,340
42,50	-3,158	1,350
45,00	-3,101	1,360
50,00	-2,995	1,370
55,00	-2,900	1,380

Sobretensiones correspondientes al pico G.

Concentración de KOH = 6 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./s.

Potencial de equilibrio del sistema = - 480 mV.

Fig. 2.10

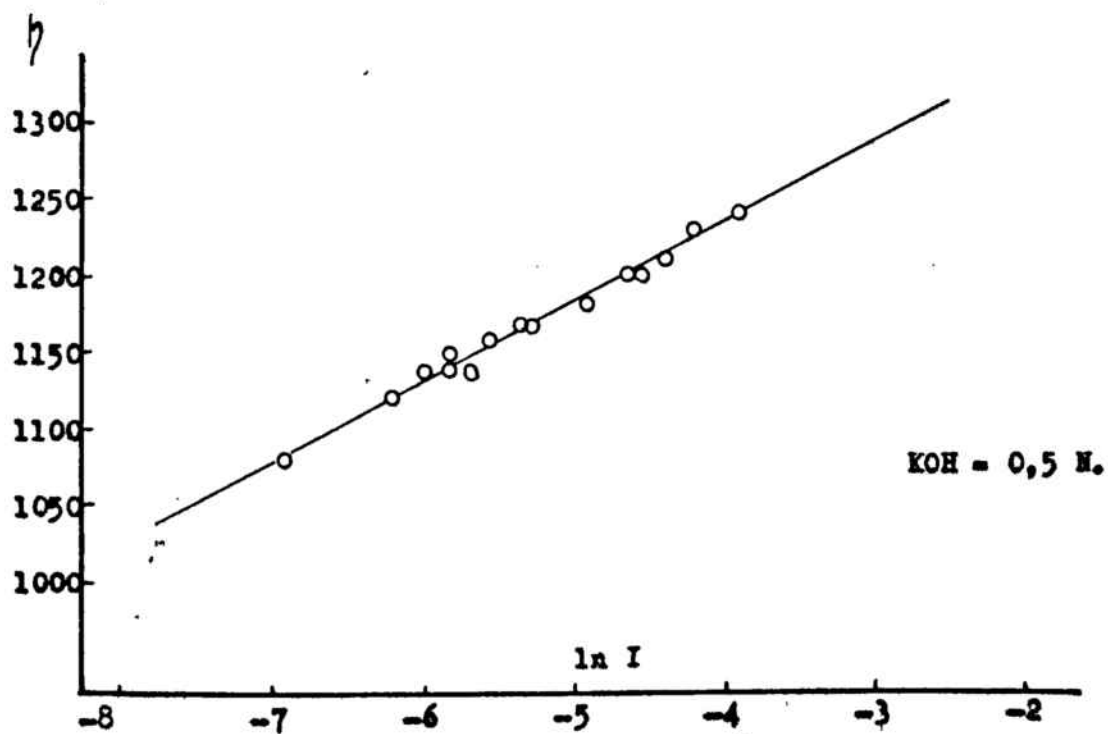
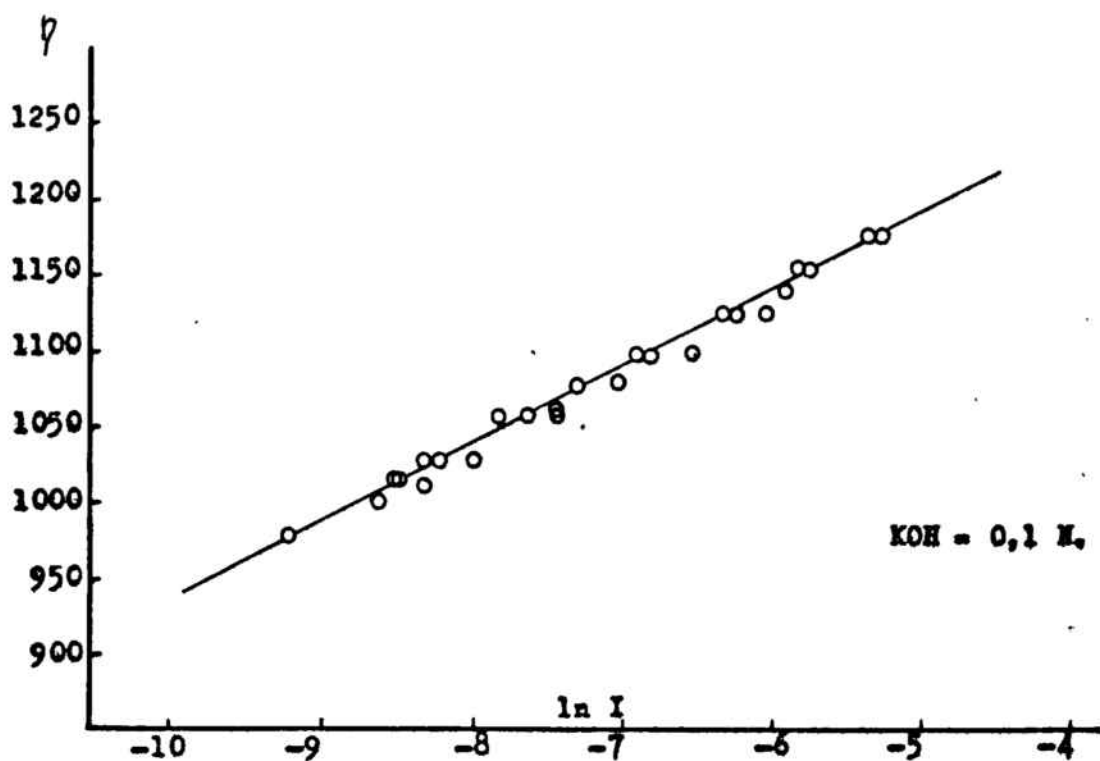


Fig. 2.7

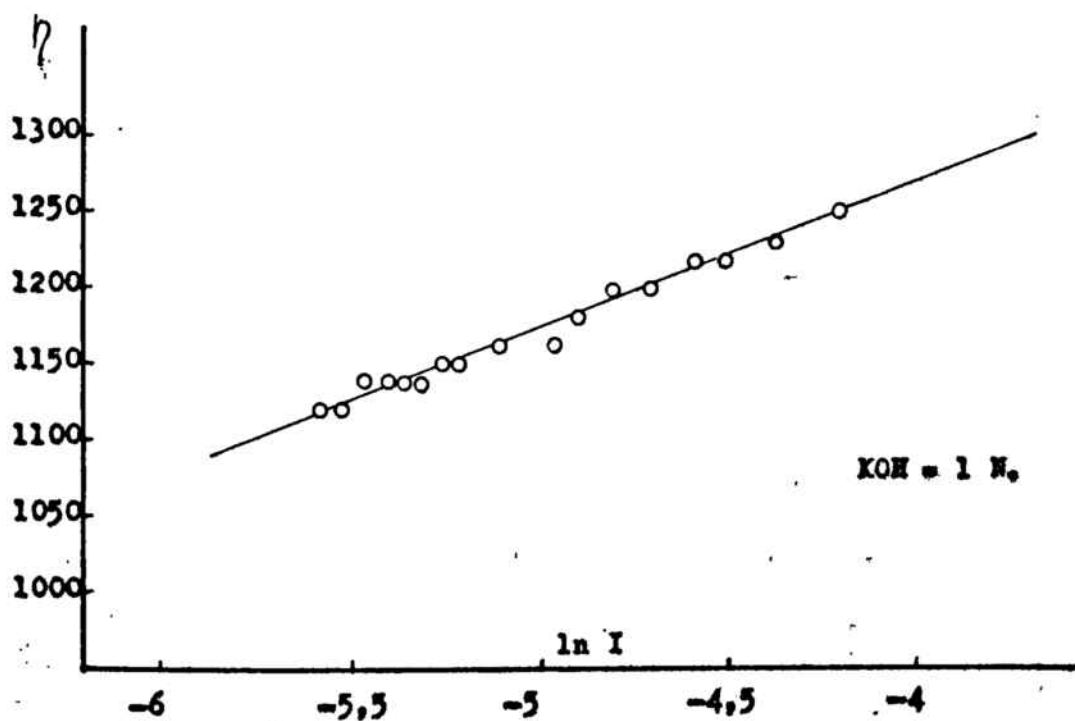
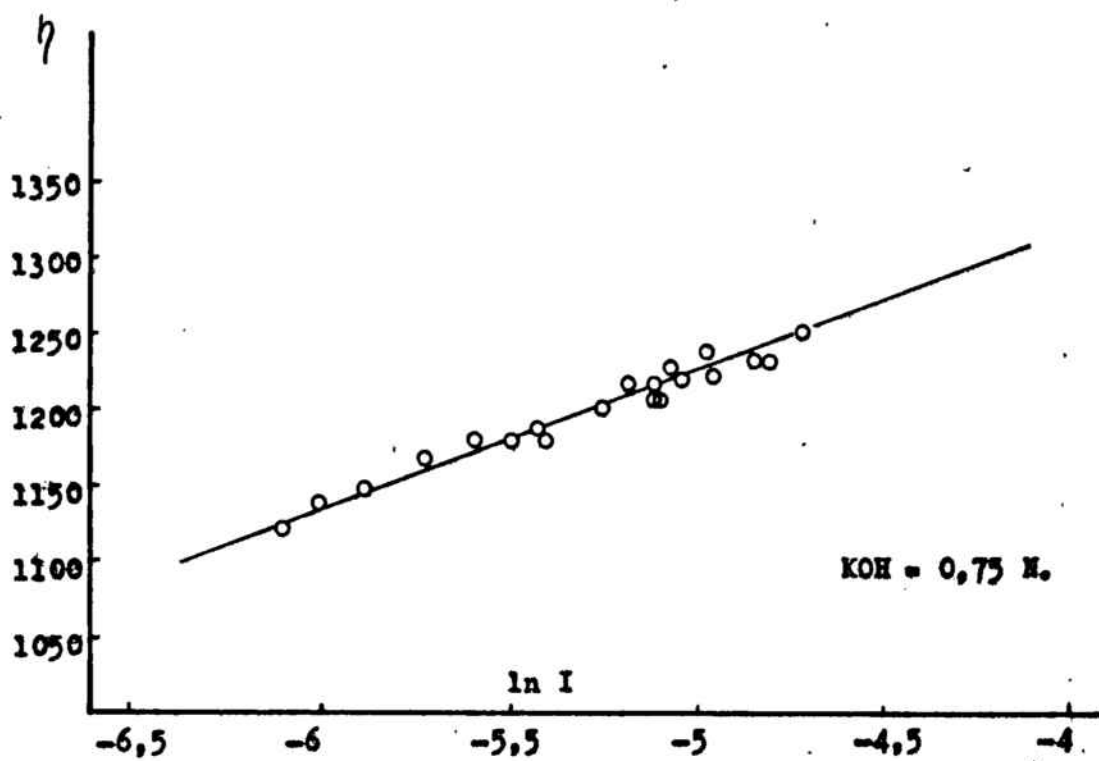
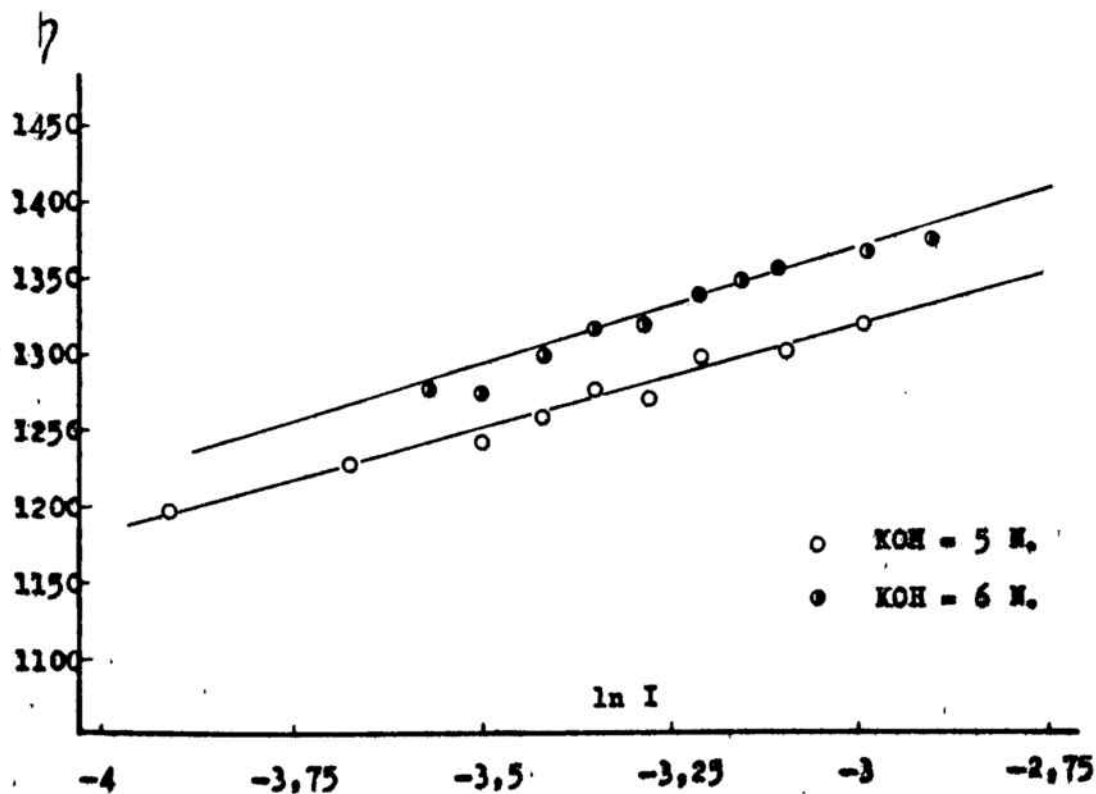
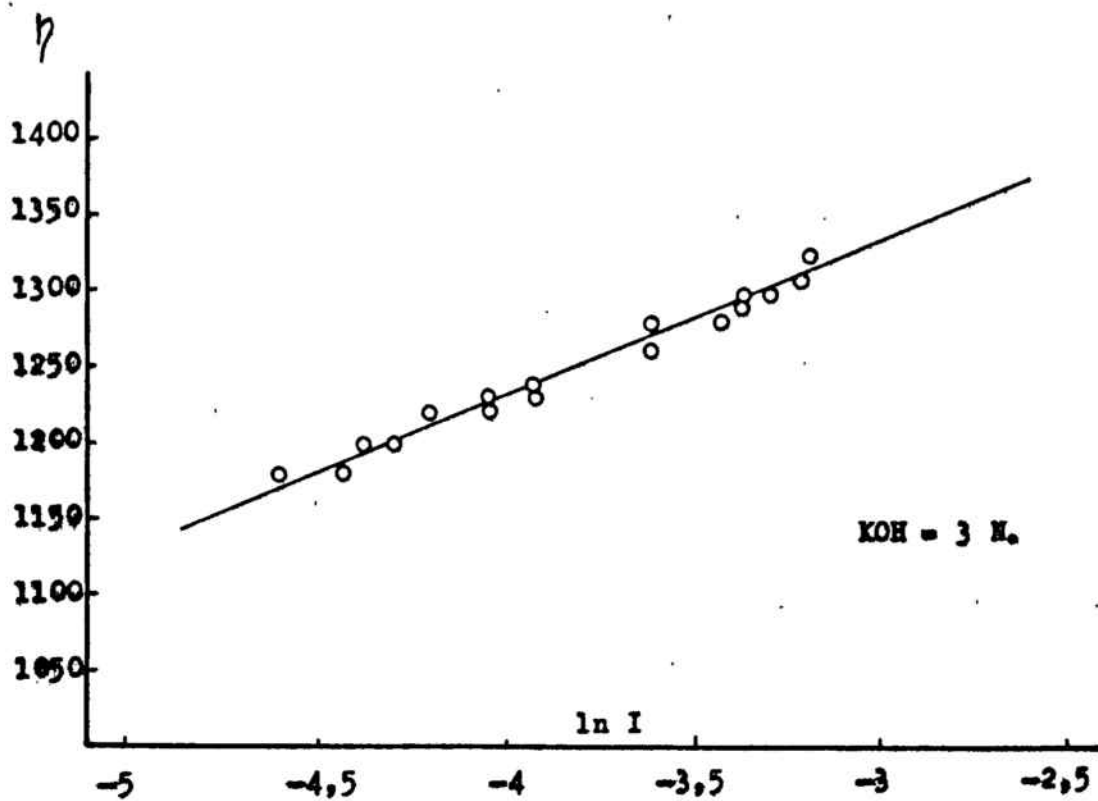


Fig. 2.20



3.2.2.5.

PASO DE COBRE A LA DISOLUCION

Con el fin de determinar el cobre disuelto en el electrolito, se ha anodizado galvanostáticamente un electrodo de cobre en una disolución electrolítica 6 N en KOH, manteniendo la velocidad de agitación de la misma en un valor de 3 c.c./s., en las inmediaciones del ánodo.

La elección de estas condiciones de trabajo ha sido motivada por el hecho de que los rendimientos de corriente, (relación entre la carga catódica y la carga anódica), disminuye gradualmente a medida que se aumenta la concentración de KOH del electrolito. Por otra parte la duración del tramo EF de las curvas galvanostáticas se ve notablemente incrementado tanto por el aumento de la concentración de álcali como por la velocidad de agitación de la disolución. Estos hechos permiten suponer que el proceso de la disolución de especies generadas electroquímicamente se ve notablemente influenciada por estas dos variables citadas.

El objetivo de estas experiencias, es pues el determinar el cobre disuelto y a través de su conocimiento, evaluar la cantidad de cobre que pueda quedar en el electrodo una vez efectuado el proceso de la oxidación anódica.

Dado el hecho de que tanto las curvas de reducción del electrodo como su mismo aspecto físico una vez finalizado el anodizado, en las disoluciones agitadas de elevada alcalinidad, muestran que la superficie del electrodo esta prácticamente exenta de óxido reducible (valor de la relación carga catódica / carga anódica, practicamente nulo), se tratará pues de, una vez evaluado el cobre solubilizado, aceptar o excluir la presencia de óxido irreducible sobre el electrodo.

La técnica de análisis del cobre disuelto empleada, ha sido la

colorimétrica, determinándose la absorbancia de una disolución coloidal de ferrocianuro de cobre.

Este método es útil para determinaciones de 0,8 p.p.m. de cobre disuelto en muestras de 1 c.c. con una exactitud del 1,6%.

El precipitado coloidal de ferrocianuro de cobre presenta un crecimiento de partícula importante desde el punto de vista analítico, al cabo de una hora de formado, por lo que la determinación colorimétrica debe de efectuarse antes de transcurrido este periodo. En el caso de precisar estabilizar este precipitado con el fin de poder retrasar las lecturas o bien simplemente para para optimizar el método analítico, puede añadirse a la disolución cuya absorbancia se va a determinar, unos pocos mililitros de una solución de gelatina al 1%.

Debe tenerse en cuenta que el ferrocianuro de cobre es sensible a la luz por lo que las disoluciones problema deben de mantenerse en la oscuridad o en su ausencia en la penumbra.

La disolución estándar de cobre II se ha preparado disolviendo 1,9645 g. de $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ en agua destilada, llevándose a un volumen de 500 c.c. Un c.c. de esta disolución patrón es equivalente a 1 mg. de Cu.

La metódica de análisis empleada en la determinación del cobre disuelto ha sido:

- a/. Toma de una muestra de 25 c.c. de la disolución electro-lítica, anotando tanto el tiempo transcurrido desde el inicio del anodizado como la intensidad de corriente anódica impuesta.
- b/. Neutralización del KOH presente en el electrolito con ácido sulfúrico 1:2, hasta reacción ligeramente ácida.

c/. Adicionar a la muestra neutralizada, sucesivamente:

- 5 c.c. de solución de ácido acético al 2 %.
- 5 c.c. de solución de acetato amónico al 10 %.
- 5 c.c. de solución de ferrocianuro potásico al 0,2 %.
- 10 c.c. de solución de NaOH al 0,04 %.
- 10 c.c. de solución de gelatina al 1%.

y llevar a 100 c.c. con agua destilada, previa homogeneización.

d/. Leer en el espectrofotómetro a la longitud de onda de 500 n.m. antes de que haya transcurrido una hora desde la preparación de la disolución problema.

En la construcción de las rectas patrón, se ha variado la cantidad de solución patrón de Cu SO_4 tomada, adicionándose sobre cada alícuota los reactivos señalados en el apartado c de la sistemática de análisis, llevándolos a 50 c.c. (Primera recta patrón) o a 100 c.c. (Segunda recta patrón).

Las absorbancias de estas disoluciones se han representado en las figuras 3.85 y 3.86.

Las absorbancias se han medido en un espectrofotómetro Beckman modelo DB.-GT, usando como blanco una mezcla de los reactivos indicados anteriormente, llevados a 50 o 100 c.c.

El espectrofotómetro Beckman presenta una selección de longitud de onda manual, mediante una escala lineal. El rango de longitudes de onda de trabajo del aparato esta comprendido entre los 185 y 1000 nm. Su resolución en todo el rango de longitudes de onda es de 0,2 nm.

En lo que respecta a la exactitud de las medidas de las absorbancias, esta es de $\pm 0,005$ u.A. entre el cero de absorbancias y

1,0 u.A. y de + 0,02 u.A. entre 1,0 y 2,0 u.A.

Las absorbancias correspondientes a las distintas disoluciones problema se han indicado en la tabla 3.92 a 3.94

Es importante reseñar que a medida que se aumenta la densidad de corriente anódica impuesta, la duración de la etapa EF es cada vez más corta. No se mantiene constancia en el producto $i \cdot t_{EF}$, hecho este que se puede comprobar en las representaciones $\ln i$ vs. $\ln t_{EF}$ (pendiente distinta a la unidad), encontrándose que este producto, que vendría a representar la carga pasada a través del electrodo, empleada en la formación de las especies que caracterizan a esta etapa, aumenta al disminuir la densidad de corriente anódica.

En la tabla 3.94 así como en la figura 3.87 se relacionan las cantidades de cobre determinadas analíticamente comparándose con el cobre disuelto según la ley de Faraday, en el supuesto de que toda la intensidad se ha empleado en la formación de un compuesto soluble de cobre II.

Independientemente de la determinación del cobre disuelto, se ha procedido a la caracterización del mismo. Con este fin se ha sometido a una muestra de electrolito, después de efectuada una anodización a la intensidad de 25 mA. a un barrido espectrofotométrico variando la longitud de onda y registrando las absorbancias. El blanco empleado en este caso ha sido una disolución 6 N. en KOH.

La disolución electrolítica, una vez efectuado el anodizado a estas concentraciones de base, presenta un neto color azul eléctrico, de tonalidad muy distinta a la que presentaría una disolución acuosa de cobre II (por ejemplo procedente de sulfato) en concentraciones parejas.

Tabla 2.01

I / mA.	ln I (I en ...)	$t_F - t_E$	$\ln(t_F - t_E)$
30,00	3,401	1833	7,514
32,50	3,481	1386	7,234
35,00	3,555	672	6,510
37,50	3,624	1068	6,973
40,00	3,689	216	5,375
42,50	3,749	378	5,935
45,00	3,807	104	4,644
50,00	3,912	78	4,357
55,00	4,007	25	3,227

Concentración de KOH = 6 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2 c.c./ s.

Fig. 2.82

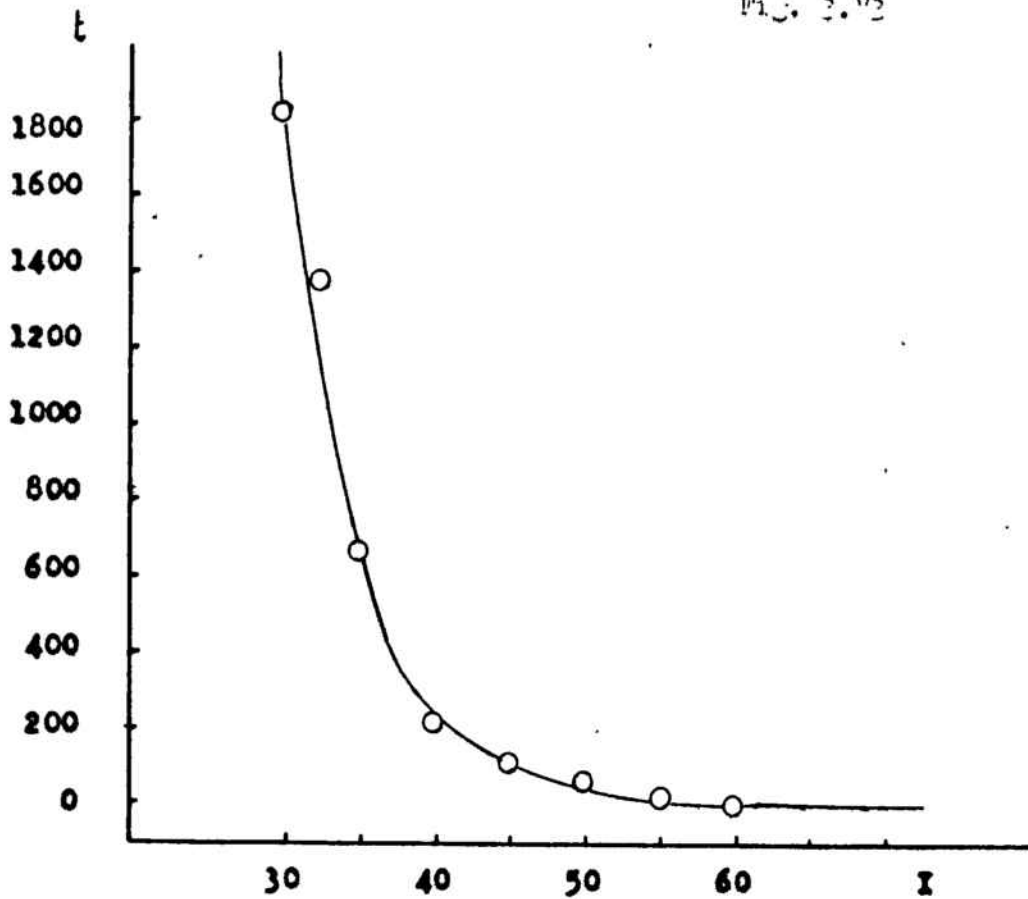


Fig. 2.84

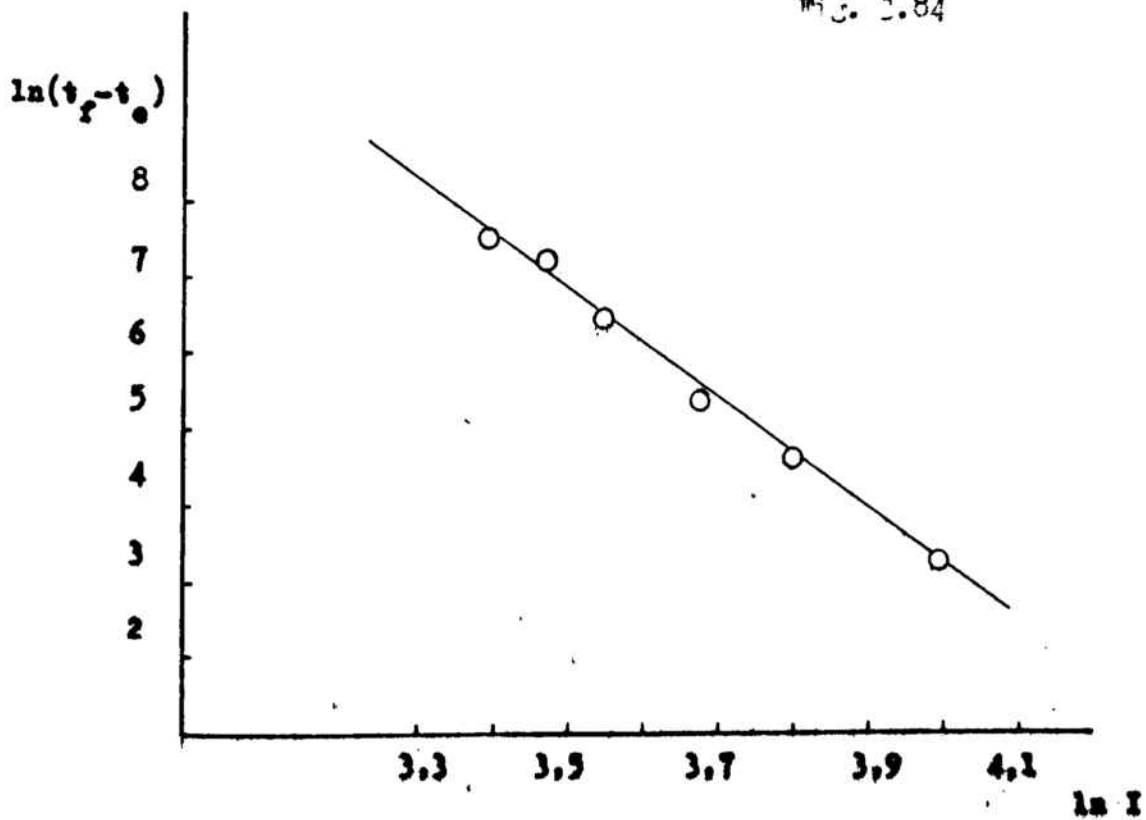


Tabla 3.92

c.c. de solución patrón de Cu II llevados a 50 c.c.	Absorbancia.
0,20	0,090
0,30	0,135
0,40	0,175
0,50	0,210
0,60	0,260
0,75	0,320
0,80	0,350
1,00	0,450
1,20	0,535
1,30	0,590
1,50	0,620
1,65	0,690
1,75	0,730
1,85	0,760
2,00	0,870
2,00	0,875

Absorbancias correspondientes a la absorción lumínica a 500 n.m. del compuesto Cu II - ferrocianuro.

Blanco constituido por la solución de reactivos sin la presencia de Cu II.

Tabla 3.22

c.c. de solución patrón de Cu II llevados a 100 c.c.	Absorbancia.
0,15	0,036
0,30	0,077
0,40	0,091
0,50	0,115
0,60	0,150
0,80	0,178
0,90	0,195
1,00	0,224
1,15	0,244
1,30	0,305
1,50	0,325
1,75	0,371
2,00	0,395

Absorbancias correspondientes a la absorción lumínica a 500 n.m. del compuesto Cu II - ferrocianuro.

Blanco constituido por la solución de reactivos sin la presencia de Cu II.

FIG. 2.85

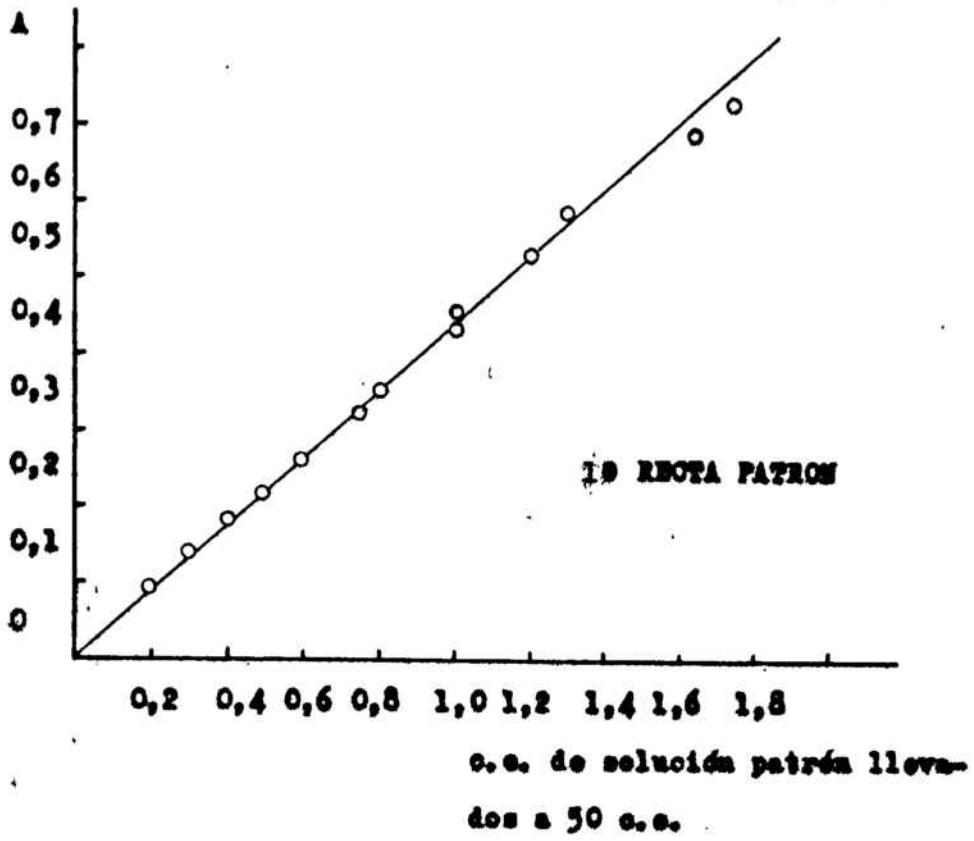


FIG. 2.86

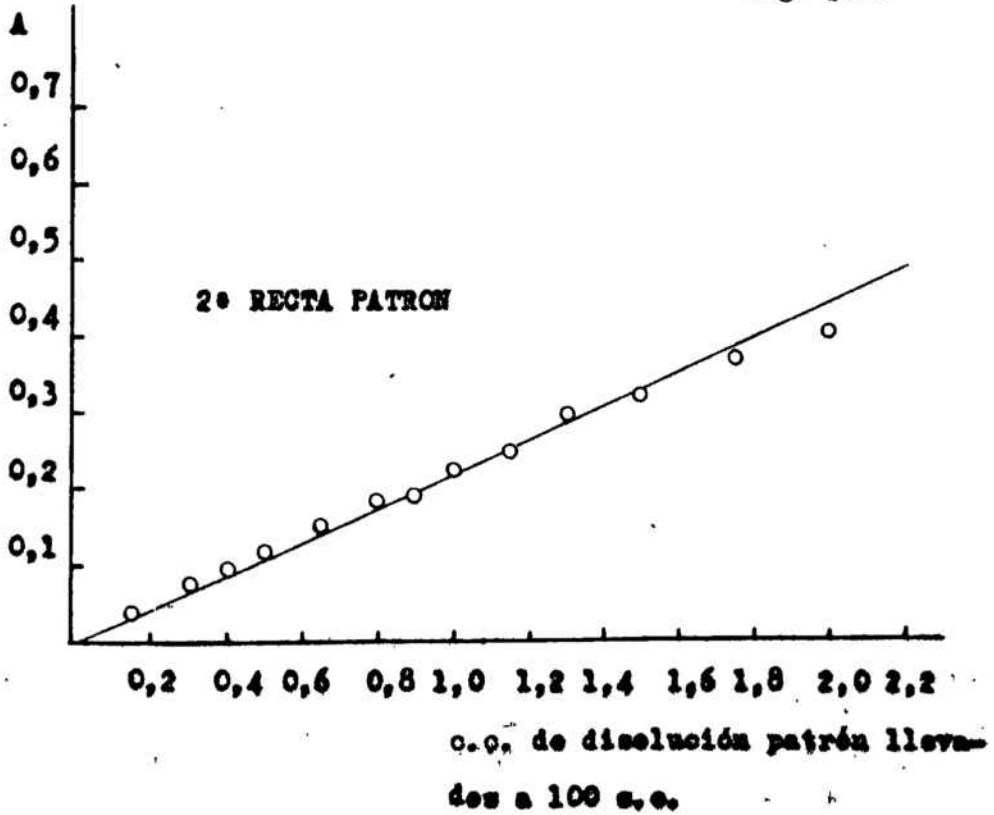


Tabla. 2.94

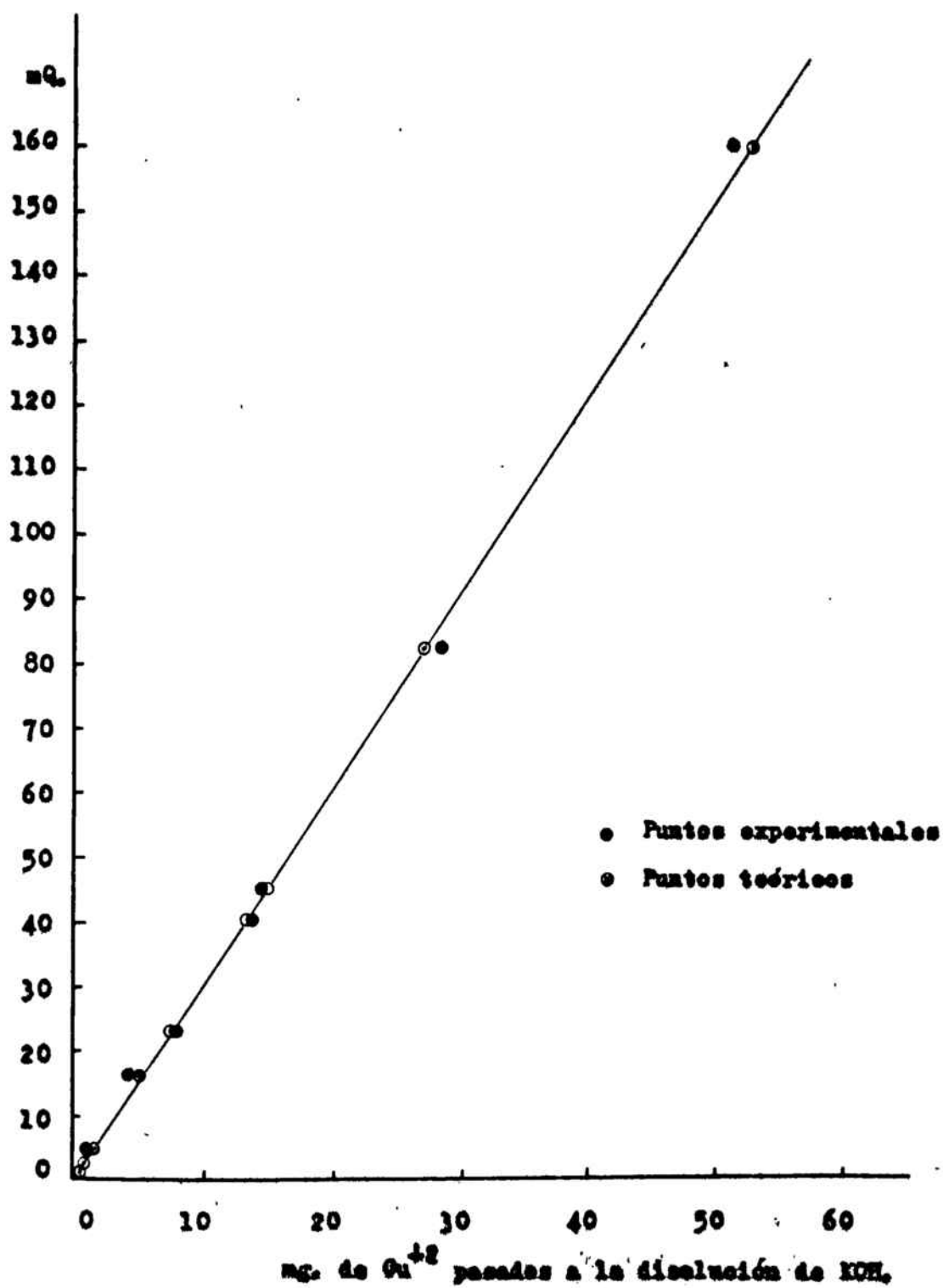
I / mA.	$t_F - t_E$ / s.	$I \cdot (t_F - t_E)$ en m.C.	Cobre teórico en mg.	Cobre analizado.
25 †	3294	82,4	27,1	29,7
28	5754	161	53	51,7
32,5	1386	45,1	14,8	14,9
35	672	23,5	7,8	8,1
37,5	1068	40,1	13,2	13,7
42,5	378	16,1	5,3	4,3
45	104	2,0	1,5	1,3
55	25,2	0,4	0,5	-

† Esta experiencia no se ha llevado hasta el desprendimiento de oxígeno.

Concentración de KOH = 6 N.

Velocidad de agitación del electrolito = 2,0 c.c./ s.

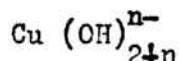
Fig. 3.07



Este color azul intenso, distinto al presentado por el complejo cobre - agua, induce a pensar que el compuesto presente en la disolución electrolítica esta intimamente condicionado a la concentración de OH^- presentes en la disolución, siendo estos iones los causantes de la formación de un complejo de coloración distinta.

La presencia de una especie química de cobre II en medio básico, en la que los OH^- sean elementos constituyentes de la misma, ha sido postulada anteriormente por otros investigadores del tema y plenamente aceptada por la ciencia química actual.

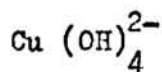
La formula general que se asigna a este complejo es:



En cuanto al valor de n en esta formula, el mas usual de entre los asignados es el 2, si bién también se citan en la bibliografía el 1, 3 y superiores.

Es probable que el compuesto formado por disolución de óxido o hidróxido, generados anódicamente, no presente una estequiometría fija, sino que sea una mezcla de complejos de estequiometría simple. Probablemente su naturaleza este directamente condicionada por la concentración de KOH.

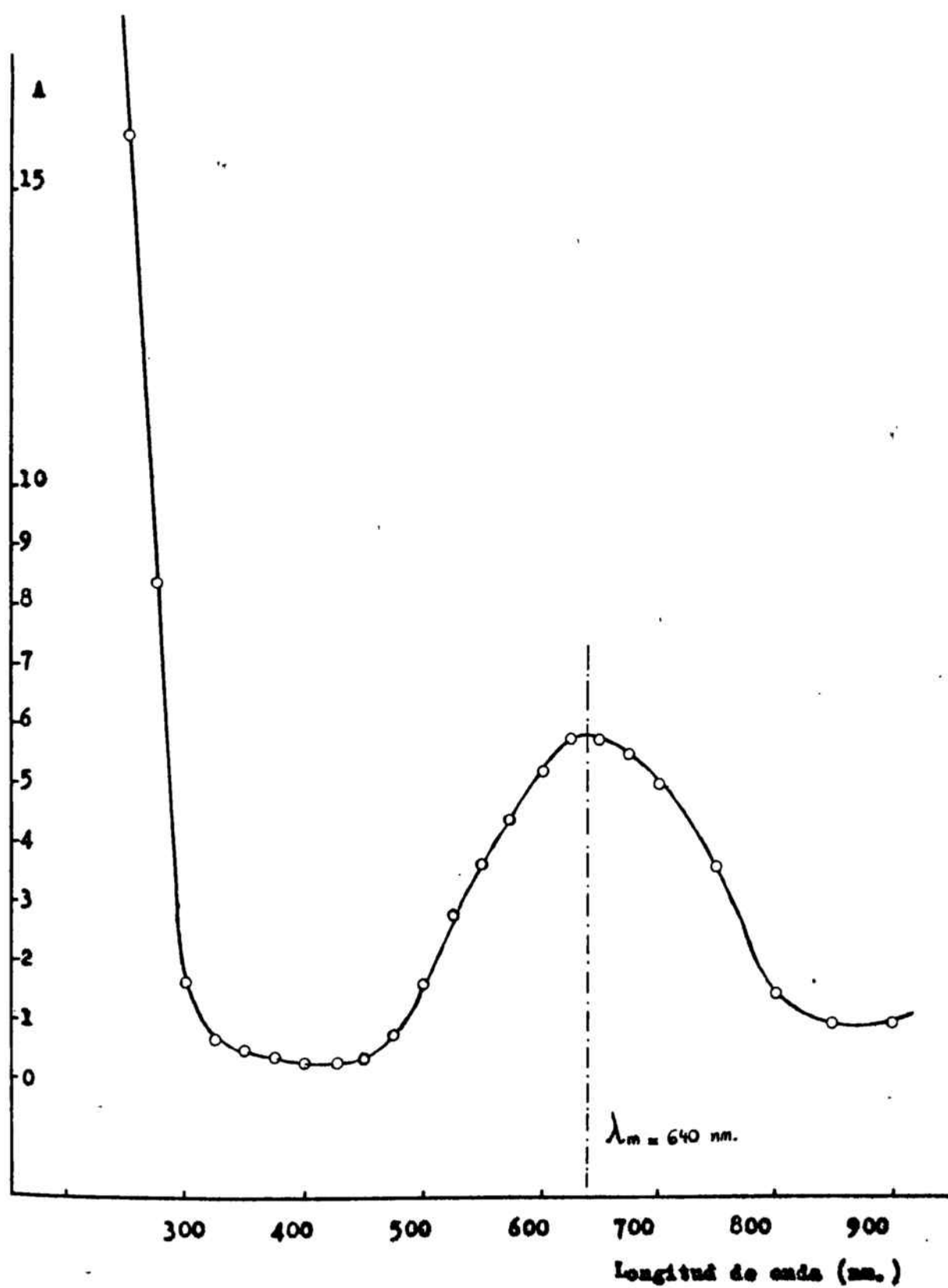
No obstante, supondremos a fines de calculos y nomenclatura, que la especie soluble presenta la formula:



que por otra parte parece ser la más probable.

La curva de absorbancias de las disoluciones electrolíticas presentan un máximo aplanado que esta localizado en la zona de

Fig. 2, 28



longitudes de onda, en la que los compuestos de cobre se manifiestan foto - activos.

3.2.3.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Como se puede observar en las curvas galvanostáticas de respuesta, sobretensión versus tiempo, su principal característica es la presencia de zonas en las que la sobretensión de electrodo apenas presenta variación con respecto al tiempo de proceso (mesetas anódicas o catódicas) mientras que en otras zonas la variación es manifiesta.

Este tipo de comportamiento electrodo ha sido establecido y justificado desde el punto de vista de la formación y crecimiento de películas de óxido o hidróxido anódicos (o bien su reducción en el caso de considerar el semiciclo catódico) por diversos autores, tanto para el cobre como para otros metales (plata, platino, oro, cinc, cadmio, níquel, etc. entre otros), permitiendo el análisis de las curvas obtener información sobre:

- a/ Mecanismo de crecimiento de la película.
- b/ Campo eléctrico producido a través de la película anódica
- c/ Determinación de los parámetros cinéticos a través de las curvas de Tafel.

3.2.3.1.

TIEMPOS DE TRANSICION

Las zonas que presentan un claro crecimiento del potencial, cuando nos referimos a la etapa anódica, se asocian a la formación y posterior crecimiento de la película, estando caracte-

rizadas por potenciales característicos, en los que termodinámicamente sea posible la formación de una nueva especie sobre el electrodo.

Esto permite conjeturar que si el comienzo de la formación de una zona de crecimiento de la sobretensión de electrodo, esta caracterizado por un potencial asociado al proceso, la duración de este representara el tiempo en que esta especie se forma sobre el electrodo antes de la formación de otra termodinámicamente menos favorecida (potencial de electrodo superior.).

Siguiendo la sistemática propuesta por Müller, se ha procedido al cálculo del tiempo que dura cada etapa del proceso anódico o catódico y se ha representado su logaritmo neperiano frente al de la intensidad a que se realiza la experiencia.

DETERMINACIONES SIN AGITACION DEL ELECTROLITO

La forma de las curvas galvanostáticas de respuesta depende de la intensidad, de la concentración de electrolito y de la velocidad de agitación del mismo.

Referente al semiciclo anódico, se ha representado el inverso del tiempo que dura la etapa CD frente a la intensidad de corriente, encontrándose una buena linealidad en todo el rango de concentraciones sometidas a estudio.

Se puede aceptar en consecuencia para esta etapa, con independencia de la concentración de KOH, una expresión del tipo:

$$i = \text{Cte. } t_{CD}^{-1}$$

que según las teorías desarrolladas con anterioridad correspon-

de a un mecanismo de crecimiento por descarga-nucleación de geometría bidimensional (formación de monocapas bidimensionales, hasta que se alcanza el potencial necesario para que aparezca otra especie sobre el electrodo).

En lo referente a la etapa ED, se ha representado el logaritmo neperiano de su tiempo asociado frente al logaritmo neperiano de la intensidad anódica impuesta, encontrándose una buena linealidad en todos los casos. Las pendientes de las rectas, presentan para todas las disoluciones pendientes negativas, variando su valor en función de la concentración de KOH del electrolito.

Los valores hallados para las pendientes se relacionan en la Tabla 3.95.

Tabla 3.95

KOH	Pendiente
0,1 N.	-1,00
0,75 N.	-0,65
1,0 N.	-0,48
4,5 N.	-0,50

Tal como se ha indicado los valores de las pendientes indican el tipo de mecanismo a través del cual sucede la pasivación o pseudo-pasivación del ánodo. Según los valores experimentales la pasivación en disoluciones diluídas parece llevarse a cabo por un mecanismo de descarga nucleación (con crecimiento bidimensional o tridimensional) mientras que en las disoluciones concentradas el mecanismo cambia a disolución - precipitación. (pendientes próximas a $-1/2$).

Para la etapa EF, se han llevado a cabo las mismas representaciones doble logarítmicas indicadas, $\ln I = f(\ln t)$ encontrándose también una buena linealidad de los datos experimentales en todo el rango de concentraciones de KOH.

Los valores de las pendientes encontrados, en función de la alcalinidad de la disolución electrolítica se indica en la Tabla 3.96

Tabla 3.96

ETAPA EF	KOH	Pendiente
	0,1 N.	-0,67
	0,75 N.	-0,40
	1,0 N.	-0,40
	4,5 N.	-0,33

Al igual que en la etapa anterior, se observa una disminución de los valores de las pendientes a medida que aumenta el KOH presente en el electrolito.

Según estos valores y a través de las expresiones deducidas teóricamente para los modelos de crecimiento y pasivación, se observa que en las disoluciones diluídas el electrodo se pasiva según un mecanismo de descarga - nucleación con crecimiento tridimensional, cambiando para disoluciones más concentradas al de disolución-precipitación. El hecho de que en este tipo de disoluciones los valores de las pendientes sean menores a los correspondientes para un modelo de disolución - precipitación puede hacer suponer que el proceso de la disolución se da en una considerable extensión, necesitando más carga anódica para la producción de una película pasivante.

En la siguiente etapa anódica, encontramos también una buena linealidad doble logarítmica entre las intensidades anódicas y los tiempos de duración de la etapa.

Los valores de las pendientes encontrados para esta etapa FG en función de la concentración de álcali se relacionan en la Tabla 3.97.

Tabla 3.97

ETAPA FG	KOH	Pendiente
	0,1 N.	-1,00
	0,75 N.	-0,50
	4,5 N.	-0,30

Al igual que ocurría en la etapa anterior, el mecanismo de pasivación del electrodo varía desde un modelo de descarga - nucleación en las disoluciones diluídas a uno de disolución - precipitación, con una importante pérdida de carga producida por un fenómeno de disolución (hecho muy acusado en las disoluciones muy alcalinas).

Como se ha indicado en el apartado correspondiente a la metodología experimental, se ha llevado a cabo dos procesos anódicos sucesivos. En lo que se refiere a las oxidaciones se ha encontrado una buena linealidad doble logarítmica tanto en el primer semiciclo anódico como en el segundo. Las pendientes obtenidas a partir de sus representaciones presentan una buena concordancia en un margen de tolerancia de un 5 %.

En lo que se refiere a las reducciones, en la primera etapa catódica, tramo de, se puede observar que las pendientes disminuyen también al aumentar la concentración, presentando un

valor próximo a la unidad para una disolución 0,1 N. en KOH y de 0,68 para la disolución 0,75 N. A partir de esta concentración no se han llevado a cabo las representaciones doble logarítmicas asociadas a esta etapa, dado que los tiempos de duración del proceso son extraordinariamente pequeños, por lo que el error cometido en su medición es de una importancia considerable.

Respecto a las posteriores etapas catódicas, su duración en comparación con la primera, es mayor y por ello se ha procedido a la representación doble logarítmica aun en concentraciones elevadas de KOH.

Al igual que sucedía para el semiciclo anódico, la linealidad es buena tanto para valores procedentes del primer semiciclo catódico como del segundo y se observa también que los valores absolutos de las pendientes disminuyen al aumentar la concentración de álcali.

Estos valores de las pendientes para las disoluciones encajadas se indican en la Tabla 3.98.

Tabla 3.98

KOH	Etapa ed Pendiente	Etapa fe Pendiente	Etapa gf Pendiente
0,1 N.	-0,95	-0,68	-0,72
0,75 N.	-0,95	-0,54	-0,80
4,5 N.	-0,40	-0,30	-0,50

DETERMINACIONES CON AGITACION DEL ELECTROLITO

Al igual que sucedía para el caso de las disoluciones sin

agitación, se ha representado para el semiciclo anódico el inverso del tiempo correspondiente al proceso CD frente a la intensidad a que ha sido llevada a cabo la experiencia. La linealidad obtenida es buena, pudiéndose en consecuencia aceptar para esta etapa una ecuación del tipo:

$$i = \text{Cte. } t_{\text{CD}}^{-1}$$

poniéndose de manifiesto que ni la concentración de KOH, ni la velocidad de agitación del electrolito, provoca cambios en el exponente de la citada expresión.

Para las etapas restantes correspondientes al semiciclo anódico, se encuentra una buena linealidad. Los valores de las pendientes asociadas a cada proceso se han relacionado en la Tabla 3.99.

Tabla 3.99

KOH		Etapa ED Pendiente	Etapa EF Pendiente	Etapa FG Pendiente
0,1	N.	-0,98	-0,65	-0,92
0,75	N.	-0,60	-0,35	-0,47
4,5	N.	-0,36	-0,30	-0,35

Los valores obtenidos para las pendientes presentan la misma secuencia que los hallados para disoluciones no agitadas. En cuanto a su magnitud absoluta, sus valores son ligeramente inferiores a los constatados para aquel caso.

Se observa, como consecuencia, en el caso de las disoluciones sometidas a agitación un cambio en el mecanismo de pasivación a

medida que aumenta el pH (Modelo de descarga-nucleación a bajas concentraciones de KOH con crecimiento bi o tridimensional y de disolución-precipitación a concentraciones elevadas. Cuando esta alcanza valores considerablemente altos, el proceso de disolución de la película posee una importancia primordial en el proceso de pasivación, requiriéndose un aporte adicional de carga eléctrica.).

Los valores de las pendientes así como la linealidad de las expresiones doble logarítmicas, se presentan prácticamente iguales para el primer semiciclo anódico y para el segundo.

En la zona catódica, esta observación también es válida. Las pendientes de las representaciones doble logarítmicas asociadas a cada una de las etapas catódicas en función de la concentración de hidróxido potásico se han relacionado en la Tabla 3.100.

Tabla 3.100

KOH	Etapa od Pendiente	Etapa ed Pendiente	Etapa fe Pendiente	Etapa fg Pendiente
0,1 N.	-1,00	-0,98	-0,76	-0,76
0,75 N.	-0,50	-	-0,40	-
4,5 N.	-	-	-0,30	-0,47

Siendo estos valores hallados para las pendientes, del mismo orden, tal vez ligeramente inferiores a los encontrados para las disoluciones electrolíticas no agitadas.

3.2.3.2.

CAMPO ELECTRICO A TRAVES DE LA PELICULA DE OXIDO.

Cuando en las experiencias galvanostáticas se aplica sobre el electrodo una corriente anódica de una determinada intensidad, se observa que el potencial del mismo aumenta bruscamente desde el valor correspondiente al desprendimiento de hidrógeno (-1.300 mV frente al semielemento de referencia $\text{Hg} / \text{HgO} / \text{KOH}_{(c)}$) hasta el potencial característico del sistema $\text{Cu} / \text{Cu}_2\text{O} / \text{KOH}_{(c)}$ (entre -400 y -480 mV. frente al mismo referencia).

Es interesante mencionar que en esta etapa de rápido crecimiento se observan dos puntos, B y X, en los que la velocidad de crecimiento cambia de valor.

El punto B se asocia a la carga de la doble capa y posible oxidación del hidrógeno adsorbido sobre el electrodo. En cuanto al punto X, que esta situado unos 100 ó 150 mV. por debajo del potencial considerado para el sistema $\text{Cu} / \text{Cu}_2\text{O} / \text{KOH}_{(c)}$, la variación de la pendiente que en el se da, es de escasa magnitud, si bien queda perfectamente puesta de manifiesto principalmente cuando se trabaja a bajas densidades de corriente.

La zona de potenciales correspondientes al punto X, cuando se estudia potenciodinámicamente el electrodo, se correlaciona con la aparición de un prepico muy aplanado que aparece antes del potencial de formación del óxido cuproso a partir del cobre metálico.

Se estudia pues la zona de crecimiento del potencial de electrodo situada entre el citado punto X y el potencial de formación de Cu_2O , observándose que esta velocidad de aumento del po-

tencial se ve directamente afectada por la magnitud de la intensidad a la que ha sido llevada a cabo la experiencia galvanostática.

El tratamiento a que se han sometido los datos experimentales para esta zona se ha llevado a cabo en base a la teoría expuesta para los campos eléctricos creados a través de las películas de óxido.

En consecuencia se ha representado la velocidad de aumento del potencial frente a la intensidad. Para todas las disoluciones y velocidades de agitación del electrolito, se constata una buena linealidad.

La pendiente de estas representaciones esta directamente relacionada con el campo eléctrico generado en la interfase anódica, según la expresión:

$$\frac{d (\Delta V / \Delta t)}{d I} = \frac{M}{nF \rho S} E$$

siendo ρ la densidad del óxido o especie anódicamente generada.

Las relaciones $\Delta V / \Delta t$ frente a la intensidad se han indicado en las Tablas 3.41 a 3.48

Si consideramos para ρ el valor correspondiente a la densidad del óxido cuproso, es decir 6 g./c.c. (66), se obtiene para el campo eléctrico los valores relacionados en la tabla 3.101.

Tabla 3.101

KOH	E / V. cm ⁻¹
5,0 N.	1,94 . 10 ⁴
4,0 N.	2,93 . 10 ⁴

3,0 N.	$4,45 \cdot 10^4$
0,75 N.	$6,95 \cdot 10^4$
0,5 F.	$10,00 \cdot 10^4$
0,1 N.	$11,47 \cdot 10^4$

para el caso de las disoluciones agitadas. En las disoluciones sin agitación, encontramos para el campo eléctrico los valores indicados en la tabla 3.102.

Tabla 3.102

FOH	$E / V. \text{ cm}^{-1}$
4,5 N.	$7,50 \cdot 10^4$
1,0 N.	$17,84 \cdot 10^4$
0,1 N.	$26,20 \cdot 10^4$

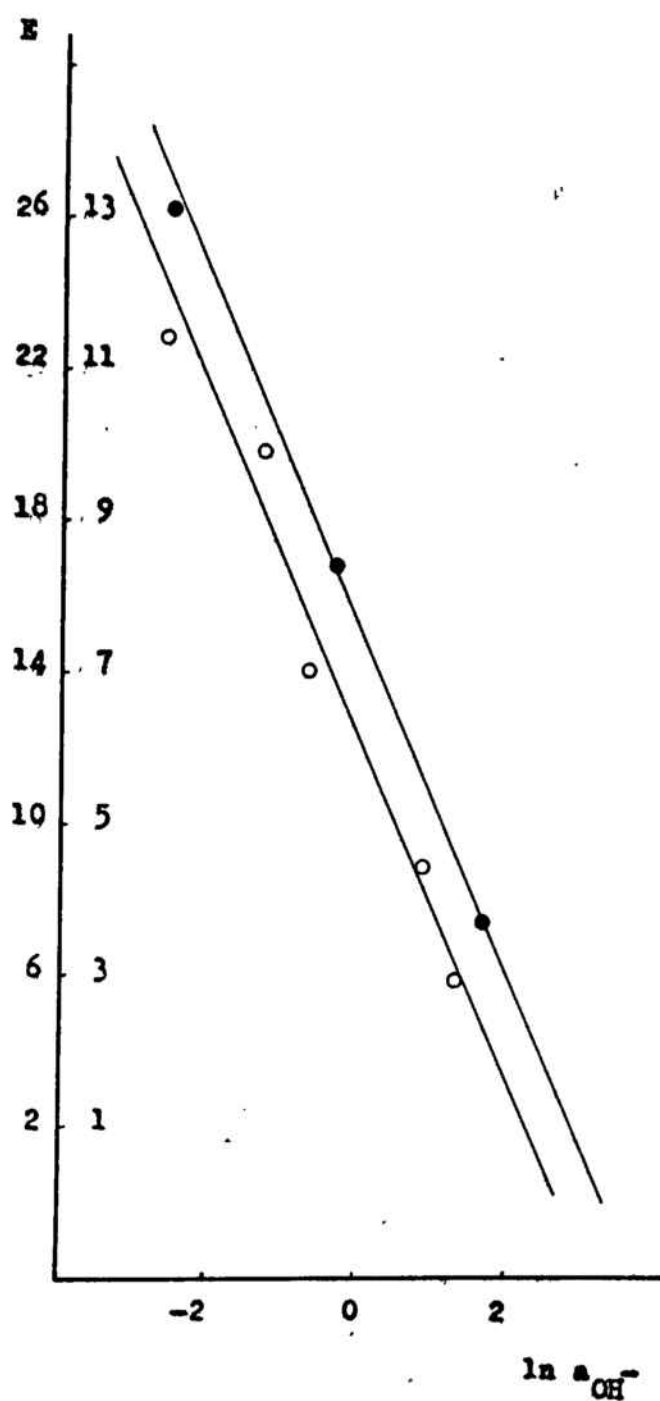
A partir de los valores obtenidos para el campo eléctrico, se deduce que este aumenta en magnitud a medida que disminuye la concentración de FOH y que para disolución de misma concentración, el campo es mayor cuando la disolución no esta sometida a agitación mecánica.

Cuando se representa el campo eléctrico frente al logaritmo neperiano de las actividades de FOH se obtienen los resultados indicados en la figura 3.89

Los coeficientes de actividad considerados para el paso de concentraciones a actividades, se han tomado del Handbook of Electrochemical Constants, (67).

Cuando se analiza el valor del campo eléctrico, este se manifiesta muy inferior al presentado por oxidos válvula con características semiconductoras. Para este tipo de compuestos los cam-

Fig. 2.09



Sin agitacion del electrolite

Velocidad de agitacion del electrolite = 2 c.c./s.

pos eléctricos que cabe encontrar son del orden de $10^6 - 10^8$ V.cm⁻¹. Este hecho permite suponer que la corriente eléctrica que circula a través del electrodo no viene producida por la conducción de iones a través de la película de óxido (que precisarían para ello enormes campos eléctricos) sino por electrones. Ello conduce a suponer que los óxidos anódicamente generados en nuestro caso, tienen un mayor porcentaje covalente que iónico.

3.2.3.3.

SOBRETENSIONES DE ELECTRODO. PENDIENTES DE TAFELDISOLUCIONES SIN AGITACION.

PUNTO C. Este punto esta localizado en una zona de potenciales comprendida entre - 400 mV. y - 480 mV. (disoluciones 0,1 y 4,5 N. en KOH) siendo estos valores próximos al potencial termodinámico de formación de óxido cuproso. En el se da un cambio de pendiente muy neto pasando la velocidad de crecimiento del potencial de valores muy altos (véase tratamiento de datos respecto al campo eléctrico a través del electrodo) a valores ostensiblemente menores, que en algunos casos (bajas intensidades y elevadas concentraciones de KOH) pueden presentar una pendiente casi nula.

Las pendientes de Tafel asociadas a este punto son prácticamente iguales e independientes de la concentración del electrolito. Sus valores expresados en $V.\text{decada}^{-1}$ se relacionan en la Tabla 3.103.

Tabla 3.103

KOH	b
0,1 N.	0,048
0,75 N.	0,050
1,0 N.	0,051
4,5 N.	0,052

La variación, del orden de dos centésimas respecto a un valor medio de b, no tiene ninguna importancia si tenemos en cuenta

el error intrínseco en la determinación de este parámetro a partir de los resultados experimentales.

PUNTO D. En este punto la pendiente cambia también de una forma muy neta, pasando de los valores bajos que caracterizaban a la etapa CD, a valores superiores, para todo el rango de concentraciones, característicos de la etapa DE.

Los potenciales asociados al punto D, están generalmente unos 60 - 80 mV por encima de los citados para el punto precedente.

Las representaciones semilogarítmicas de Tafel, presentan en este caso también una buena linealidad y lo que es más, al igual que sucedía para el punto C, su valor es prácticamente igual aunque aumente la concentración de hidróxido potásico del electrolito.

Los valores de las pendientes, expresados en $V.\text{decada}^{-1}$ se relacionan en la Tabla 3.104,

Tabla 3.104

FOH	b
0,1 N.	0,063
0,75 N.	0,062
1,0 N.	0,067
4,5 N.	0,067

que como se ve, también presentan una variación despreciable experimentalmente, respecto a un valor medio. Los valores de las pendientes correspondientes al punto D, son aproximadamente $0,015 V.\text{decada}^{-1}$ superiores a los del punto C, manteniéndose esta diferencia prácticamente constante cuando aumenta la concentración de FOH.

PUNTO E. El potencial asociado a este punto esta localizado entre los valores de - 200 mV. y - 50 mV. (para disoluciones concentradas y diluidas respectivamente) y corresponde a una transición de velocidades de crecimiento de potencial altas (etapa DE) a muy bajas (etapa EF), en las disoluciones concentradas o menos altas en las disoluciones diluidas de KOH.

Los valores de las pendientes de Tafel encontradas para las sobretensiones correspondientes a este punto, de un modo distinto al encontrado hasta ahora, disminuyen netamente a medida que las disoluciones electrolíticas presentan un pH mayor.

Los valores de las pendientes, expresados en V. decada⁻¹ se indican en la Tabla 3.105.

Tabla 3.105

KOH	b
0,1 N.	0,089
0,75 N.	0,076
1,0 N.	0,076
4,5 N.	0,071

en donde se observa una clara diferencia para la pendiente correspondiente a la concentración 0,1 N. y las otras disoluciones que presentan un valor prácticamente igual.

PUNTO G. Los potenciales de electrodo asociados a este punto, oscilan entre valores de 650 y 750 mV., correspondientes a la evolución de oxígeno sobre el ánodo de cobre.

A partir del punto G, la velocidad de crecimiento del potencial disminuye desde valores muy altos (etapa FG) hasta valo-

res prácticamente nulos (desprendimiento de oxígeno).

Las pendientes de Tafel presentan un aumento de su valor a medida que aumenta la concentración de hidróxido en el electro-lito, Tabla 3.106.

Tabla 3.106

KOH	b
0,1 N.	0,052
0,75 N.	0,050
1,0 N.	0,090
4,5 N.	0,110

Los valores de las pendientes de Tafel son prácticamente iguales para concentraciones 0,1 y 0,75 N. en KOH y aumentan brusca-mente a valores próximos a 0,1 para las disoluciones concentra-das.

DISOLUCIONES CON AGITACION.

PUNTO C. La zona de potenciales en que se encuentra localiza-do este punto es prácticamente la misma que la citada para el caso de las experiencias llevadas a cabo sin agitación. Esta coincidencia de valores se da también para los otros puntos ca-racterísticos del trazado anódico.

Las pendientes de Tafel en V. década⁻¹, obtenidas a partir de las sobretensiones asociadas a este punto se relacionan en la Tabla 3.107.

Tabla 3.107

KOH	b
0,1 N.	0,047

0,5 N.	0,050
0,75 N.	0,050
1,0 N.	0,055
3,0 N.	0,055
4,0 N.	0,054

Los valores de las pendientes, al igual que sucedía cuando no se agitaba la disolución de electrolito, son muy próximas entre si, oscilando respecto a un valor central que podemos suponer de $0,050 \text{ V. década}^{-1}$, que resulta ser el mismo que el obtenido en aquellos casos.

PUNTO D. Un comportamiento similar se encuentra para las sobretensiones correspondiente al punto D, si bien, en este caso, cuando la concentración de KOH es superior a 3,0 N. la pendiente de Tafel, adquiere un valor mas alto que el que cabría esperar, Tabla 3.108.

Tabla 3.108

KOH	b
0,1 N.	0,058
0,5 N.	0,061
0,75 N.	0,066
1,0 N.	0,068
3,0 N.	0,077

Salvo esta última concentración, se mantiene la diferencia entre pendientes de Tafel correspondientes a los punto C y D de $0,015 \text{ V. década}^{-1}$, en todo el rango de concentraciones estudiadas.

PUNTO E Para este punto, se encuentra también que las pendientes de Tafel disminuyen al aumentar la concentración de KOH. Sus valores en $V. decada^{-1}$ se relacionan en la Tabla 3.109.

Tabla 3.109

KOH	b
0,1 N.	0,105
0,5 N.	0,085
0,75 N.	0,085
1,00 N.	0,063
4,0 N.	0,062
5,0 N.	0,064

Valores muy semejantes a los encontrados en disoluciones sin agitación, si bien se observa un ligero aumento de los mismos para las disoluciones mas diluidas.

PUNTO G. En este punto, en el que se da el desprendimiento de oxígeno sobre la superficie anódica, se vuelve a encontrar similitud en los valores de las pendientes, con los obtenidos en disoluciones sin agitación, Tabla 3.110.

Tabla 3.110

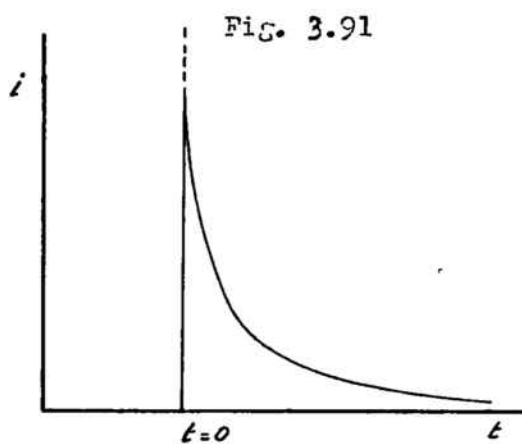
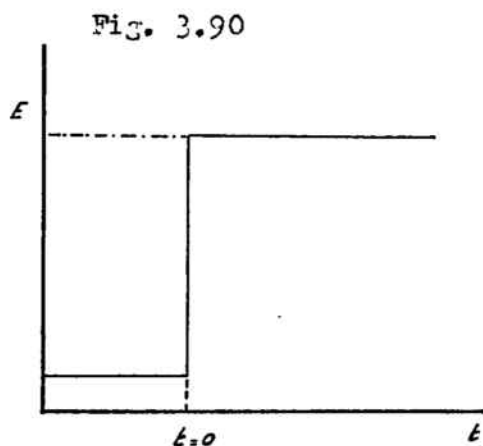
KOH	b
0,1 N.	0,051
0,5 N.	0,051
0,75 N.	0,096
1,0 N.	0,090
3,0 N.	0,100
5,0 N.	0,130
6,0 N.	0,160

Se aprecia un cambio brusco en el valor de las pendientes para el caso de las disoluciones diluidas respecto a las concentradas. Los valores obtenidos son similares a los hallados cuando no se produce agitación del electrolito. Para las disoluciones muy concentradas, 5,0 y 6,0 N. , los valores de las pendientes de Tafel superan netamente el valor de 0,100 V. década⁻¹.

3.3 - DETERMINACIONES POTENCIOSTATICAS

3.3.1. - INTRODUCCION TEORICA.

Cuando se aplica sobre el electrodo de trabajo una perturbación de potencial de una forma prácticamente instantánea, la corriente que circula a su través toma en su momento inicial un valor muy alto para disminuir posteriormente de una forma rápida con el tiempo, alcanzando de este modo un valor constante y bajo, prácticamente al cabo de unos pocos segundos. Figura 3.90 y 3.91



Perturbacion impuesta; $E=Cte.$

Curva de respuesta del electrodo
Densidad de corriente vs. tiempo

La técnica potenciostática ha sido tratada matemáticamente por Delahay (41,44,45,46,47) para los casos en que la velocidad de reacción del proceso está regida simultáneamente por un proceso de transferencia de carga y uno de transferencia de masa. El citado tratamiento supone que el transporte de masa se da solamente por un proceso de difusión. El modelo obtenido será válido pues siempre que en la experimentación se consideren tiempos muy pequeños, las disoluciones no estén agitadas y se minimice la co-

corriente de migración. El problema ha sido abordado para el caso de electrodos planos, extendiéndose posteriormente al caso de los electrodos cilíndricos o esféricos.

Barnart S. y Johnson C.A. (48) amplían el modelo teórico a mecanismos de transferencia de carga con un orden superior a la unidad, sin considerar la restricción de que el trabajo eléctrico viene asociado tan solo a la etapa determinante de la velocidad.

Para un electrodo plano, un modelo de difusión lineal semiinfinita y un exceso de electrolito soporte, la expresión que relaciona la densidad de corriente que circula a través del electrodo con el tiempo es:

$$i = i_{(t=0)} \exp(\lambda^2 t) \operatorname{erfc}(\lambda t^{1/2})$$

expresión en la que el parámetro λ viene dado por:

$$\lambda = \frac{i_0}{F} \left[\frac{1}{C_R \sqrt{D_R}} \exp(\alpha F \eta / RT) + \frac{1}{C_O \sqrt{D_O}} \exp(- (1-\alpha) F \eta / RT) \right]$$

En la que: i_0 = densidad de corriente de intercambio

α = coeficiente de transferencia

D_O = coeficiente de difusión de la sustancia oxidada

D_R = coeficiente de difusión de la sustancia reducida

poseyendo los demás términos su significado habitual.

Por otra parte la densidad de corriente a tiempo cero viene dada por :

$$i_{(t=0)} = i_0 \left[\exp(\alpha F \eta / RT) - \exp(- (1-\alpha) F \eta / RT) \right]$$

Para justificar los resultados experimentales en base a esta

teoría, ha de llevarse la experimentación a cabo teniendo en cuenta dos restricciones: a/ Evitar el trabajo en los tiempos extremadamente pequeños debido a las limitaciones de los aparatos de experimentación mediante los que se impone el pulso de potencial. b/ Evitar a su vez los períodos de tiempo elevados, dado que la corriente que entonces circula por el electrodo es el resultado de diversos sumandos, siendo cada uno de ellos difícil de evaluar aisladamente.

La primera restricción experimental puede eliminarse fácilmente con el uso de la técnica potencioestática de doble pulso, ligera modificación de la técnica potencioestática convencional. En el instante $t=0$, solamente existe sobretensión de transferencia dado que aún no puede considerarse que exista densidad de corriente debida a la difusión de especies con carga eléctrica.

A partir de las curvas potencioestáticas $i = f(\eta, t)$ se puede calcular el valor de $i_{(t=0)}$ por extrapolación lineal de la densidad de corriente a tiempo cero.

Haciendo una aproximación a tiempos pequeños en la expresión de la densidad de corriente tenemos:

$$i = i_{(t=0)} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \lambda t^{1/2} \right]$$

$$i = i_{(t=0)} - \frac{2 i_{(t=0)}}{\sqrt{\pi}} \lambda t^{1/2}$$

Tomando en cuenta esta nueva expresión podemos evaluar $i_{(t=0)}$ como la ordenada en el origen de una representación de la densidad de corriente frente a la raíz cuadrada del tiempo.

Conocidas las intensidades a tiempo cero y moviendonos en esta

aproximación a tiempos bajos para la densidad de corriente, y empleando su expresión una vez extraídos logaritmos neperianos, encontramos para el caso de corrientes de retorno despreciables:

$$\ln i_{(t=0)} = \ln i_0 + \frac{\alpha T}{RT} \eta$$

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln i_{(t=0)} - \frac{RT}{\alpha F} \ln i_0$$

expresión ésta, de nuevo formalmente idéntica a la encontrada empíricamente por Tafel.

El método potencioestático ofrece pues una vía válida para abordar el estudio de la cinética de electrodo permitiendonos también el cálculo de los parámetros de proceso; densidad de corriente de intercambio y coeficiente de transferencia, mediante representaciones de tipo Tafel η vs. $\ln i_{(t=0)}$.

El electrodo de cobre en medio alcalino al imponerle una perturbación potencioestática presenta en ciertas condiciones una respuesta muy distinta a la indicada anteriormente. La primera evidencia experimental de este hecho se cita en el trabajo de Ambrose (29) en 1973, en el que además de usar la técnica de disco rotatorio emplea la técnica potencioestática para abordar el estudio del crecimiento de la película de óxido de cobre II en medio básico.

Las curvas densidad de corriente frente al tiempo de proceso las obtiene al aplicar potenciales desde -70 mV. hasta -150 mV. (medidos frente a un semielemento de referencia Hg/HgO/ KOH_(c), idéntico al empleado en nuestro trabajo) en disoluciones con distinta concentración de álcali.

El tipo de curvas obtenidas por este autor, se esquematizan en la figura 2.98 a 2.95

Dada la gran concordancia de estas curvas con las obtenidas en el presente trabajo experimental para la misma zona de potenciales impuestos, se ha considerado importante el justificar su morfología generalizando la teoría anterior de modo que comprenda estos casos concretos.

Este fenómeno ha sido estudiado y justificado en el reciente trabajo de Bewick A. y Fleischmann M. (1978) en el que se publica el compendio de numerosos trabajos experimentales suyos de deposición anódica de especies químicas sobre electrodos, (49). En estos trabajos no solamente estudian la deposición anódica de sustancias aislantes tales como óxidos o sales insolubles sobre superficies metálicas sino también la transformación estructural de las especies una vez depositadas.

Para tiempos pequeños, es decir en los estadios iniciales del crecimiento de la película, cuando los centros activos crecen independientemente en un modelo geométrico tridimensional, el transitorio corriente-tiempo cumple una expresión del tipo:

$$i = \frac{2 \pi n F M^2 k^3 t^2}{\rho^2}$$

en la que:

k = constante de velocidad de crecimiento de la película

ρ = densidad de la especie constituyente de la película

n = concentración de núcleos

poseyendo el resto de los términos su significado habitual.

El proceso de la nucleación tiene lugar sobre ciertos lugares

concretos de la superficie metálica. Si suponemos que la densidad superficial de los núcleos varía con el tiempo según una expresión del tipo:

$$N = N_0 \left[1 - \exp(-A't) \right]$$

siendo N_0 el número de lugares activos para producir nucleación y representando por A' la constante de velocidad de nucleación.

En base a estas expresiones se obtiene para la densidad de corriente:

$$i = \frac{2 \pi n F M^2 k^3 N_0}{\rho^2} \left[t^2 - \frac{2t}{A'} + \frac{2}{A'^2} - \frac{2}{A'^2} \exp(-A't) \right]$$

que a su vez puede dar origen a otras dos nuevas expresiones para sendos casos límite.

1º. Nucleación progresiva.

Cuando el inverso de A' es muy grande, puede considerarse que los núcleos crecen independientemente obteniéndose para la densidad de corriente:

$$i = \frac{2 \pi n F M^2 k^3 N_0 t^3}{3 \rho^2}$$

2º. Nucleación instantánea.

Cuando el inverso de A' es pequeño comparado con la escala de tiempos, N_0 centros de crecimiento se convierten en núcleos en el estadio inicial, obteniéndose en este caso para la densidad de corriente:

$$i = \frac{2 \pi n F M^2 k^3 N_0 t^2}{\rho^2}$$

FIG. 3.22

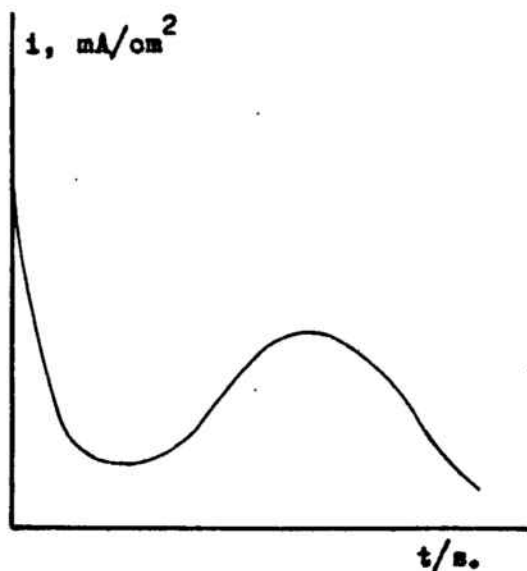
KOH = 1N. $E_a = -150$ mV.

FIG. 3.23

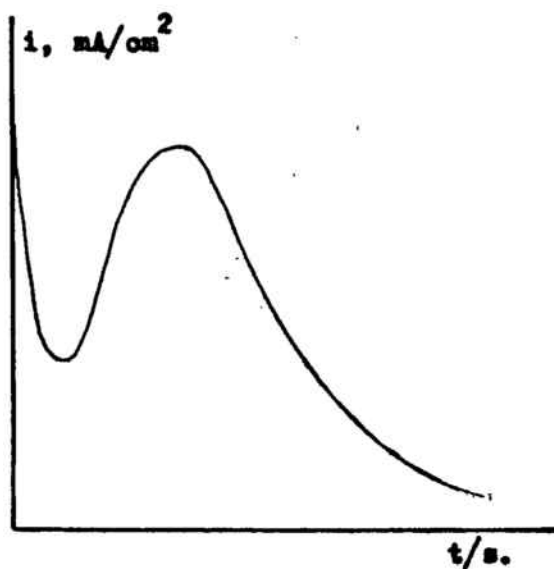
KOH = 1 N. $E_a = -125$ mV.

FIG. 3.24

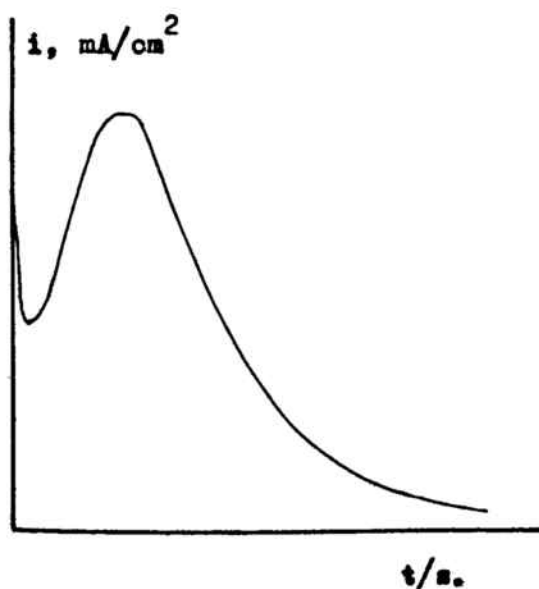
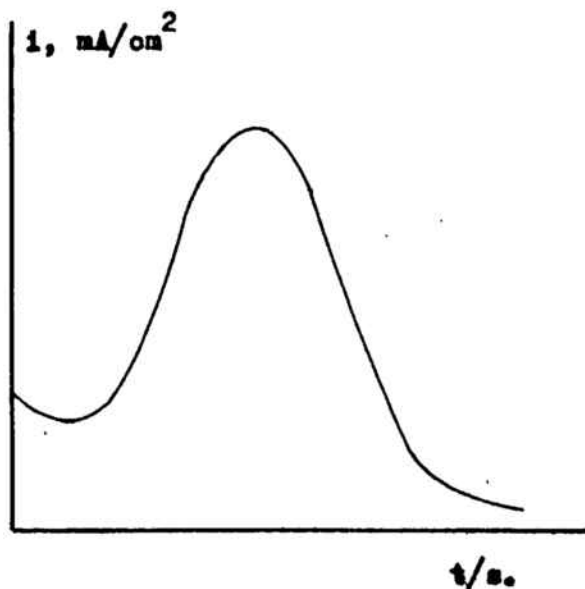
KOH = 1 N. $E_a = -60$ mV.

FIG. 3.25

KOH = 0,1 N. $E_a = -100$ mV.

Cuando en lugar de una geometría tridimensional se acepta un crecimiento bidimensional las anteriores expresiones se transforman respectivamente en:

$$i = \frac{2 \pi n F M^2 h k^3 N_0 A' t^2}{\rho}$$

para una nucleación progresiva y

$$i = \frac{2 \pi n F M h k^2 N_0 t}{\rho}$$

para una nucleación instantánea.

El parámetro h representa la altura de un centro de crecimiento bidimensional.

En el caso de una nucleación aleatoria, el área del sustrato (electrodo metálico) recubierto viene dada por:

$$S = 1 - \exp(-S_{\text{ext}})$$

siendo S_{ext} el área supuesta para todos los centros de crecimiento cuando no tienen lugar superposiciones. En este caso las expresiones para la densidad de corriente en función del tiempo vienen dadas por:

$$i = \frac{\pi n F M h k^2 A' N_0 t^2}{\rho} \exp\left(-\pi M k^2 A' t^3 / 3 \rho^2\right)$$

con $A = A' N_0$

para el caso de una nucleación progresiva y

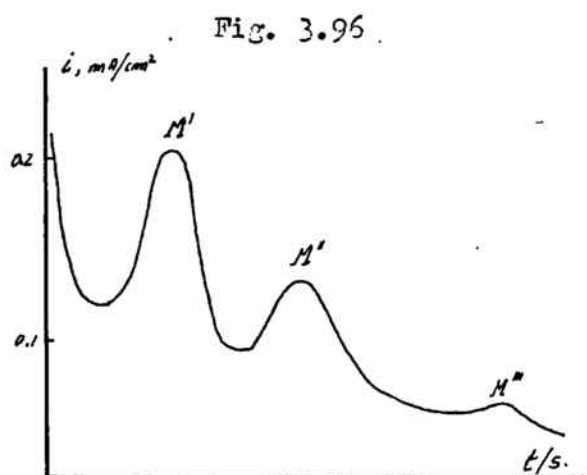
$$i = \frac{2 \pi n F M h N_0 k^2 t}{\rho} \exp\left(-N_0 M^2 k^2 t^2 / \rho^2\right)$$

para el caso de una nucleación instantánea.

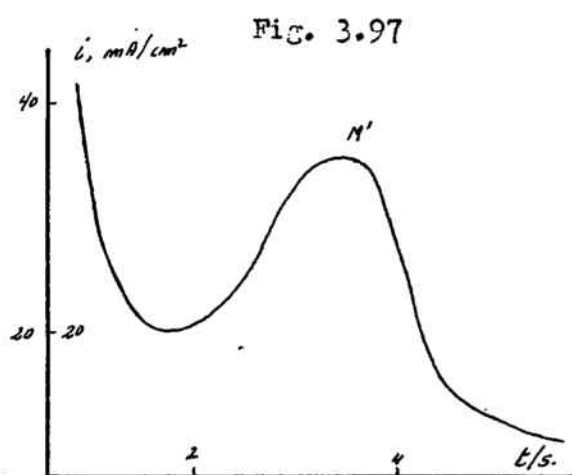
Siendo la expresión general para la densidad de corriente:

$$i = \frac{\pi n F M h N o k^2}{\rho} \left[2t - \frac{2}{A'} - \frac{2}{A'} \exp(-A't) \right] \cdot \exp \left[\frac{-\pi^2 k^2 N o}{\rho^2} \left(t^2 - \frac{2t}{A'} + \frac{2}{A'^2} - \frac{2}{A'^2} \exp(-A't) \right) \right]$$

Los autores asimilan este modelo a diversos observables; el crecimiento de una película de HgO sobre mercurio en medio alcalino, la formación de calomelanos también sobre mercurio en medio clorhídrico, etc. Figuras 3.96 y 3.97



Formación de Hg_2Cl_2 sobre Hg en HCl 0,1 N. Sobrepotencial = 36 mV.



Formación de HgO sobre Hg en KOH 1 N. Sobrepotencial = 20 mV.

En el caso de la formación de calomelanos se observa que previa la deposición de una monocapa (caracterizada por el primer máximo de corriente M_1) tiene lugar la posterior deposición de otras (máximos sucesivos, M_2 , M_3 , M_4 , etc.). Las diversas películas caracterizadas por los distintos máximos, crecen independientemente unas de las otras, obediendo en consecuencia a un crecimiento progresivo.

Cuando existe superposición de películas en el crecimiento del filme y este crecimiento se admite tridimensional, se definen dos constantes de velocidad de crecimiento; k paralela a la superficie electródica y k' perpendicular a la misma.

En estos casos para una nucleación instantánea se tiene:

$$i = nFk' \left[1 - \exp \left(\frac{-\pi N_0 M k^2 t^2}{\rho^2} \right) \right]$$

mientras que para una nucleación progresiva:

$$i = nFk' \left[1 - \exp \left(\frac{-\pi N_0 M^2 k^2 A t^3}{3\rho^2} \right) \right]$$

como casos límite de la expresión general:

$$i = nFk' \left[1 - \exp \left[\frac{-\pi M^2 k^2 N_0}{\rho^2} \left(t^2 - \frac{2t}{A} + \frac{2}{A^2} - \frac{2}{A^2} \cdot \exp(-A t) \right) \right] \right]$$

Como mecanismo alternativo al indicado en la figura 3.92, para el crecimiento de calomelanos potenciostáticamente, puede ocurrir que una vez formada la primera monocapa ocurra un crecimiento tridimensional de la misma. Tal es el caso del HgO sobre mercurio. Posteriormente a la deposición de la primera película (figura 3.92. 3.93) tiene lugar su crecimiento tridimensional (figura 3.96)

En este caso el suministro de iones mercurio II se ve obstaculizado por el progresivo recubrimiento del electrodo - fenómeno de la pasivación - , pasando la intensidad a través de un máximo según:

$$i = nFk' \left[1 - \exp \left(\frac{-\pi M^2 k^2 A' N_0 t^3}{3 \rho^2} \right) \right] \exp \left(\frac{-\pi M^2 k^2 A' N_0 t^3}{3 \rho^2} \right)$$

Es evidente que en este caso las expresiones obtenidas para la densidad de corriente son mas complejas que las obtenidas tomando como base de partida un modelo de difusión semiinfinita. A pesar de ello, las cinéticas de crecimiento cristalino, si bien regidas por dos constantes de velocidad; k y k' , de naturaleza compleja, experimentalmente se observa que siguen una ley simple tal como es la ley de Tafel (50)

El tratamiento apuntado anteriormente permite el estudio cualitativo de los transitorios corriente - tiempo para los procesos electródicos en los que ocurre una deposición de compuestos superficiales sobre electrodos. El hecho de discernir entre un proceso de adsorción o bien la formación de una nueva fase, así como los mecanismos de crecimiento de las películas, si bien es mas difícil de establecer, se puede llevar a cabo con las suficientes garantías verificando la linealidad de las diversas expresiones que nos relacionan la densidad de corriente en función del tiempo, adoptando el modelo geométrico con el cual la linealidad se ha mostrado mas válida.

3.3.2.

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

El estudio potencioestático de la oxidación anódica del cobre en una disolución de hidróxido potásico 1,0 N. se ha realizado exhaustivamente aplicando al electrodo de trabajo potenciales con intervalos de : 20 mV. entre - 540 y -280 mV, (Frente al semielemento Hg / HgO / KOH 1 N.), 10 mV. entre potenciales de -280 y - 160 mV, 20 mV. entre - 160 y + 100 mV y 50 ó 100 mV, entre los potenciales de + 100 y 750 mV. Potencial este último, en el que el electrodo alcanza netamente el desprendimiento de oxígeno.

Las curvas intensidad - tiempo registradas para cada valor del potencial aplicado al electrodo, se reproducen en las figuras 3.93 a 3.106.

Cuando se agrupan estas curvas según el valor del potencial aplicado, se puede observar que presentan una morfología muy similar.

En la zona de potenciales comprendida entre - 540 y - 460 mV, la intensidad que circula a través del electrodo, disminuye rápidamente al principio de la experiencia, aumentando progresivamente a continuación hasta alcanzar un máximo. Posteriormente el valor de la corriente electródica disminuye hasta un valor prácticamente constante con el tiempo. Este valor de corriente residual por lo general es tanto mayor cuanto mayor es el potencial aplicado. Tablas 3.111 a 3.123.

Cabe señalar que cuando se impone al electrodo un potencial inferior a - 540 mV, la respuesta del mismo frente a la pertur-

bación, muestra que la intensidad que circula a su través es de naturaleza catódica, (valores negativos).

En la zona de potenciales aplicados comprendida entre -460 y -240 mV, el comportamiento del electrodo es manifiestamente distinto al presentado anteriormente.

La densidad de corriente disminuye rápidamente durante los seis o diez primeros segundos para alcanzar un valor prácticamente constante al cabo de un minuto. Tablas 3.112 y 3.113.

En la zona de potenciales aplicados comprendida entre -220 y -40 mV, el comportamiento del electrodo semeja al presentado en la primera zona indicada. La densidad de corriente inicialmente muy elevada, disminuye rápidamente durante los tres primeros segundos de duración de la experiencia, presentando una especie de meseta de intensidad durante otros tres segundos. A partir de entonces, la curva invierte bruscamente la pendiente registrándose un aumento de la intensidad, hasta que esta alcanza un máximo generalmente al cabo de 8 a 25 segundos del comienzo de la determinación.

Alcanzado este valor máximo, la corriente disminuye paulatinamente hasta alcanzar al cabo de unos 40 - 60 segundos un valor prácticamente constante con el tiempo. El valor de esta intensidad residual es prácticamente el mismo para todos los potenciales aplicados, Tablas 3.118 y 3.119.

En la zona de potenciales aplicados comprendida entre -40 y $+550$ mV., el comportamiento del electrodo no presenta irregularidades, disminuyendo la corriente anódica al principio rápidamente y al cabo de unos 8 - 10 segundos de una forma bastante menos acusada, hasta alcanzar un valor constante generalmente al cabo de 60 segundos de comenzada la determinación.

Cuando el potencial impuesto al electrodo esta comprendido entre los 550 mV y 800 mV, (Potencial en el que hay un neto desprendimiento de oxígeno), el comportamiento del electrodo vuelve a cambiar. La intensidad anódica que en los instantes iniciales presenta valores altos, disminuye rápidamente hasta casi estabilizarse al cabo de unos 5 - 10 segundos de comenzada la experiencia. Posteriormente y una vez alcanzada la pseudo-meseta de intensidades, estas disminuyen con una velocidad superior hasta alcanzar con el tiempo (unos 60 segundos) un valor prácticamente constante. Tabla 3.123

Tabla 3.111

t / s.	-540 mV	-520 mV	-500 mV	-480 mV
0,4	52	170	490	1000
0,8	42	130	390	880
1,2	38	120	360	880
1,6	36	120	360	900
2,0	35	120	380	920
2,4	34	110	400	930
2,8	32	115	410	940
3,2	32	120	420	940
3,6	32	120	430	940
4,0	32	125	440	940
4,4	32	130	460	936
4,8	31	140	470	920
5,2	31	140	480	920
6,0	31	150	490	900
8,0	28	170	530	860
10,0	28	190	540	820
12,0	28	210	550	780
14,0	34	220	550	750
16,0	36	230	555	700
18,0	38	250	555	670
20,0	40	255	555	640
30,0	48	260	520	510
40,0	56	250	480	430
50,0	60	250	430	370
60,0	62	240	390	320

Tabla 2.112

t / s.	-460 mV	-440 mV	-420 mV	-400 mV
0,4	1650	2170	2000	4800
0,8	1580	1640	1570	2000
1,2	1560	1370	1300	1500
1,6	1530	1160	1080	1200
2,0	1380	1000	900	1000
2,4	1340	890	790	860
2,8	1280	800	700	760
3,2	1240	720	620	700
3,6	1200	660	570	640
4,0	1140	620	520	600
4,4	1100	580	490	560
4,8	1060	540	450	540
5,2	1010	510	430	-
6,0	930	450	380	500
8,0	780	370	310	400
10,0	670	310	250	320
12,0	600	270	220	300
14,0	530	240	190	260
16,0	480	220	170	240
18,0	440	200	160	210
20,0	400	180	150	200
30,0	290	135	105	160
40,0	230	105	80	120
50,0	190	85	70	120
60,0	160	75	60	110

Tabla 3.113

t / s.	-380 mV	-360 mV	-340 mV	-320 mV
0,4	2760	4560	4600	4840
0,8	1680	2560	2760	2740
1,2	1260	1840	1840	1940
1,6	1020	1460	1470	1620
2,0	860	1220	1250	1400
2,4	740	1060	1100	1280
2,8	650	940	930	1180
3,2	600	860	900	1080
3,6	540	760	840	1020
4,0	500	720	780	960
4,4	470	660	740	920
4,8	440	620	700	880
5,2	400	600	680	840
6,0	380	530	600	760
8,0	320	440	520	660
10,0	260	420	460	580
12,0	240	345	400	500
14,0	200	300	360	460
16,0	200	280	340	430
18,0	180	260	320	380
20,0	160	240	300	380
30,0	120	200	220	290
40,0	80	160	200	260
50,0	80	-	160	200

Tabla 3.114

t / s.	-300 mV.	-280 mV.	-270 mV.	-260 mV.
0,4	4980	5000	5280	-
0,8	2840	2740	3160	3760
1,2	2400	1840	2100	2640
1,6	2060	1500	1720	2100
2,0	1880	1260	1440	1740
2,4	1740	1100	1280	1560
2,8	1600	1000	1120	1400
3,2	1520	920	1040	1280
3,6	1420	840	960	1200
4,0	1360	800	920	1120
4,4	1300	740	840	1060
4,8	1240	700	800	1000
5,2	1220	680	760	960
6,0	1120	600	700	880
8,0	980	520	600	740
10,0	900	440	520	660
12,0	820	400	460	600
14,0	760	360	440	540
16,0	720	320	400	500
18,0	700	310	360	460
20,0	660	280	360	440
30,0	560	240	280	360
40,0	540	200	240	320
50,0	460	180	200	300
60,0	440	160	160	250

Tabla 2.115

t / s.	-250 mV.	-240 mV.	-230 mV.	-220 mV.
0,4	-	4880	4280	5000
0,8	3240	2500	2680	3200
1,2	2320	1800	2100	2520
1,6	1800	1440	1800	2120
2,0	1540	1240	1600	1880
2,4	1340	1100	1460	1700
2,8	1180	1000	1340	1560
3,2	1080	900	1240	1440
3,6	1000	840	1160	1340
4,0	920	780	1120	1280
4,4	860	740	1060	1200
4,8	800	700	1000	1140
5,2	760	680	980	1100
6,0	680	620	900	1000
8,0	580	520	760	860
10,0	500	460	720	760
12,0	440	400	640	700
14,0	400	380	600	640
16,0	360	360	540	600
18,0	320	320	520	560
20,0	300	310	500	540
30,0	220	260	400	460
40,0	200	200	360	400
50,0	180	200	340	380
60,0	160	180	330	360

Tabla 3.116

t / s.	-210 mV.	-200 mV.	-190 mV.	-180 mV.
0,4	-	-	-	6040
0,8	3700	4080	4320	4320
1,2	2880	3280	3520	3600
1,6	2480	2880	3040	3240
2,0	2200	2640	2760	3040
2,4	2040	2520	2600	2880
2,8	1920	2360	2480	2800
3,2	1840	2240	2380	2720
3,6	1740	2160	2300	2640
4,0	1680	2080	2220	2580
4,4	1600	2020	2160	2560
4,8	1560	1960	2120	2540
5,2	1520	1920	2100	2520
6,0	1440	1820	2020	2440
8,0	1300	1700	1930	2480
10,0	1220	1580	1890	2720
12,0	1160	1560	1860	3120
14,0	1100	1600	1850	3560
16,0	1060	1660	1840	3880
18,0	1040	1740	1820	4000
20,0	1000	1840	1820	4040
30,0	980	2140	2920	3560
40,0	960	2170	3080	2960
50,0	1020	2080	2640	2320
60,0	1360	1920	2240	1760

Table 3.117

t / s.	-170 mV.	-160 mV.	-140 mV	-120 mV.
0,4	6800	6800	10200	11400
0,8	4800	4700	5800	6600
1,2	4200	4200	5000	5600
1,6	3900	3900	4600	5000
2,0	3600	3700	4400	4800
2,4	3500	3600	4300	4600
2,8	3300	3600	4200	4400
3,2	3200	3500	4200	4400
3,6	3100	3500	4100	4300
4,0	3000	3500	4100	4200
4,4	3000	3500	4100	4200
4,8	2900	3450	4000	4200
5,2	2900	3450	4000	4200
6,0	2800	3400	4000	4200
8,0	3000	3700	3800	4400
10,0	3200	4500	4600	5200
12,0	4000	5700	6600	8000
14,0	5800	6100	7700	8800
16,0	7600	6000	7800	8100
18,0	8000	5800	7300	7000
20,0	7400	5400	6400	6100
30,0	3000	3400	2900	2700
40,0	1000	2000	1300	1100
50,0	500	1100	600	500
60,0	400	600	300	300

Tabla 3.118

t / s.	-100 mV.	-80 mV.	-60 mV.	-40 mV.
0,4	13500	14600	14600	13200
0,8	6800	8200	8200	8300
1,2	5600	6800	6700	6800
1,6	5000	6000	6000	6000
2,0	4700	5600	5500	5500
2,4	4500	5300	5300	5300
2,8	4400	5100	5100	5050
3,2	4300	5000	4900	5000
3,6	4200	4800	4800	4800
4,0	4200	4700	4700	4700
4,4	4100	4600	4600	4600
4,8	4100	4500	4700	4500
5,2	4000	4400	4600	4400
6,0	4000	4200	4200	4200
8,0	3900	3900	3900	3900
10,0	5900	4000	4000	4000
12,0	7500	5500	5500	5500
14,0	9000	8000	8000	8000
16,0	8800	9100	9200	9200
18,0	7900	8900	8800	8800
20,0	6800	7900	8000	7900
30,0	2900	3500	3400	3400
40,0	900	1200	1200	1200
50,0	500	500	500	500
60,0	300	300	300	300

Tabla 3.119

t / s.	-20 mV.	0 mV.	20 mV.	40 mV.
0,4	16400	-	21000	10200
0,8	9500	11000	11200	6500
1,2	7200	7400	8200	4900
1,6	6200	5900	6500	4000
2,0	5400	5000	5400	3300
2,4	4800	4300	4600	2900
2,8	4400	3800	4100	2600
3,2	4000	3400	3700	2300
3,6	3800	3000	3400	2100
4,0	3500	2900	3100	2000
4,4	3300	2700	3900	1800
4,8	3100	2500	2600	1700
5,2	3000	2400	2500	1600
6,0	2700	2100	2200	1400
8,0	2200	1700	1800	1100
10,0	1800	1500	1400	850
12,0	1500	1200	1200	750
14,0	1400	1000	1000	650
16,0	1200	950	900	600
18,0	1000	800	800	500
20,0	950	800	700	500
30,0	600	450	450	300
40,0	400	350	300	200
50,0	350	300	200	200
60,0	300	250	200	150

Tabla 3.120

t / s.	50 mV.	60 mV.	80 mV.	100 mV.
0,4	-	24600	14400	27000
0,8	9600	10600	7900	14300
1,2	6400	7400	5500	9600
1,6	5000	5800	4200	7300
2,0	4100	4800	3500	5900
2,4	3600	4200	3000	5100
2,8	3300	3700	2600	4500
3,2	3000	3400	2400	4000
3,6	2700	3100	2200	3600
4,0	2400	2800	2000	3300
4,4	2300	2600	1800	3100
4,8	2200	2500	1700	2800
5,2	2000	2300	1600	2700
6,0	1800	2100	1450	2400
8,0	1600	1600	1150	1900
10,0	1300	1550	1000	1600
12,0	1160	1200	800	1450
14,0	1000	1000	700	1250
16,0	960	950	700	1150
18,0	800	900	600	1050
20,0	760	800	600	950
30,0	600	600	400	750
40,0	400	400	350	550
50,0	400	350	300	400
60,0	-	300	250	400

Tabla 3.121

t / s,	140 mV.	180 mV.	280 mV.	380 mV.
0,4	26800	22200	23200	-
0,8	14300	10600	9500	15000
1,2	9000	7300	6200	8000
1,6	6700	5600	4500	5400
2,0	5400	4600	3700	4200
2,4	4400	3900	3200	3400
2,8	3800	3400	2800	2900
3,2	3400	3000	2600	2500
3,6	3000	2800	2400	2200
4,0	2800	2600	2200	2000
4,4	2600	2400	2000	1900
4,8	2400	2200	1900	1800
5,2	2200	2100	1800	1650
6,0	2000	1900	1600	1500
8,0	1600	1600	1400	1200
10,0	1300	1300	1200	1000
12,0	1050	1200	1100	900
14,0	950	1000	1000	800
16,0	800	950	900	800
18,0	700	800	800	700
20,0	600	750	800	700
30,0	500	600	600	500
40,0	400	500	500	400
50,0	200	450	400	300
60,0	200	400	400	300

Tabla 2.122

t / s.	350 mV	450 mV.	480 mV	510
0,4	-	-	24000	23000
0,8	8600	6800	8200	9500
1,2	5200	4400	5200	6600
1,6	3800	3600	4000	5000
2,0	3000	2900	3200	4100
2,4	2500	2400	2800	3600
2,8	2200	2300	2400	3300
3,2	2000	1900	2200	3100
3,6	1800	1650	2000	3000
4,0	1600	1600	1900	2900
4,4	1500	1500	1800	2800
4,8	1400	1400	1700	2700
5,2	1400	1350	1600	2600
6,0	1200	1200	1500	2500
8,0	1000	1000	1300	2400
10,0	800	900	1200	2100
12,0	700	800	1100	2000
14,0	650	700	1000	1800
16,0	600	700	1000	1700
18,0	550	600	950	1600
20,0	500	600	900	1600
30,0	400	450	800	1400
40,0	300	400	700	1250
50,0	200	400	700	1150
60,0	-	300	600	1100

Tabla 3.123

t / s.	580 mV	680 mV.	750 mV.
0,4	26000	31000	34000
0,8	11200	20000	32000
1,2	8800	18200	31600
1,6	7800	17800	31400
2,0	^a 7300	17500	31200
2,4	7100	17400	30900
2,8	6900	17200	30600
3,2	6700	17000	30200
3,6	6600	16900	30000
4,0	6500 ↓	16900	29600
4,4	6400	16800	29000
4,8	6300	16700	28600
5,2	6200	16600	28000
6,0	6000	16400	27600
8,0	5800	15900	26600
10,0	5400	15200	24400
12,0	5200	14500	22400
14,0	5000	14200	21400
16,0	4800	13600	21000
18,0	4600	12800	21100
20,0	4400	12400	20200
30,0	3700	10600	19600
40,0	3200	9900	18400
50,0	2900	9000	17000
60,0	2700	8700	16600

Fig. 3.28

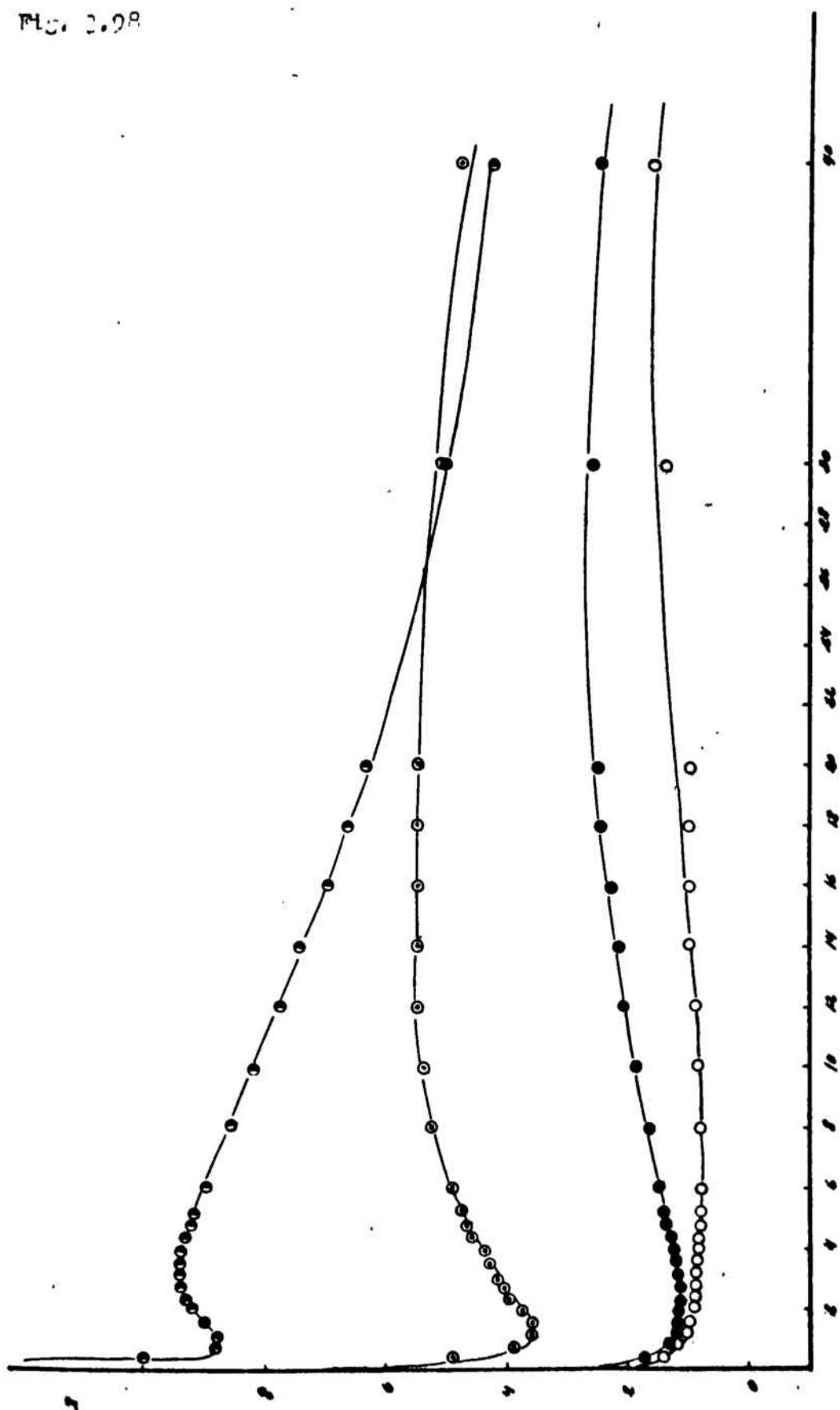


Fig. 3.99

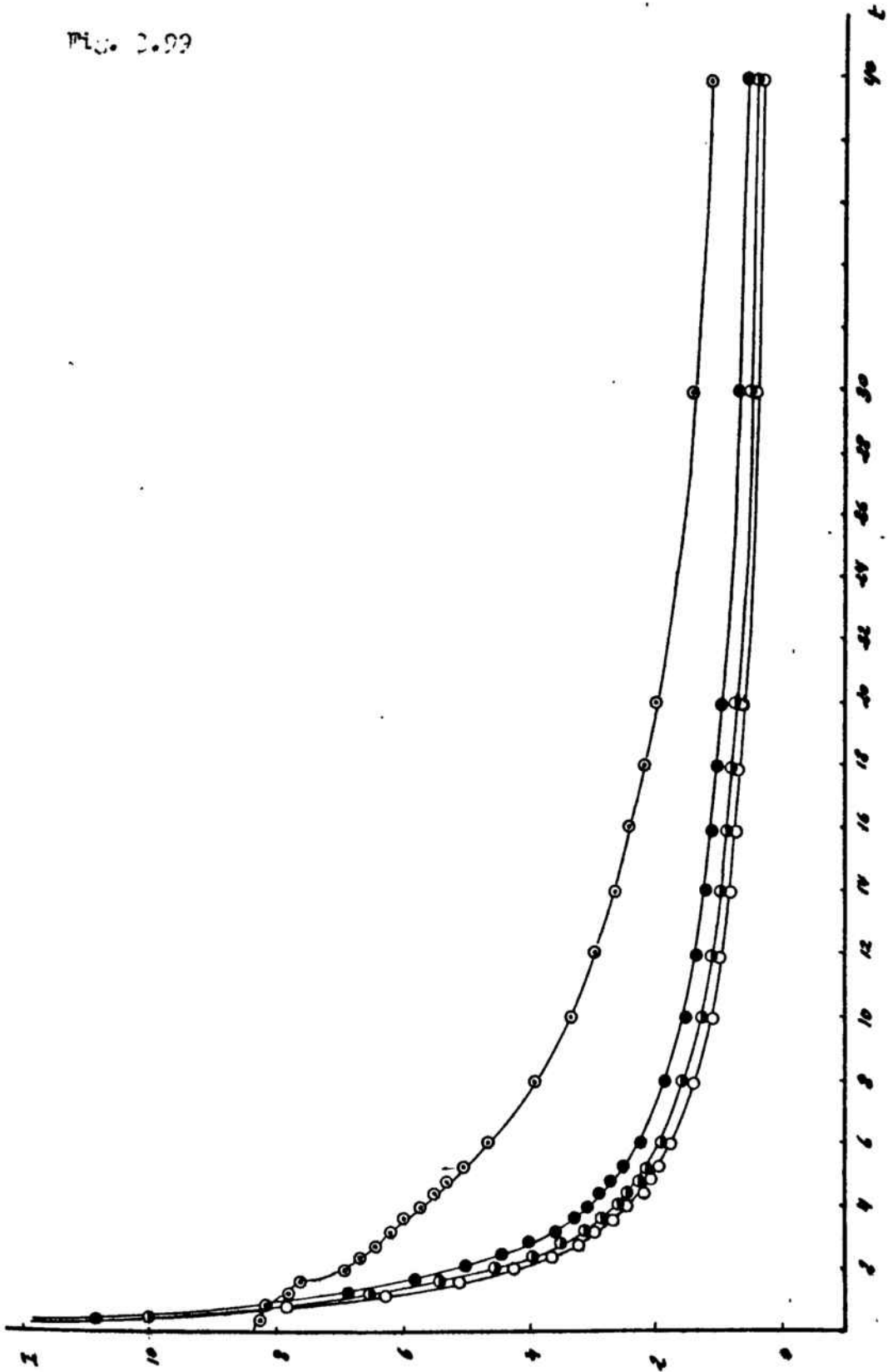


FIG. 3.101

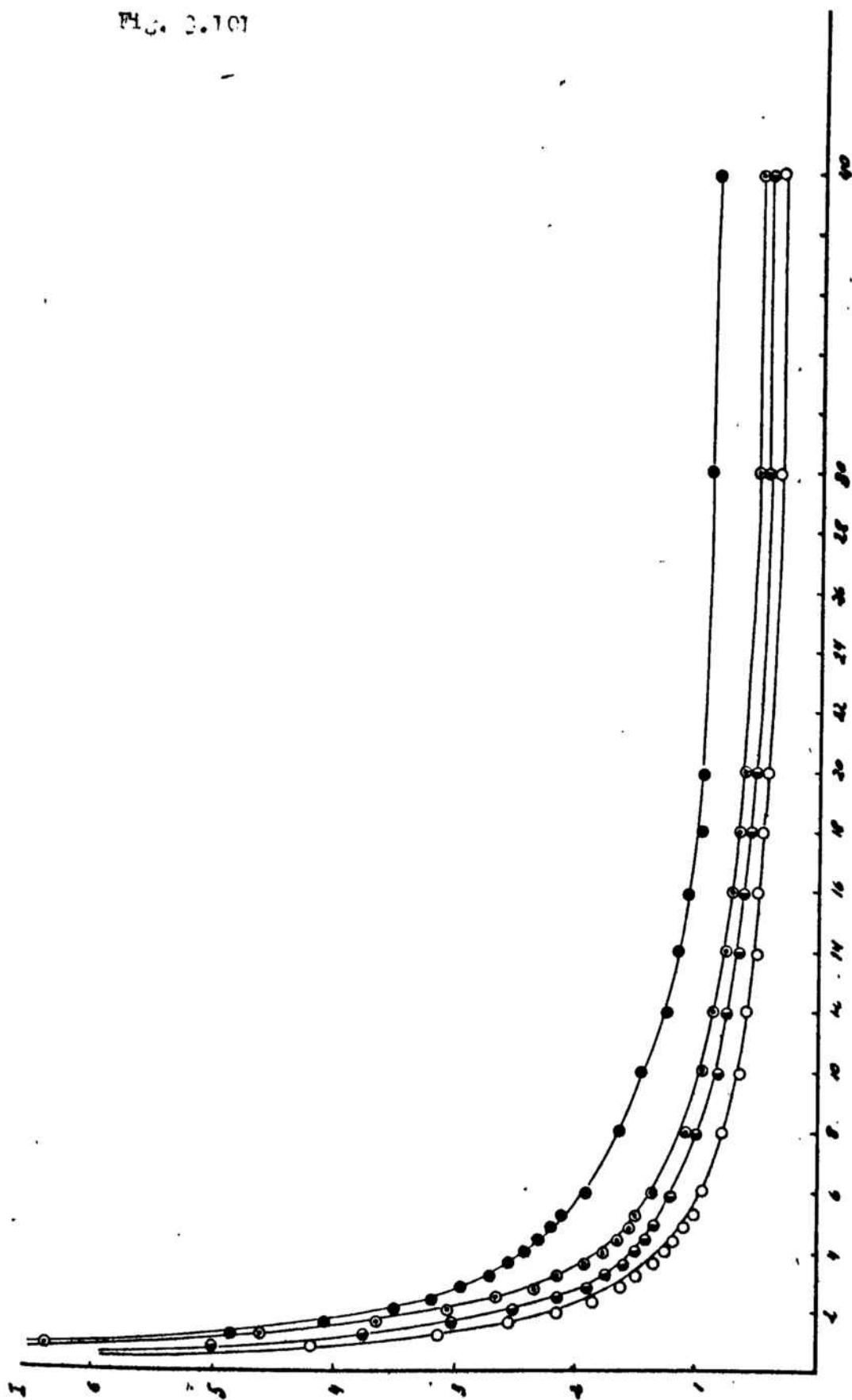


Fig. 1.102

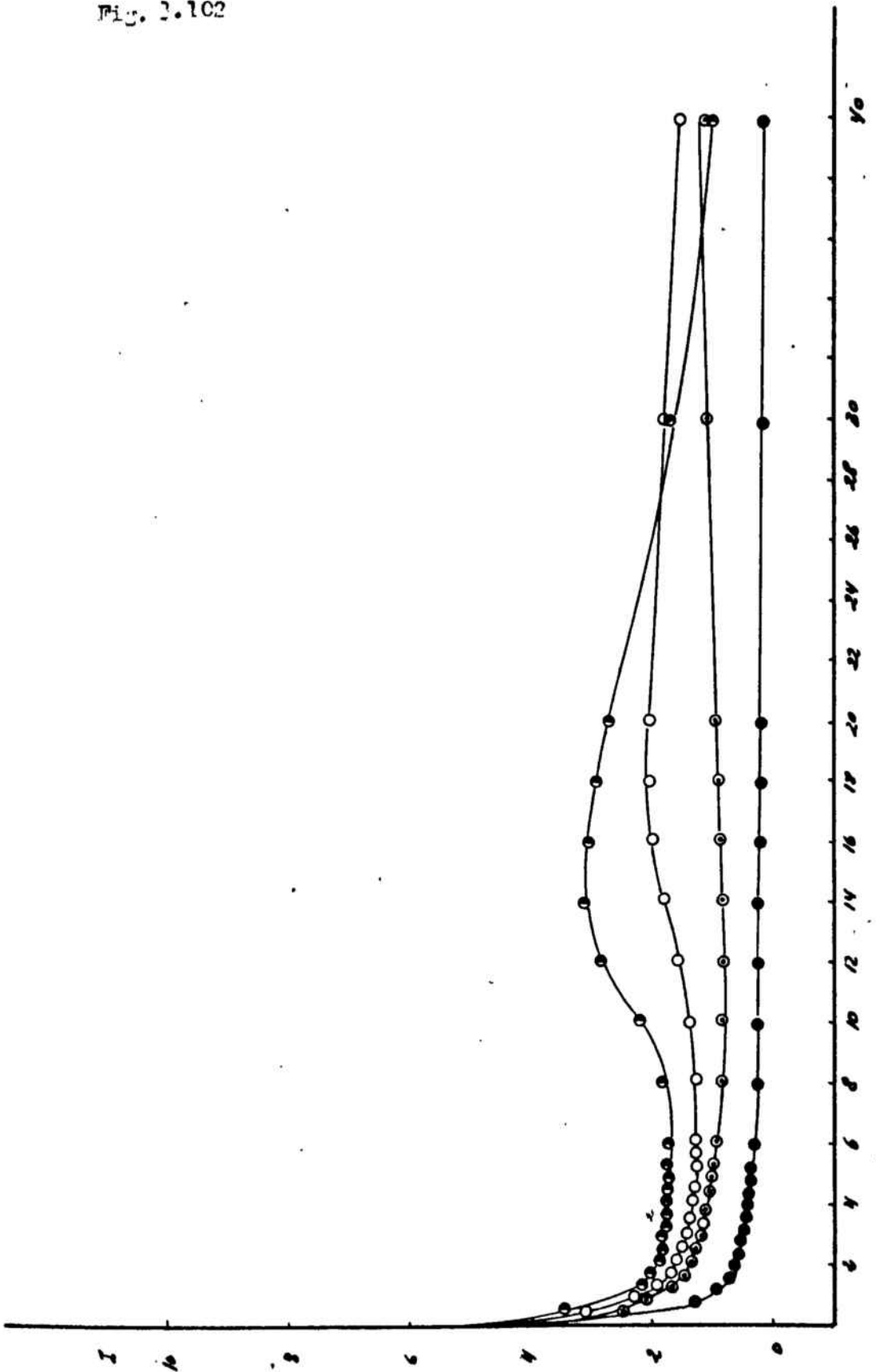


FIG. 3.103

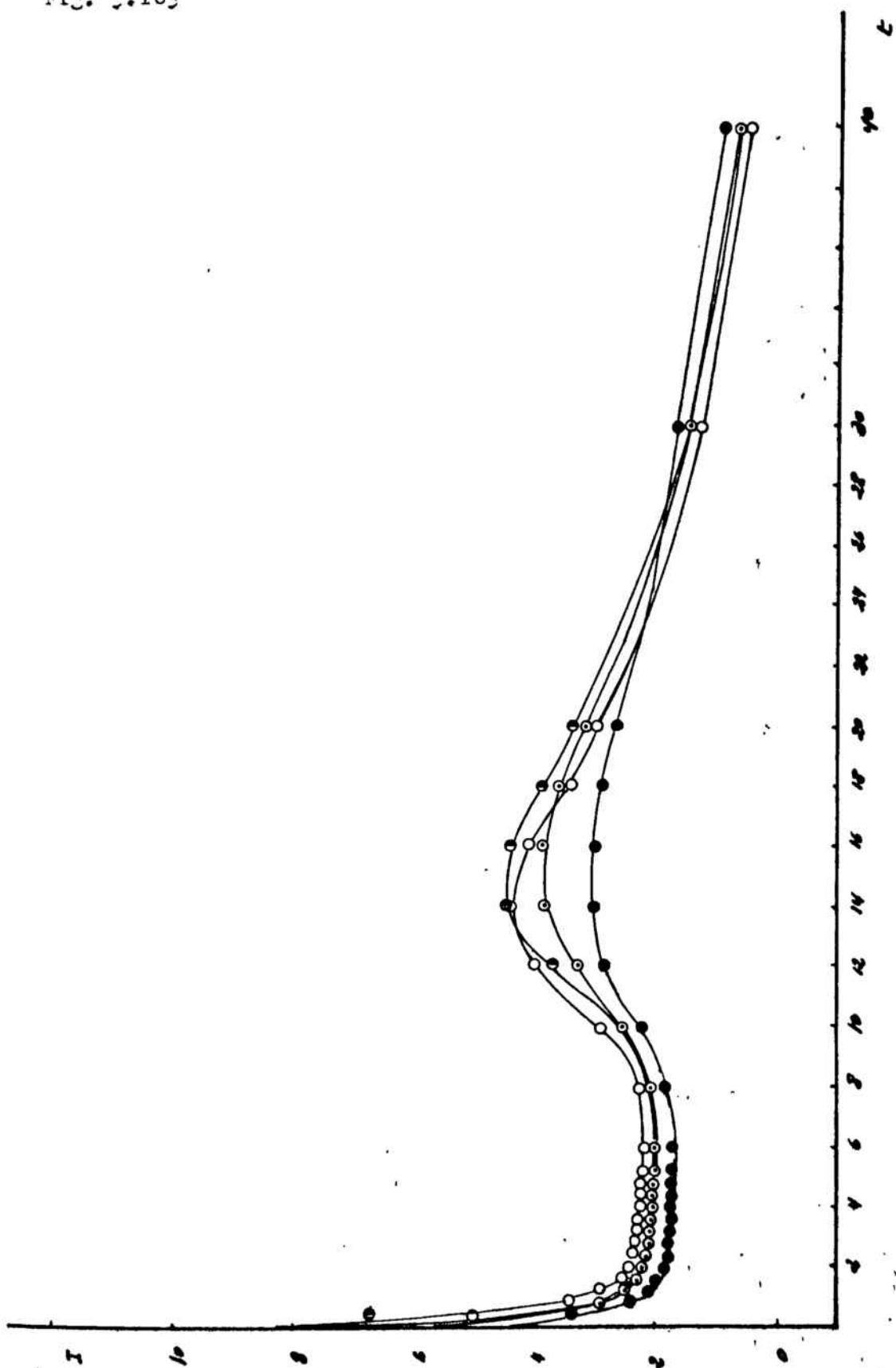


Fig. 3.104

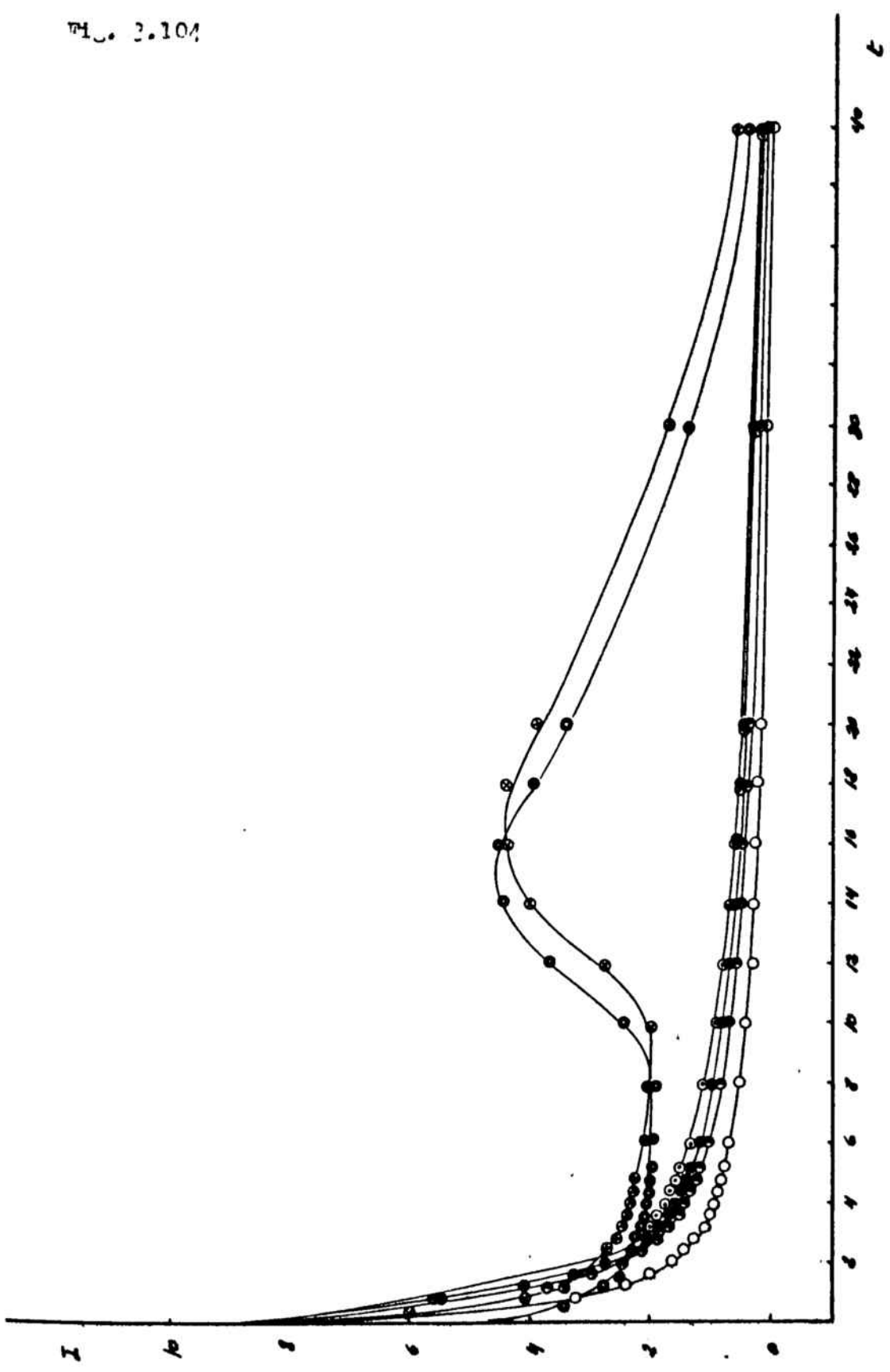
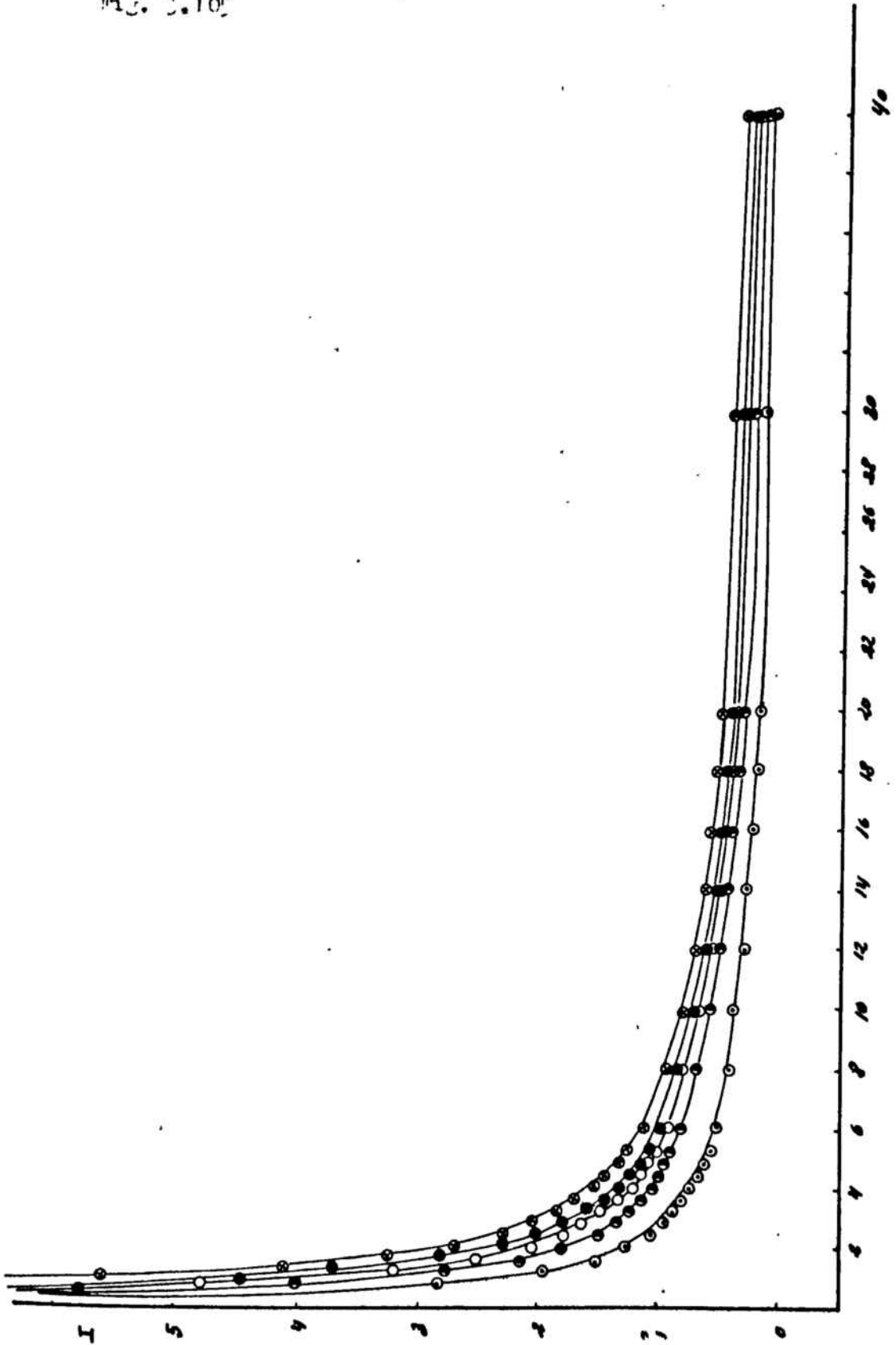


FIG. 3.105



PL. 0.106

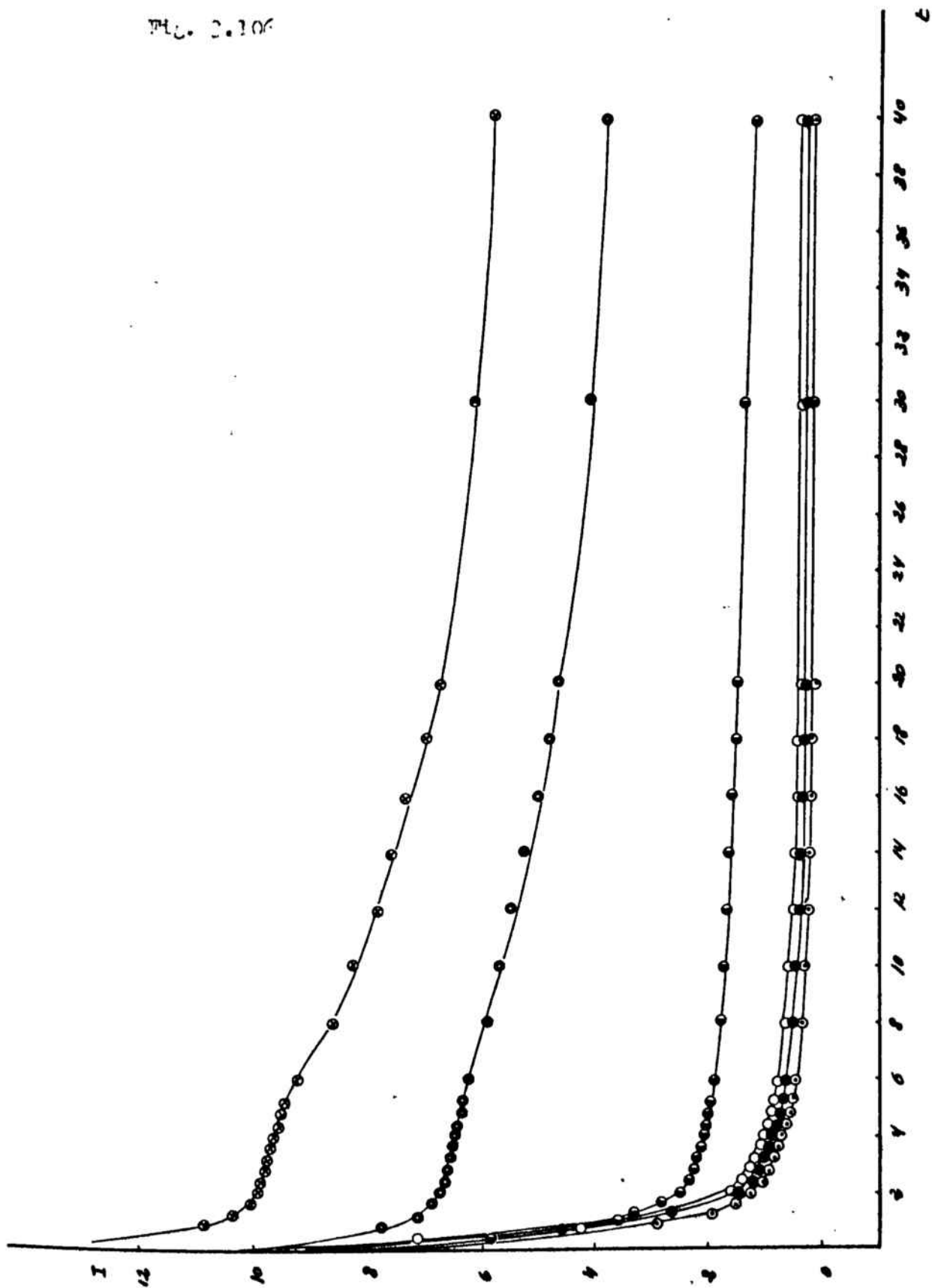


Tabla 3.124

 $E_a = -40 \text{ mV.}$

$t / \text{s.}$	$t^2 / \text{s.}^2$	$t^3 / \text{s.}^3$	$i-i' / \mu \text{A.}$
0,2	0,04	0,008	80
0,4	0,16	0,064	80
0,6	0,36	0,216	80
0,8	0,64	0,512	120
1,0	1,00	1,000	160
1,2	1,44	1,728	200
1,4	1,96	2,744	240
1,6	2,56	4,096	240
1,8	3,24	5,832	280
2,0	4,00	8,000	320
2,2	4,84	10,648	360
2,4	5,76	13,824	440
2,6	6,76	17,576	520
2,8	7,84	21,952	640
3,0	9,00	27,000	720
3,2	10,24	32,768	760
3,4	11,56	38,304	840
3,6	12,96	46,656	920
3,8	14,44	58,872	1080
4,0	16,00	64,000	1120
4,2	17,64	74,088	1280
4,4	19,36	85,184	1360
4,6	21,16	97,336	1440
4,8	23,04	110,592	1560
5,0	25,00	125,000	1680
5,2	27,04	140,608	1880

Tabla 3.125

 $E_a = -40 \text{ mV.}$

$t / \text{s.}$	$\ln t$	$i-i' / \text{mA}$	$\ln (i-i')$
5,4	1,6864	1,960	0,6729
5,6	1,7228	2,040	0,7129
5,8	1,7579	2,200	0,7885
6,0	1,7918	2,320	0,8416
6,2	1,8245	2,480	0,9083
6,4	1,8563	2,640	0,9708
6,6	1,8871	2,720	1,0006
6,8	1,9169	2,880	1,0578
7,0	1,9459	3,080	1,1249
7,2	1,9741	3,160	1,1506
7,4	2,0015	3,400	1,2238
7,6	2,0281	3,480	1,2470
7,8	2,0541	3,680	1,3029
8,0	2,0794	3,760	1,3244
8,2	2,1282	3,960	1,3244
8,4	2,1282	3,960	1,3762
8,6	2,1518	4,080	1,4061
8,8	2,1748	4,240	1,4446
9,0	2,1972	4,320	1,4632
9,2	2,2193	4,360	1,4725
9,4	2,2407	4,480	1,4996

Tabla 3.126

$$E_a = -40 \text{ mV.}$$

$t - t_m / \text{s.}$	$i - i' / \text{mA.}$	$\ln(i - i')$
-----------------------	-----------------------	---------------

0	5,800	1,7579
0,4	5,780	1,7544
0,8	5,740	1,7475
1,2	5,680	1,7370
1,6	5,600	1,7228
2,0	5,480	1,7011
2,4	5,360	1,6790
2,8	5,220	1,6525
3,2	5,080	1,6253
3,6	4,940	1,5974
4,0	4,760	1,5602
4,2	4,680	1,5333
4,4	4,600	1,5261
4,6	4,500	1,5041
4,8	4,400	1,4816
5,0	4,360	1,4725
5,2	4,240	1,4446
5,4	4,200	1,4351
5,6	4,100	1,4110
5,8	4,000	1,3863
6,0	3,900	1,3610
6,2	3,830	1,3429
6,4	3,740	1,3191
6,6	3,600	1,2809
6,8	3,540	1,2641

Tabla 3.127

 $E_a = -60 \text{ mV.}$

$t / \text{s.}$	$t^2 / \text{s.}^2$	$t^3 / \text{s.}^3$	$i-i' / \mu\text{A.}$
0,2	0,04	0,008	20
0,4	0,16	0,064	20
0,6	0,36	0,216	40
0,8	0,64	0,512	100
1,0	1,00	1,000	140
1,2	1,44	1,728	200
1,4	1,96	2,744	240
1,6	2,56	4,096	380
1,8	3,24	5,832	420
2,0	4,00	8,000	520
2,2	4,84	10,648	600
2,4	5,76	13,824	700
2,6	6,76	17,576	800
2,8	7,84	21,952	1000
3,0	9,00	27,000	1100
3,2	10,24	32,768	1240
3,4	11,56	39,304	1400
3,6	12,96	46,656	1600
3,8	14,44	54,872	1720
4,0	16,00	64,000	1980
4,2	17,64	74,088	2120
4,4	18,36	85,184	2320
4,6	21,16	97,336	2580
4,8	23,04	110,592	2800

Tabla 3.128

 $E_a = -60 \text{ mV.}$

$t / \text{s.}$	$\ln t$	$i-i' / \text{mA.}$	$\ln(i-i')$
5,0	1,6094	2,290	1,0716
5,2	1,6487	3,200	1,1632
5,4	1,6864	3,400	1,2238
5,6	1,7228	3,620	1,2865
5,8	1,7579	3,800	1,3550
6,0	1,7918	4,020	1,3913
6,2	1,8245	4,180	1,4303
6,4	1,8563	4,380	1,4770
6,6	1,8871	4,560	1,5173
6,8	1,9961	4,760	1,5603
7,0	1,9459	4,840	1,5769
7,2	1,9741	5,000	1,6095
7,4	2,0015	5,060	1,6214
7,6	2,0281	5,160	1,6410
7,8	2,0541	5,240	1,6563
8,0	2,0794	5,240	1,6563
8,2	2,1041	5,300	1,6677
8,4	2,1282	5,320	1,6715
8,6	2,1518	5,380	1,6828
8,8	2,1746	5,400	1,6864

Tabla 3.129

 $E_a = -60 \text{ mV.}$

$t - t_m / \text{s.}$	$i - i' / \text{mA.}$	$\ln(i - i')$
0	5,400	1,6864
0,2	5,360	1,6790
0,4	5,300	1,6677
0,6	5,300	1,6677
0,8	5,220	1,6525
1,0	5,200	1,6487
1,2	5,140	1,6471
1,4	5,080	1,6253
1,6	5,000	1,6095
1,8	4,940	1,5974
2,0	4,820	1,5728
2,2	4,780	1,5645
2,4	4,600	1,5261
2,6	4,560	1,5173
2,8	4,420	1,4862
3,0	4,380	1,4771
3,2	4,240	1,4446
3,4	4,180	1,4293
3,6	4,020	1,3913
3,8	3,940	1,3712
4,0	3,820	1,3402
4,2	3,740	1,3191
4,4	3,620	1,2865
4,6	3,560	1,2698
4,8	3,420	1,2297
5,0	3,360	1,2120

Tabla 3.140

 $E_a = -80 \text{ mV.}$

$t / \text{s.}$	$t^2 / \text{s.}^2$	$t^3 / \text{s.}^3$	$i-i' / \mu\text{A.}$
0,2	0,04	0,008	20
0,4	0,16	0,064	40
0,6	0,36	0,216	60
0,8	0,64	0,512	60
1,0	1,00	1,000	100
1,2	1,44	1,728	160
1,4	1,96	2,744	200
1,6	2,56	4,096	300
1,8	3,24	5,832	380
2,0	4,00	8,000	500
2,2	4,84	10,648	620
2,4	5,76	13,824	800
2,6	6,76	17,576	980
2,8	7,84	21,952	1240
3,0	9,00	27,000	1420
3,2	10,24	32,768	1620
3,4	11,56	39,304	1840
3,6	12,96	46,656	2140
3,8	14,44	54,872	2400
4,0	16,00	64,000	2600
4,2	17,64	74,088	2820
4,4	19,36	85,184	3020
4,6	21,16	97,336	3300
4,8	23,04	110,592	3700
5,0	25,00	125,000	3900

Tabla 3.141

 $E_a = -80 \text{ mV.}$

$t / \text{s.}$	$\ln t$	$i-i' / \text{mA.}$	$\ln(i-i')$
4,8	1,5866	3,700	1,3083
5,0	1,6094	3,900	1,3610
5,2	1,6487	4,120	1,4159
5,4	1,6864	4,300	1,4586
5,6	1,7228	4,480	1,4996
5,8	1,7579	4,600	1,5261
6,0	1,7918	4,800	1,5686
6,2	1,8245	4,920	1,5933
6,4	1,8563	5,040	1,6174
6,6	1,8871	5,160	1,6410
6,8	1,9169	5,520	1,6525
7,0	1,9459	5,220	1,6525
7,2	1,9741	5,300	1,6677
7,4	2,0015	5,340	1,6752
7,6	2,0281	5,380	1,6827
7,8	2,0541	5,400	1,6864
8,0	2,0794	5,380	1,6827

Tabla 3.14?

 $E_a = -80 \text{ mV.}$

$t - t_m / \text{s.}$	$i - i' / \text{mA.}$	$\ln (i - i')$
0	5,400	1,6864
1,4	5,100	1,6293
1,8	4,900	1,5893
3,2	4,760	1,5603
3,6	4,500	1,5041
4,0	4,220	1,4399
4,4	3,100	1,3403
4,8	3,820	1,3403
5,2	3,620	1,2865
5,6	3,380	1,2179
6,0	3,180	1,1569
6,4	2,980	1,0919
6,8	2,700	0,9933
7,2	2,480	0,9083
7,6	2,300	0,8329
8,0	2,100	0,7420
8,4	1,900	0,6419
8,8	1,660	0,5068
9,2	1,480	0,3921
9,6	1,380	0,3221
10,0	1,200	0,1823
10,4	1,000	0,0000
10,8	0,800	-0,2231
11,2	0,620	-0,4780
11,6	0,540	-0,6162

Tabla 3.143

 $E_a = -100 \text{ mV.}$

$t / \text{s.}$	$t^2 / \text{s.}^2$	$t^3 / \text{s.}^3$	$i-i' / \mu\text{A.}$
0,2	0,04	0,008	20
0,4	0,16	0,064	60
0,6	0,36	0,216	80
0,8	0,64	0,512	100
1,0	1,00	1,000	120
1,2	1,44	1,728	200
1,4	1,96	2,744	300
1,6	2,56	4,096	340
1,8	3,24	5,832	460
2,0	4,00	8,000	600
2,2	4,84	10,648	720
2,4	5,76	13,824	920
2,6	6,76	17,576	1110
2,8	7,84	21,952	1300
3,0	9,00	27,000	1540
3,2	10,24	32,768	1840
3,4	11,56	39,304	2100
3,6	12,96	45,656	2320
3,8	14,44	54,872	2660
4,0	16,00	64,000	2900
4,2	17,64	74,088	3140
4,4	19,36	85,184	3500
4,6	21,16	97,336	3720
4,8	23,04	110,592	3920

Tabla 3.144

$$E_a = -100 \text{ mV.}$$

$t / \text{s.}$	$\ln t$	$i-i' / \text{mA.}$	$\ln(i-i')$
4,4	1,4815	3,500	1,2528
4,6	1,5261	3,720	1,3137
4,8	1,5686	3,920	1,3661
5,0	1,6094	4,120	1,4159
5,2	1,6486	4,320	1,4633
5,4	1,6864	4,500	1,5041
5,6	1,7228	4,680	1,5433
5,8	1,7579	4,800	1,5686
6,0	1,7917	4,900	1,5983
6,2	1,8245	5,000	1,6095
6,4	1,8563	5,100	1,6293
6,6	1,8871	5,140	1,6371
6,8	1,9169	5,200	1,6487
7,0	1,9459	5,200	1,6487
7,2	1,9741	5,200	1,6487
7,4	2,0015	5,140	1,6371

Tabla 2.145

$$E_a = -100 \text{ mV.}$$

$t - t_m / \text{s.}$	$i - i' / \text{mA.}$	$\ln(i - i')$
0	5,200	1,6487
0,4	5,200	1,6487
0,8	5,100	1,6293
1,2	4,940	1,5974
1,4	4,900	1,5893
1,8	4,720	1,5518
2,2	4,540	1,5129
2,6	4,380	1,4771
3,0	4,200	1,4261
3,4	3,960	1,3763
3,8	3,800	1,3350
4,2	3,520	1,2504
4,6	3,300	1,1939
5,0	3,100	1,1314
5,4	2,900	1,0647
5,8	2,700	0,9933
6,2	2,480	0,9083
6,6	2,300	0,8329
7,0	2,100	0,7420
7,4	1,900	0,6419
7,8	1,740	0,5539
8,2	1,520	0,4187
8,6	1,400	0,3365
9,0	1,200	0,1823
9,4	1,060	0,0583

Tabla 3.146

$$E_a = -120 \text{ mV.}$$

$t / \text{s.}$	$t^2 / \text{s.}^2$	$t^3 / \text{s.}^3$	$i-i' / \mu\text{A.}$
0,2	0,04	0,008	40
0,4	0,16	0,064	100
0,6	0,36	0,216	140
0,8	0,64	0,512	180
1,0	1,00	1,000	220
1,2	1,44	1,728	300
1,4	1,96	2,744	400
1,6	2,56	4,096	500
1,8	3,24	5,832	600
2,0	4,00	8,000	800
2,2	4,84	10,648	1000
2,4	5,76	13,824	1200
2,6	6,76	17,576	1400
2,8	7,84	21,953	1620
3,0	9,00	27,000	1840
3,2	10,24	32,768	2160
3,4	11,56	39,304	2360
3,6	12,96	46,656	2600
3,8	14,44	54,872	2820
4,0	16,00	64,000	3040
4,2	17,64	74,088	3300
4,4	19,36	85,184	3500
4,6	21,16	97,336	3640

Tabla 3.147

$$E_a = -120 \text{ mV.}$$

$t / \text{s.}$	$\ln t$	$\ln (i-i')$
4,0	1,3862	1,1056
4,2	1,4351	1,1939
4,4	1,4816	1,2528
4,6	1,5261	1,2920
4,8	1,5686	1,3507
5,0	1,6094	1,4061
5,2	1,6487	1,4303
5,4	1,6864	1,4586
5,6	1,7228	1,4816
5,8	1,7579	1,4952
6,0	1,7918	1,5189
6,2	1,8245	1,5217
6,4	1,8563	1,5261
6,6	1,8771	1,5261
6,8	1,9169	1,5217

Tabla 3.14⁹ $E_a = -120 \text{ mV.}$

$t-t_m / \text{s.}$	$i-i' / \text{mA}$	$\ln(i-i')$
0,0	4,600	1,5261
0,4	4,560	1,5173
0,8	4,500	1,5041
1,0	4,380	1,4771
1,2	4,300	1,4586
1,4	4,220	1,4399
1,6	4,160	1,4256
1,8	4,060	1,4012
2,0	3,960	1,3763
2,2	3,900	1,3610
2,4	3,780	1,3297
2,6	3,660	1,2975
2,8	3,580	1,2754
3,0	3,480	1,2470
3,2	3,380	1,2179
3,4	3,260	1,1817
3,6	3,160	1,1506
3,8	3,040	1,1119
4,0	2,930	1,0716
4,2	2,800	1,0296
4,4	2,720	1,0006
4,6	2,630	0,9670
4,8	2,540	0,9322
5,0	2,440	0,8920
5,2	2,360	0,8587
5,6	2,100	0,7520
6,0	1,900	0,6419

Tabla 3.147

$$E_a = -140 \text{ mV.}$$

$t / \text{s.}$	$t^2 / \text{s.}^2$	$t^3 / \text{s.}^3$	$i-i' / \mu\text{A.}$
0,2	0,04	0,008	20
0,4	0,16	0,064	40
0,6	0,36	0,216	60
0,8	0,64	0,512	100
1,0	1,00	1,000	200
1,2	1,44	1,728	240
1,4	1,96	2,744	320
1,6	2,56	4,096	420
1,8	3,24	5,832	560
2,0	4,00	8,000	720
2,2	4,84	10,648	880
2,4	5,76	13,824	1040
2,6	6,76	17,576	1300
2,8	7,84	21,952	1460
3,0	9,00	27,000	1600
3,2	10,24	32,768	1800
3,4	11,56	39,304	1920
3,6	12,96	46,656	2100
3,8	14,44	54,872	2320
4,0	16,00	64,000	2540
4,2	17,64	74,088	2700
4,4	19,36	85,184	2900
4,6	21,16	97,336	3020

Tabla 3.150

$E_a = -140 \text{ mV.}$

$t / \text{s.}$	$\ln t$	$\ln (i-i')$
3,2	1,1632	0,5878
3,4	1,2238	0,6523
3,6	1,2809	0,7420
3,8	1,3350	0,8416
4,0	1,3863	0,9322
4,2	1,4351	0,9933
4,4	1,4816	1,0647
4,6	1,5261	1,1053
4,8	1,5686	1,1632
5,0	1,6094	1,1939
5,2	1,6486	1,2238
5,4	1,6864	1,2585
5,6	1,7288	1,2809
5,8	1,7579	1,3084
6,0	1,7918	1,3244
6,2	1,8245	1,3455
6,4	1,8563	1,3507
6,6	1,8871	1,3610
6,8	1,9169	1,3661
7,0	1,9459	1,3763
7,2	1,9741	1,3661

Tabla 3.151

 $E_a = -140 \text{ mV.}$

$t - t_m / \text{s.}$	$i - i' / \text{mA.}$	$\ln(i - i')$
0,0	3,920	1,3662
0,4	3,900	1,3610
0,8	3,860	1,3507
1,2	3,820	1,3403
1,6	3,780	1,3297
2,0	3,680	1,3029
2,2	3,600	1,2809
2,4	3,520	1,2585
2,6	3,440	1,2355
2,8	3,400	1,2238
3,0	3,300	1,1939
3,2	3,200	1,1632
3,4	3,080	1,1249
3,6	3,000	1,0986
3,8	2,920	1,0716
4,0	2,840	1,0439
4,2	2,780	1,0225
4,4	2,640	0,9708
4,6	2,600	0,9555
4,8	2,460	0,9002
5,0	2,360	0,8587
5,2	2,260	0,8154
5,4	2,200	0,7885
5,6	2,100	0,7420
5,8	2,000	0,6932

Tabla 3.152

 $E_a = -160 \text{ mV.}$

$t / \text{s.}$	$t^2 / \text{s.}^2$	$t^3 / \text{s.}^3$	$i-i' / \mu\text{A}$
0,2	0,04	0,008	40
0,4	0,16	0,064	60
0,6	0,36	0,216	100
0,8	0,64	0,512	140
1,0	1,00	1,000	160
1,2	1,44	1,728	200
1,4	1,96	2,744	240
1,6	2,56	4,096	320
1,8	3,24	5,832	400
2,0	4,00	8,000	460
2,2	4,84	10,648	580
2,4	5,76	13,874	640
2,6	6,76	17,576	740
2,8	7,84	21,952	860
3,0	9,00	27,000	1000
3,2	10,24	32,768	1120
3,4	11,56	39,304	1240
3,6	12,96	46,656	1400
3,8	14,44	54,972	1540
4,0	16,00	64,000	1640
4,2	17,64	74,088	1700
4,4	19,36	85,184	1800
4,8	23,04	110,592	2000
5,0	25,00	125,000	2100

Tabla 2.153

$$E_a = -160 \text{ mV.}$$

$t / \text{s.}$	$\ln t$	$i-i' / \text{mA.}$	$\ln(i-i')$
4,0	1,3863	1,640	0,4947
4,2	1,4351	1,700	0,5306
4,4	1,4816	1,800	0,5877
4,6	1,5261	1,900	0,6419
4,8	1,5686	2,000	0,6932
5,0	1,6094	2,100	0,7420
5,2	1,6487	2,200	0,7885
5,4	1,6864	2,220	0,7975
5,6	1,7228	2,280	0,8242
5,8	1,7579	2,360	0,8587
6,0	1,7918	2,400	0,8755
6,2	1,8245	2,420	0,8838
6,4	1,8563	2,460	0,9002
6,6	1,8871	2,500	0,9163
6,8	1,9169	2,560	0,9400
7,0	1,9459	2,600	0,9555
7,2	1,9741	2,600	0,9555

Tabla 3.154

$$E_a = -160 \text{ mV.}$$

$t - t_m / \text{s.}$	$i - i^* / \text{mA.}$	$\ln(i - i^*)$
-----------------------	------------------------	----------------

0,0	2,600	0,9555
0,4	2,580	0,9478
0,8	2,560	0,9400
1,0	2,540	0,9322
1,2	2,520	0,9243
1,4	2,480	0,9083
1,6	2,440	0,8920
2,0	2,400	0,8755
2,4	2,360	0,8587
2,6	2,300	0,8389
2,8	2,300	0,8389
3,0	2,240	0,8065
3,2	2,220	0,7975
3,4	2,200	0,7885
3,6	2,180	0,7803
3,8	2,120	0,7515
4,0	2,080	0,7324
4,2	2,040	0,7046
4,4	2,000	0,6932
4,6	1,960	0,6730
4,8	1,920	0,6524
5,0	1,880	0,6313
5,2	1,840	0,6098
5,4	1,800	0,5878
5,6	1,760	0,5653

Tabla 2.155

$$E_a = -180 \text{ mV.}$$

$t / \text{s.}$	$t^2 / \text{s.}^2$	$t^3 / \text{s.}^3$	$i-i^* / \mu\text{A.}$
0,4	0,16	0,064	10
0,8	0,64	0,512	20
1,2	1,44	1,728	40
1,6	2,56	4,096	50
2,0	4,00	8,000	80
2,4	5,76	13,824	120
2,8	7,84	21,952	144
3,2	10,24	32,768	180
3,6	12,96	46,656	244
4,0	16,00	64,000	312
4,4	19,36	85,184	380
4,8	23,04	110,592	468
5,2	27,04	140,608	552
5,6	31,40	175,616	640
6,0	36,00	216,000	720
6,4	40,96	262,144	800
6,8	46,24	314,432	900
7,2	51,84	373,250	1000
7,6	57,76	439,000	1080
8,0	64,00	512,000	1160
8,4	70,57	592,704	1224
8,8	77,44	681,472	1280

Tabla 3.156

 $E_a = -180 \text{ mV.}$

$t / \text{s.}$	$\ln t$	$i - i' / \text{mA.}$	$\ln(i - i')$
7,2	1,9741	1,000	0,0000
7,6	2,0281	1,080	0,0770
8,0	2,0594	1,160	0,1484
8,4	2,1282	1,224	0,2021
8,8	2,1748	1,280	0,2469
9,2	2,2192	1,320	0,2777
9,6	2,2618	1,354	0,3104
10,0	2,3026	1,408	0,3386
10,4	2,3019	1,440	0,3647
10,8	2,3795	1,480	0,3921
11,2	2,4159	1,513	0,4161
11,6	2,4510	1,528	0,4240
12,0	2,4849	1,556	0,4421
12,4	2,5127	1,564	0,4473
12,8	2,5494	1,564	0,4446
13,2	2,5802	1,556	0,4421

Tabla 3.157

$E_a = -180 \text{ mV.}$

$t - t_m / \text{s.}$	$i - i' / \text{mA.}$	$\ln (i - i')$
0	1,560	0,4447
2	1,488	0,3974
2,4	1,480	0,3920
2,8	1,460	0,3785
3,2	1,424	0,3535
3,6	1,404	0,3993
4,0	1,372	0,3163
4,4	1,340	0,2926
4,8	1,320	0,2776
5,2	1,280	0,2469
5,6	1,252	0,2248
6,0	1,224	0,2021
6,4	1,196	0,1790
6,8	1,160	0,1484
7,2	1,116	0,1098
7,6	1,080	0,0773
8,0	1,048	0,0469
8,4	1,020	0,0198
8,8	0,980	0,0202
9,2	0,952	-0,0877
9,6	0,916	-0,0877
10,0	0,876	-0,1324
10,4	0,840	-0,1743
10,8	0,800	-0,2231
11,2	0,764	-0,2692
11,6	0,724	-0,3229

Tabla 3.158

 $E_a = -200 \text{ mV.}$

$t / \text{s.}$	$t^2 / \text{s.}^2$	$t^3 / \text{s.}^3$	$i-i' / \mu\text{A.}$
0,2	0,04	0,008	2
0,4	0,16	0,064	4
0,6	0,36	0,216	8
0,8	0,64	0,512	12
1,0	1,00	1,000	16
1,2	1,44	1,728	22
1,4	1,96	2,744	28
1,6	2,56	4,096	32
1,8	3,24	5,832	36
2,0	4,00	8,000	40
2,2	4,84	10,648	48
2,4	5,76	13,824	56
2,8	7,84	21,952	72
2,6	6,76	17,576	64
3,0	9,00	27,000	76
3,2	10,24	32,768	80
3,4	11,56	39,304	92
3,6	12,96	46,656	100
3,8	14,44	54,872	112
4,0	16,00	64,000	116
4,2	17,64	74,088	120
4,4	19,36	85,184	140
4,6	21,16	97,336	148
4,8	23,04	110,592	156
5,0	25,00	125,000	160

Tabla 3.159

 $E_a = -200 \text{ mV.}$

$t / \text{s.}$	$\ln t$	$i - i' / \mu\text{A.}$	$\ln(i-i')$
4,4	1,4816	140	-1,9661
4,6	1,5261	148	-1,9105
4,8	1,5886	156	-1,8579
5,0	1,6094	160	-1,8326
5,2	1,6487	170	-1,7603
5,4	1,6864	176	-1,7373
5,6	1,7228	196	-1,6296
5,8	1,7579	200	-1,6094
6,0	1,7918	212	-1,5512
6,4	1,8563	230	-1,4610
6,8	1,9169	244	-1,4106
7,2	1,9741	272	-1,3020
7,6	2,0281	284	-1,2588
8,0	2,0794	312	-1,1648
8,4	2,1282	320	-1,1394
8,8	2,1748	340	-1,0788
9,2	2,2192	360	-1,0217
9,6	2,2618	376	-0,9782
10,0	2,3026	392	-0,9365
10,4	2,3418	400	-0,9163
10,8	2,3795	420	-0,8675
11,2	2,4159	436	-0,8301
11,6	2,4510	444	-0,8112
12,0	2,4849	468	-0,7393

Tabla 3.160

 $E_a = -200 \text{ mV.}$

$t - t_m / \text{s.}$	$i - i' / \mu\text{A.}$	$\ln(i - i')$
0,0	620	-0,4780
2,0	610	-0,4943
4,0	605	-0,5025
6,0	595	-0,5192
6,4	592	-0,5242
6,8	592	-0,5242
7,2	588	-0,5310
8,0	580	-0,5447
8,4	576	-0,5516
8,8	572	-0,5586
9,2	568	-0,5656
9,6	564	-0,5727
10,0	560	-0,5798
10,4	556	-0,5870
11,2	552	-0,5942
11,6	548	-0,6015
12,0	540	-0,6162
12,4	532	-0,6311
12,8	524	-0,6463
13,2	520	-0,6539
13,6	512	-0,6694
14,0	508	-0,6772
14,4	500	-0,6931
14,8	488	-0,7174
15,6	484	-0,7256

Tabla 3.161

 $E_a = -220 \text{ mV.}$

$t / \text{s.}$	$t^2 / \text{s.}^2$	$t^3 / \text{s.}^3$	$i - i' / \mu\text{A}$
0,4	0,16	0,064	20
0,8	0,64	0,512	20
1,2	1,44	1,728	30
1,6	2,56	4,096	40
2,0	4,00	8,000	50
2,4	5,76	13,824	72
2,8	7,84	21,952	88
3,2	10,24	32,768	104
3,6	12,96	45,656	140
4,0	14,40	64,000	164
4,4	19,36	85,184	192
4,8	23,04	110,592	224
5,2	27,04	140,608	248
5,6	31,40	175,616	284
6,0	36,00	216,000	324
6,4	40,96	262,144	364
6,8	46,24	314,432	404
7,2	51,84	373,250	444
7,6	57,76	439,000	484

Tabla 3.162

$E_a = -220 \text{ mV.}$

$t / \text{s.}$	$\ln t$	$i - i' / \text{mA.}$	$\ln(i-i')$
7,6	2,0281	0,484	-0,7257
8,0	2,0794	0,528	-0,6386
8,4	2,1282	0,564	-0,5727
8,8	2,1748	0,604	-0,5042
9,2	2,2192	0,648	-0,4338
9,6	2,2618	0,700	-0,3567
10,0	2,3026	0,744	-0,2957
10,4	2,3418	0,780	-0,2484
10,8	2,3795	0,840	-0,1743
11,2	2,4159	0,860	-0,1503
11,6	2,4510	0,904	-0,1109
12,0	2,4849	0,928	-0,0751
12,4	2,5177	0,960	-0,0408
12,8	2,5494	0,996	-0,0040
13,2	2,5802	1,008	0,0080
13,6	2,6101	1,040	0,0392
14,0	2,6391	1,076	0,0733
14,4	2,6672	1,080	0,0771

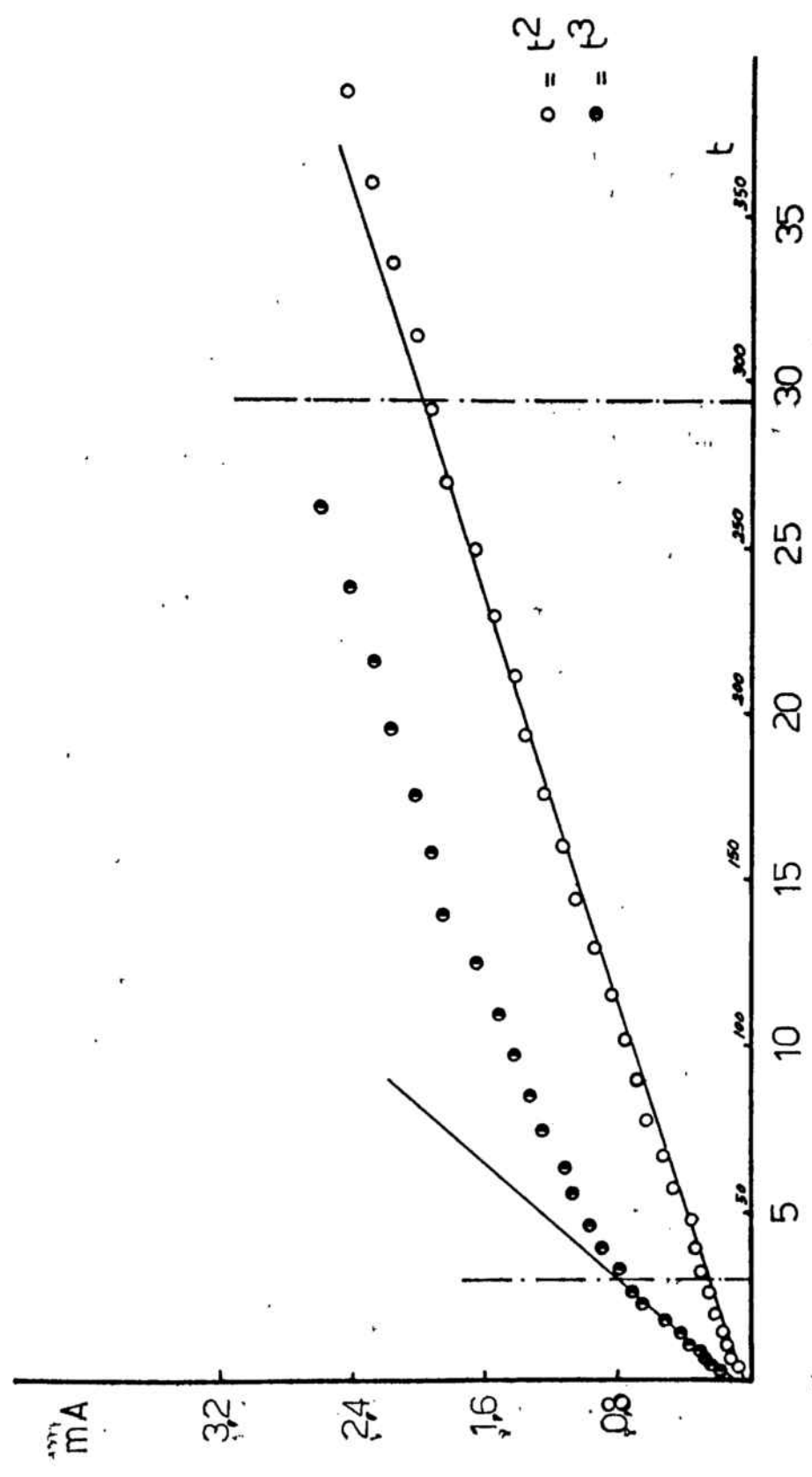
Tabla 3.163

$$E_a = -220 \text{ mV.}$$

$t - t_m / \text{s.}$ $i - i' / \text{mA}$ $\ln(i - i')$

0	1,220	0,1989
2	1,200	0,1823
4	1,170	0,1599
4,4	1,170	0,1599
4,8	1,160	0,1484
5,2	1,150	0,1398
5,6	1,130	0,1222
6,0	1,120	0,1133
6,4	1,120	0,1133
6,8	1,110	0,1044
7,2	1,100	0,0953
7,6	1,080	0,0583
8,0	1,080	0,0583
8,2	1,060	0,0470
8,6	1,040	0,0392
9,2	1,040	0,0392
9,6	1,020	0,1979
10,0	1,010	0,0090
10,4	1,000	0,0000
10,8	0,990	0,0100
11,2	0,970	0,0340
11,6	0,960	0,0408
12,0	0,950	0,0513
14,0	0,880	0,1279
16,0	0,820	0,1984

PL. 2.107 R. -40 -V



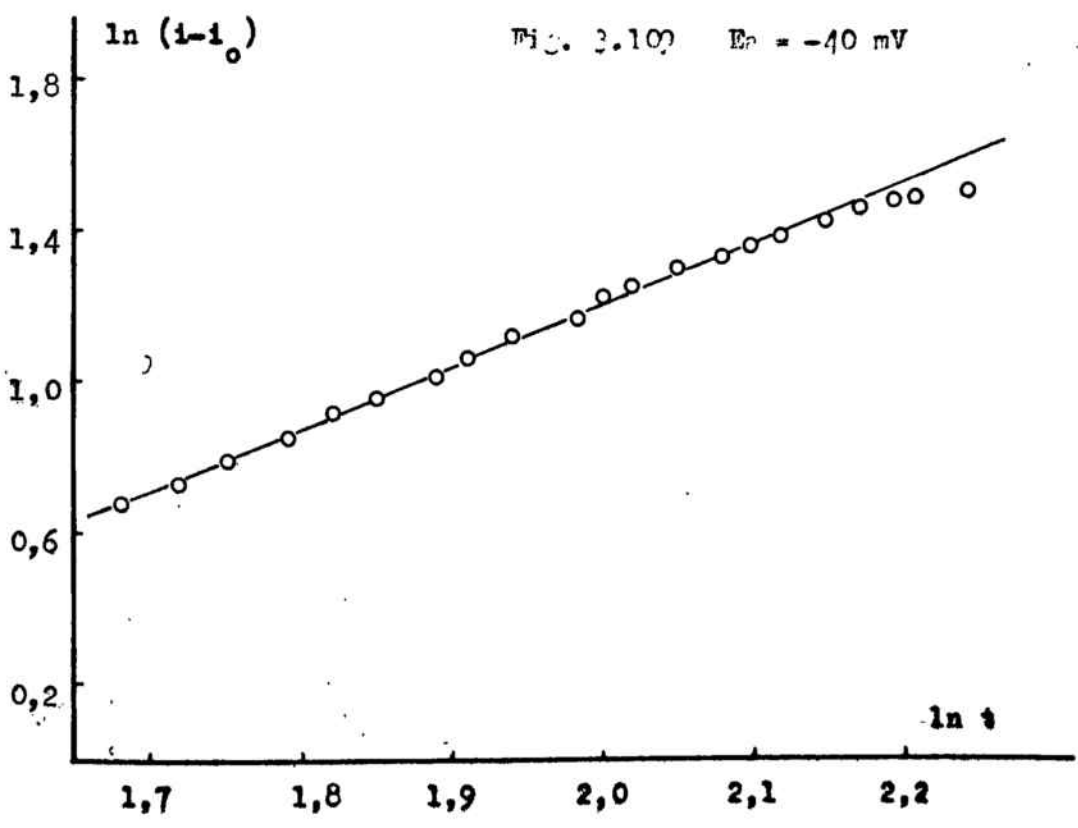
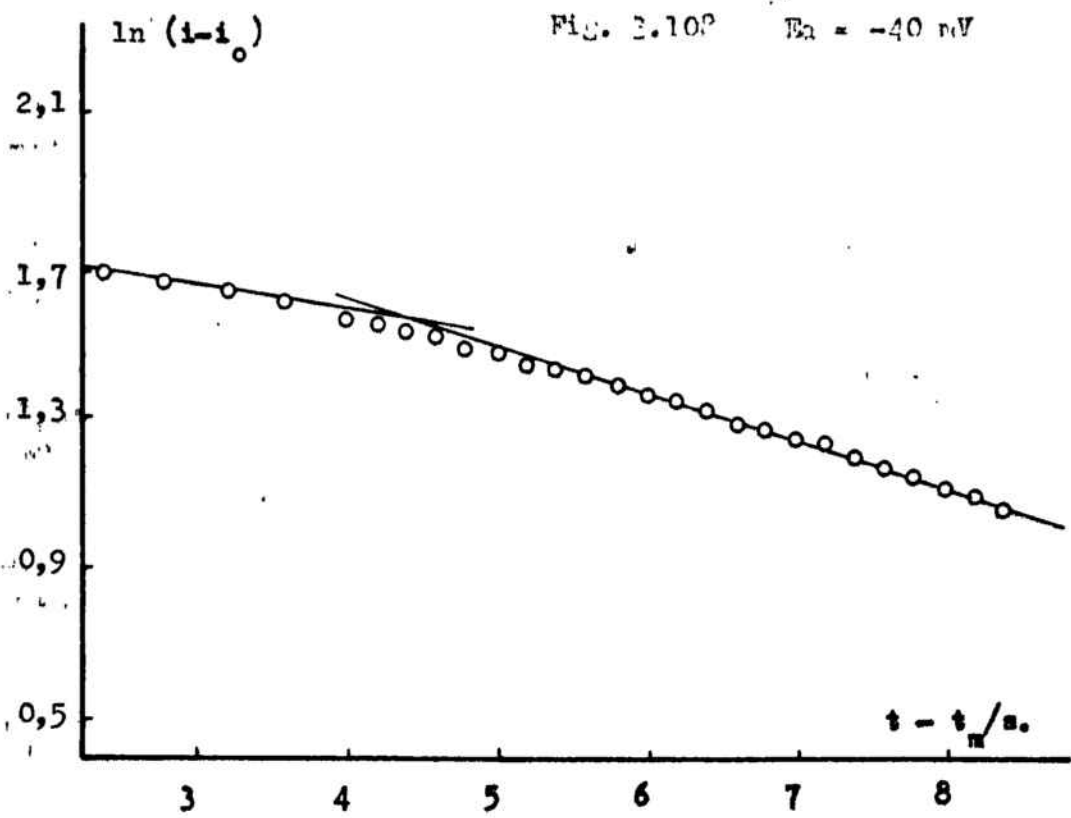


Fig. 2.110 $E_3 = 60 \text{ mV}$

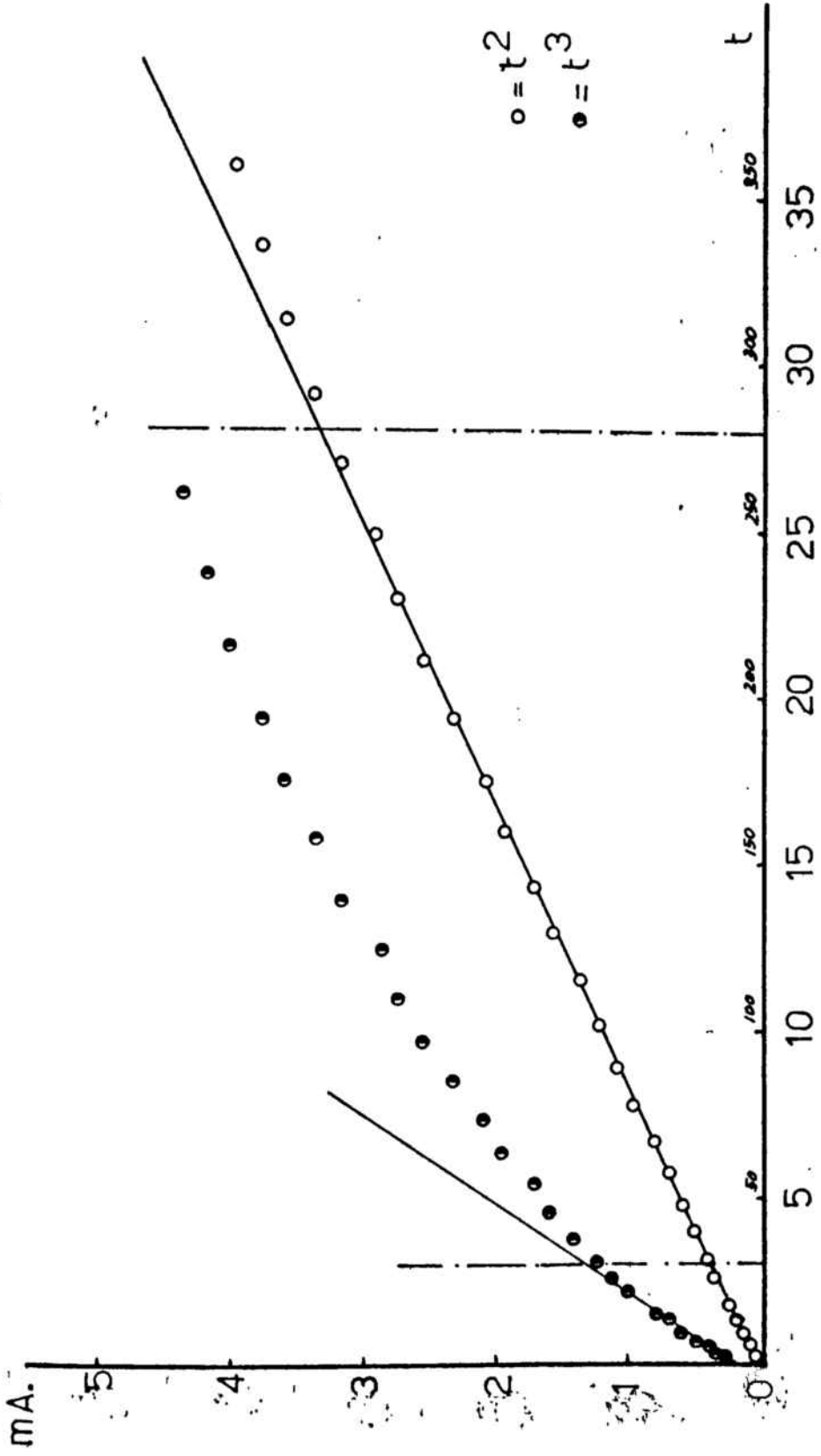


Fig. 2.111 $E_0 = -60$ mV

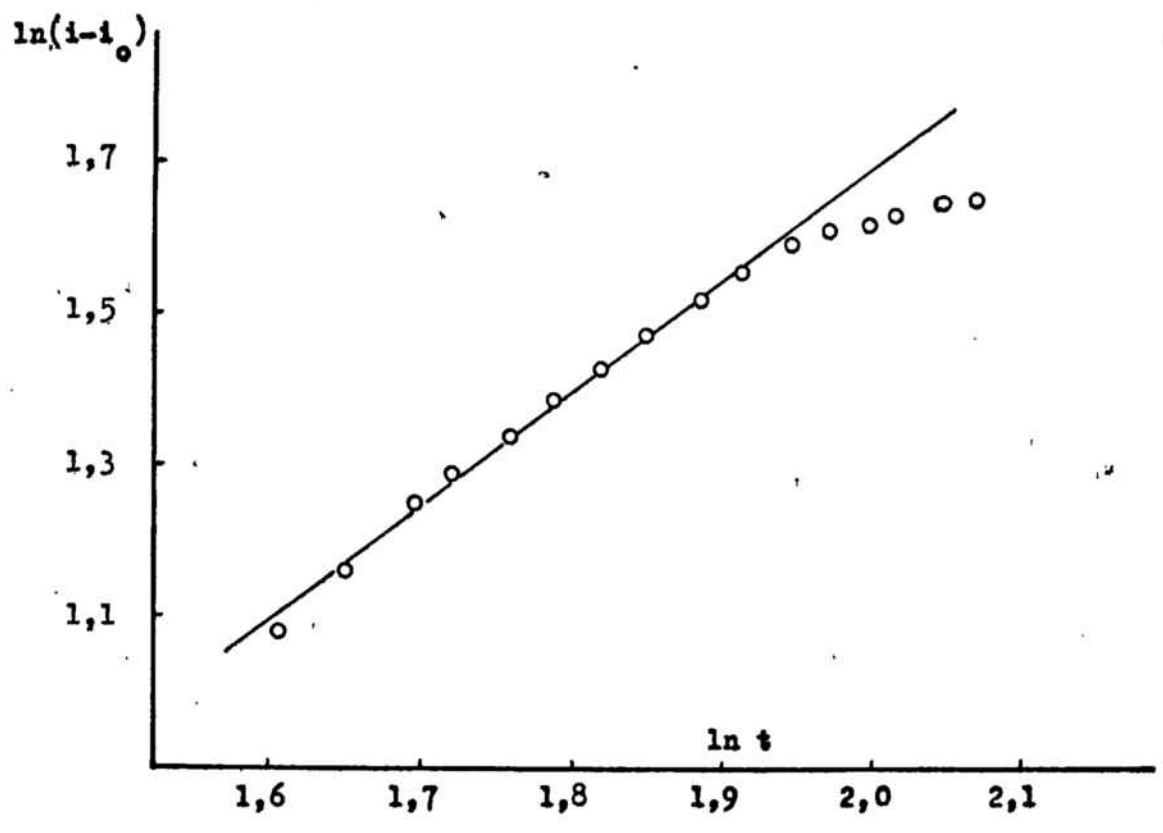


Fig. 2.112 $E_0 = -60$ mV

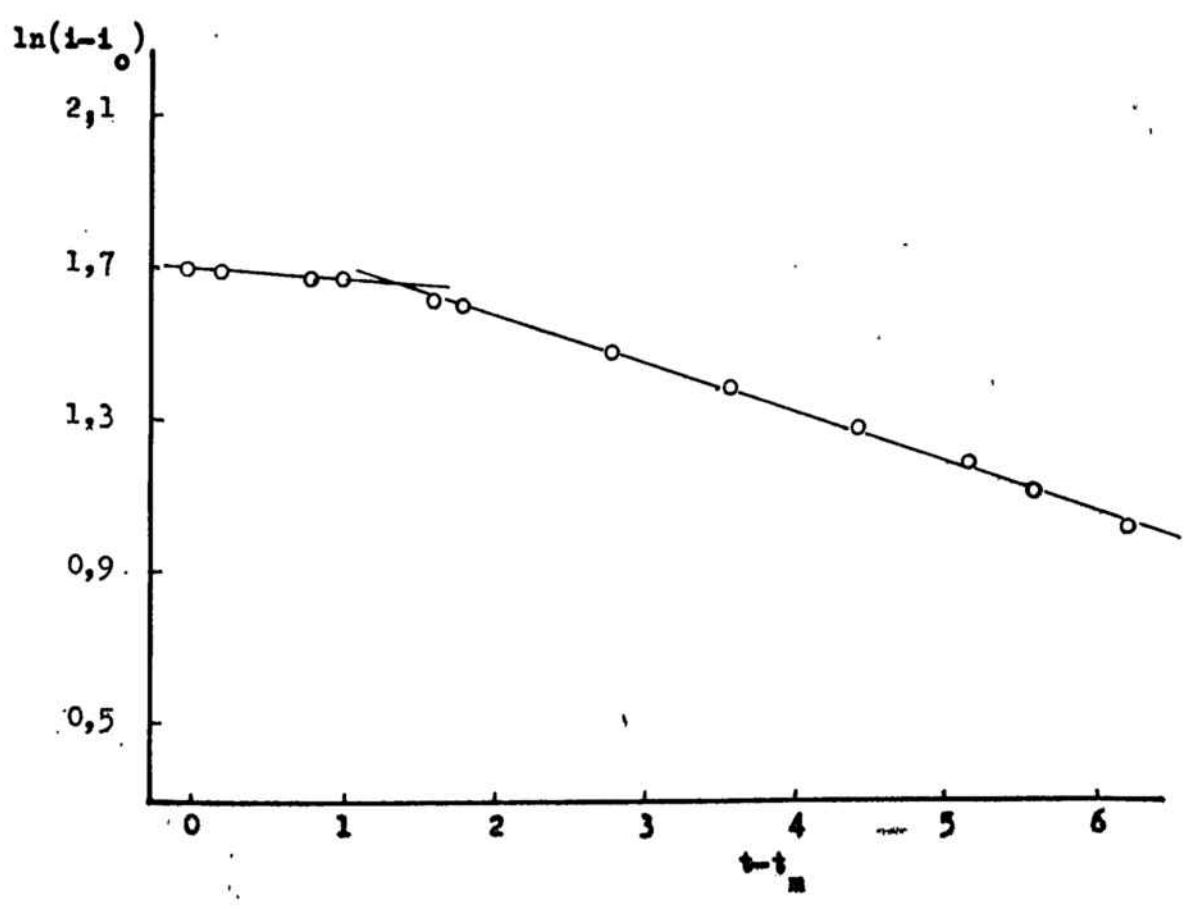


FIG. 3.117 $E_a = -90 \text{ mV}$

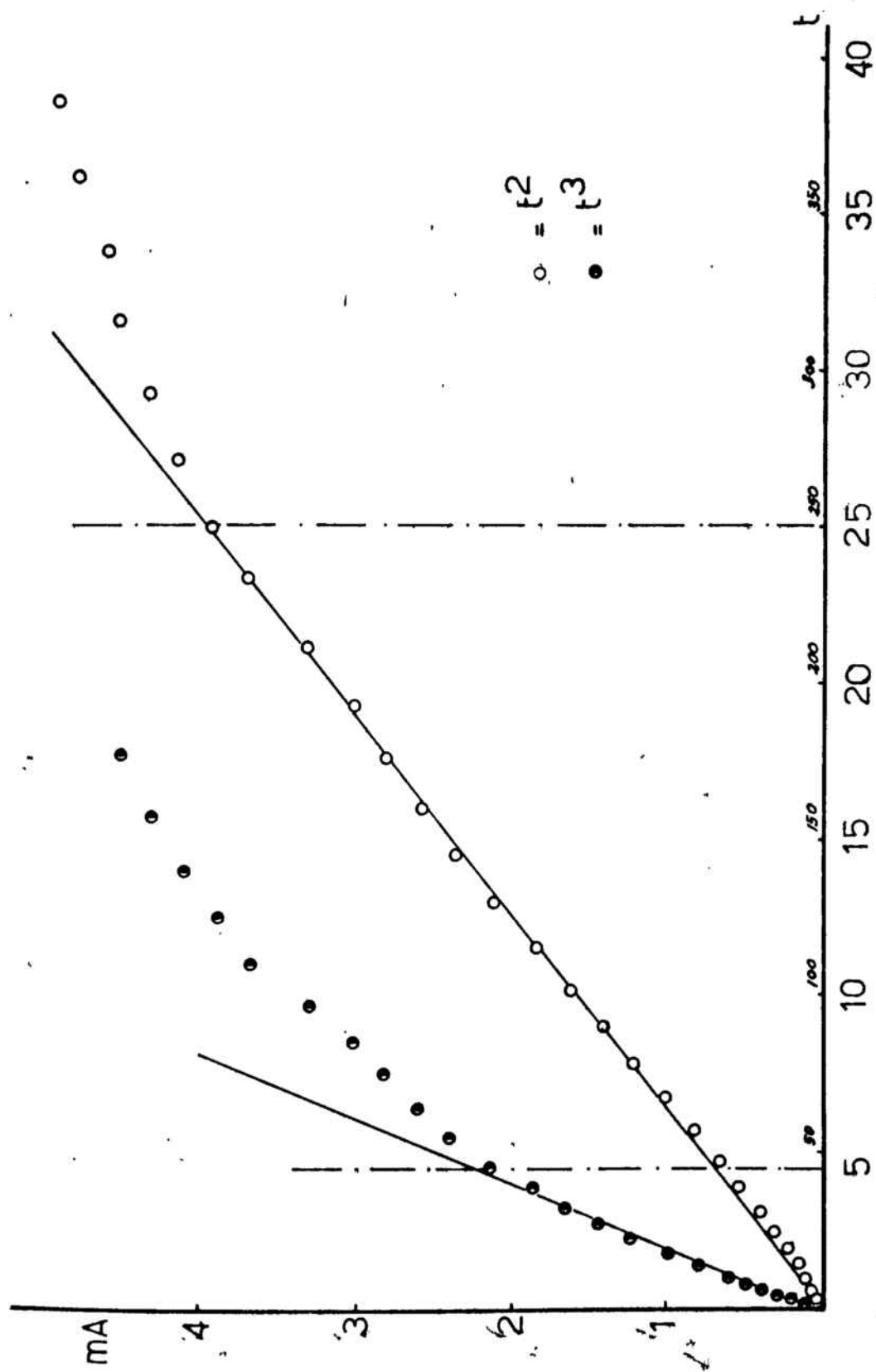


Fig. 3.114 $E_0 = -80 \text{ mV}$

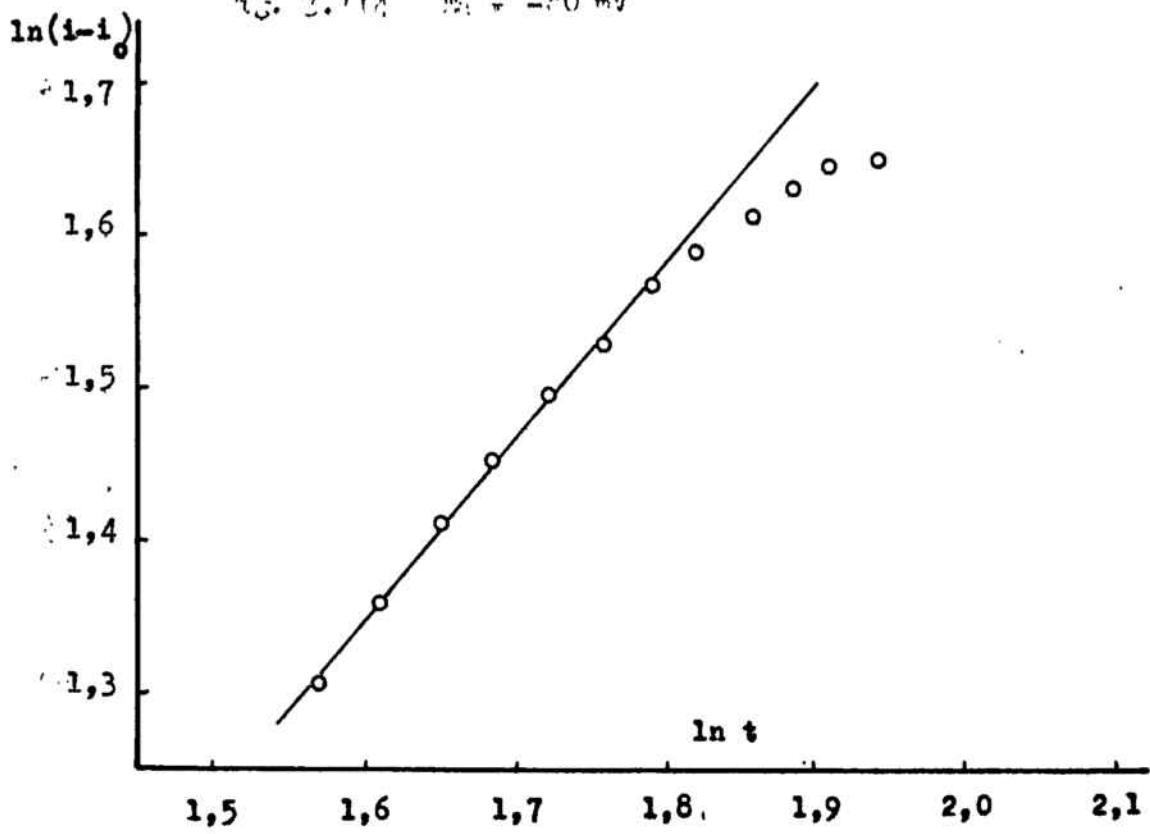


Fig. 3.115 $E_0 = -80 \text{ mV}$

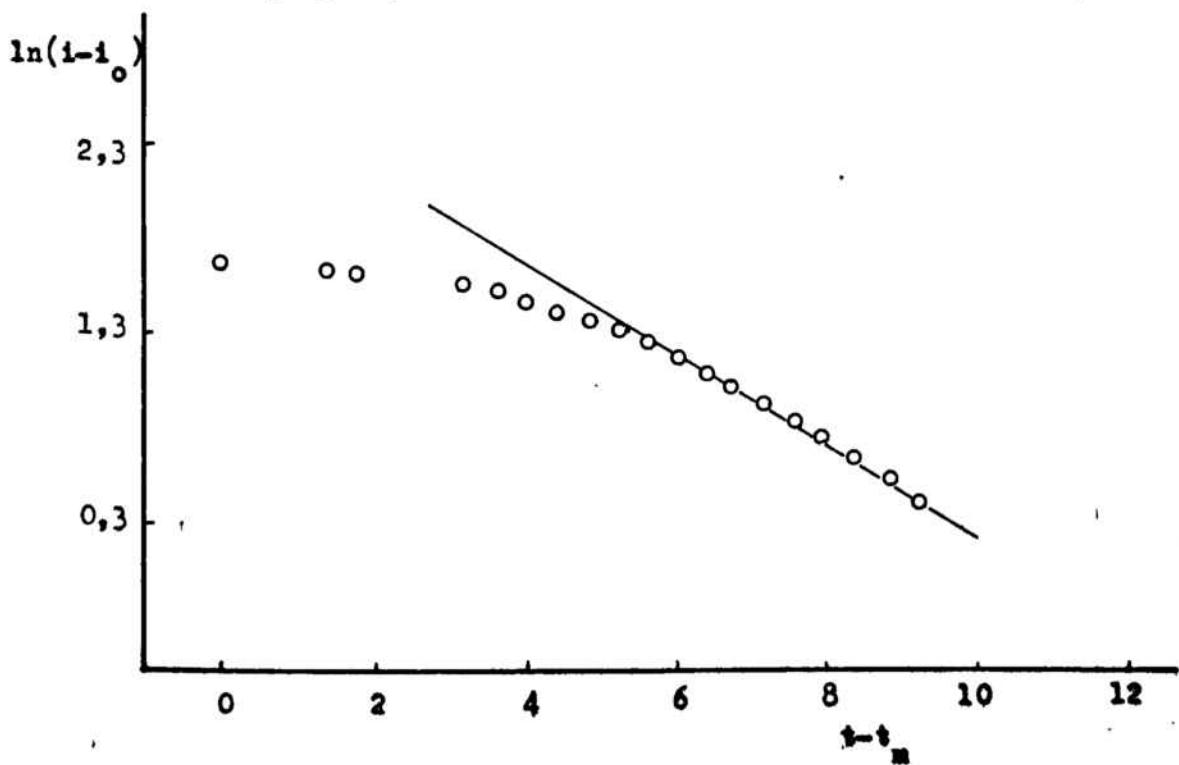


Fig. 2.116 $E_a = -100 \text{ mV}$

○ = t_2
● = t_3

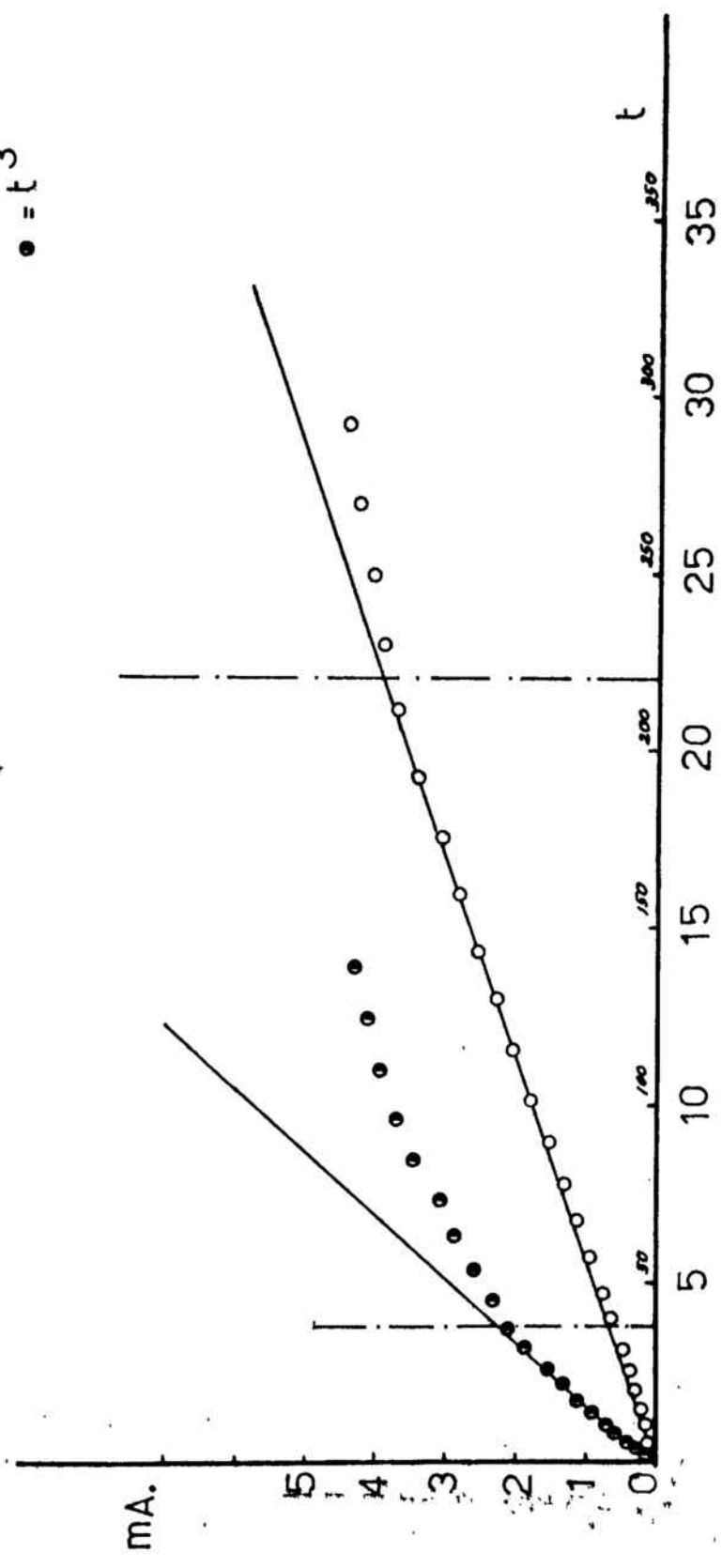


FIG. 2.117 $E_a = -100$ mV

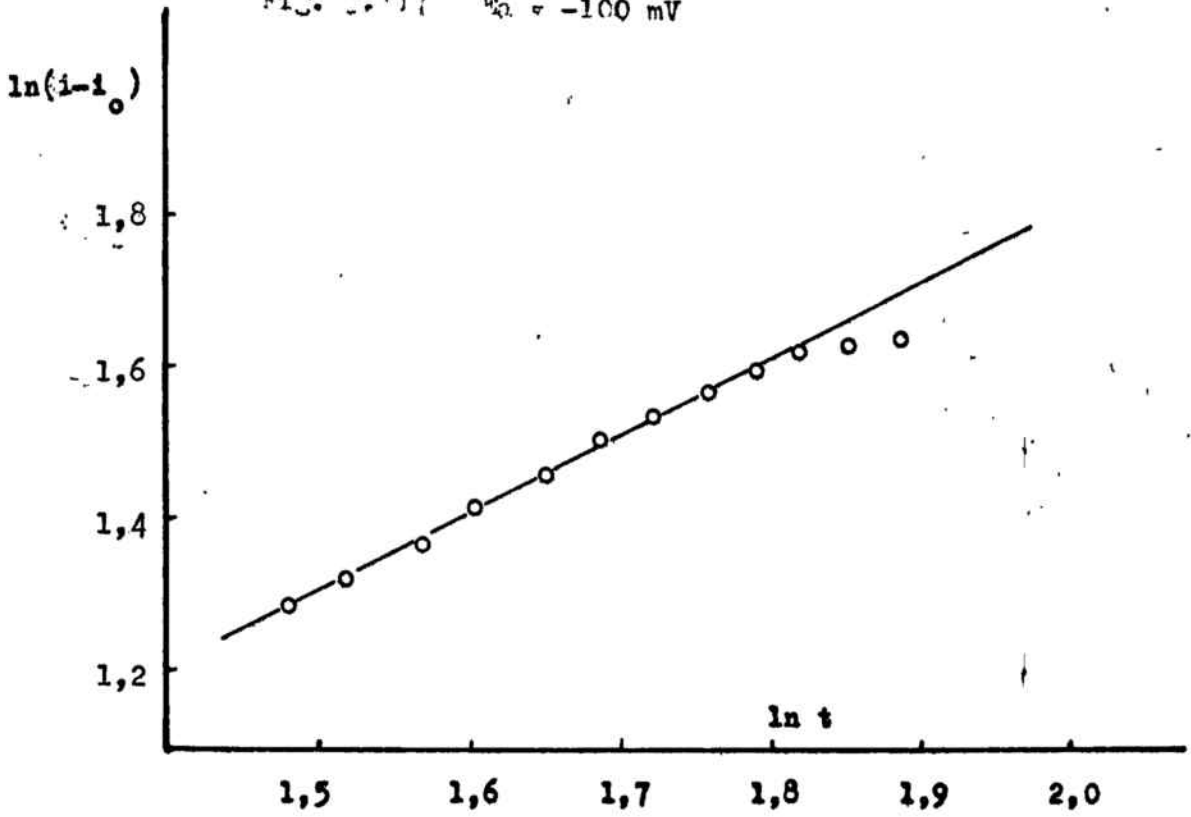


FIG. 2.118 $E_a = -100$ mV

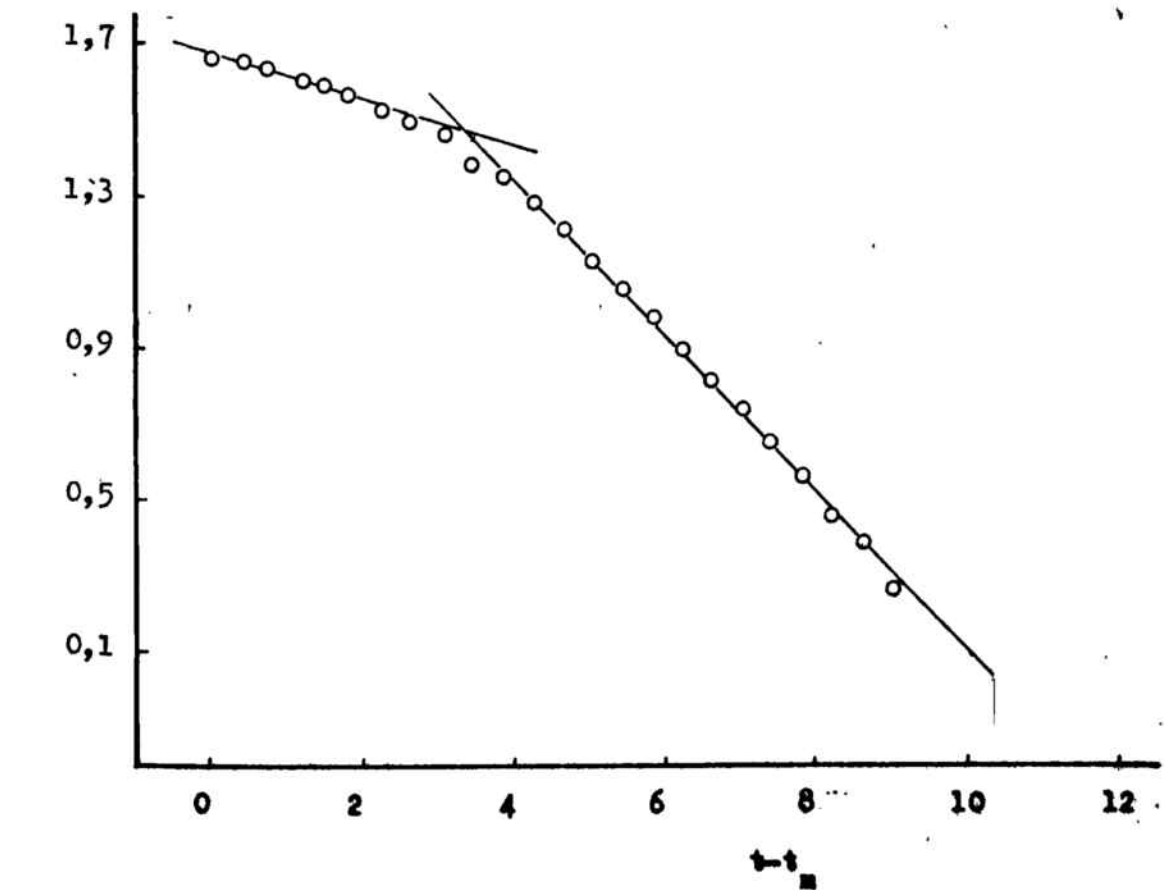


Fig. 3.112 $E_a = -120$ mV

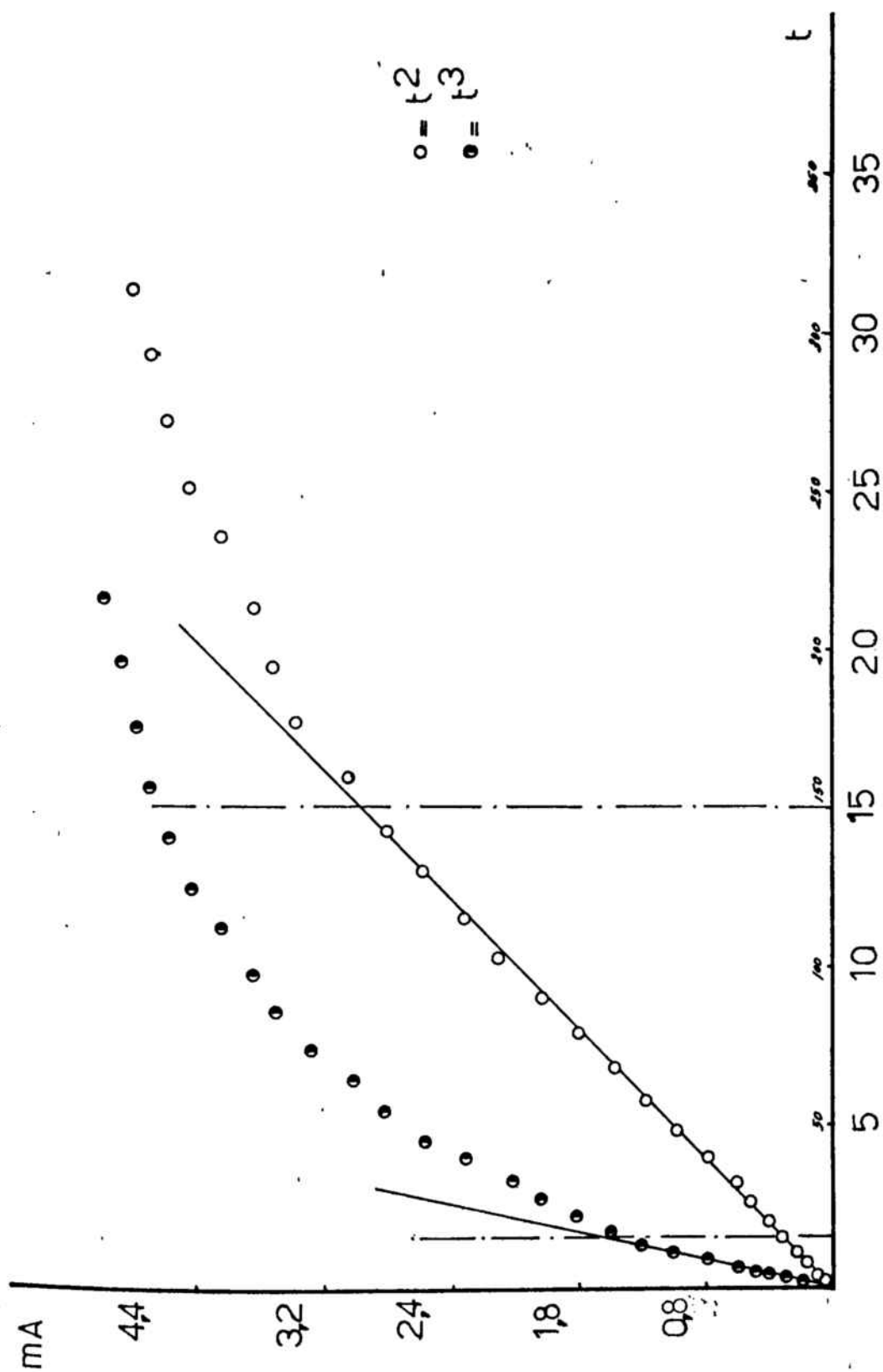


Fig. 3.120 E_a -120 mV

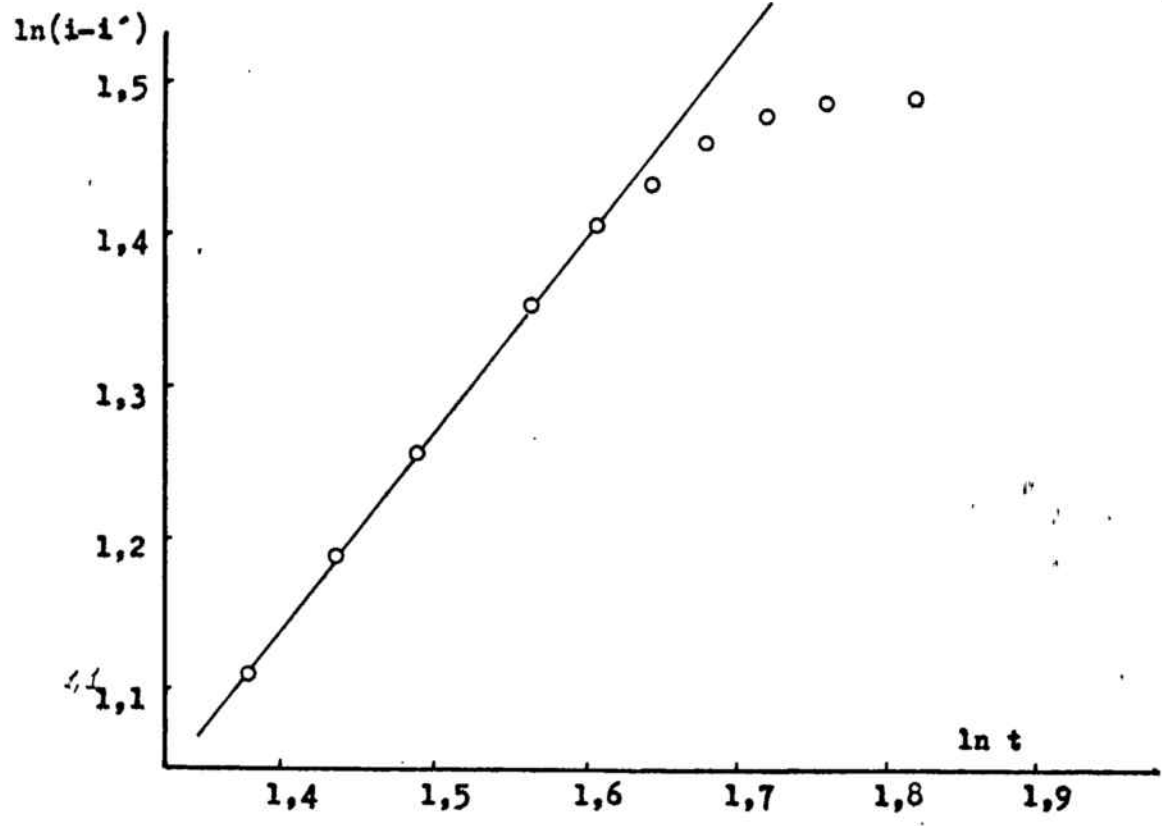


Fig. 3.121 E_a -120 mV

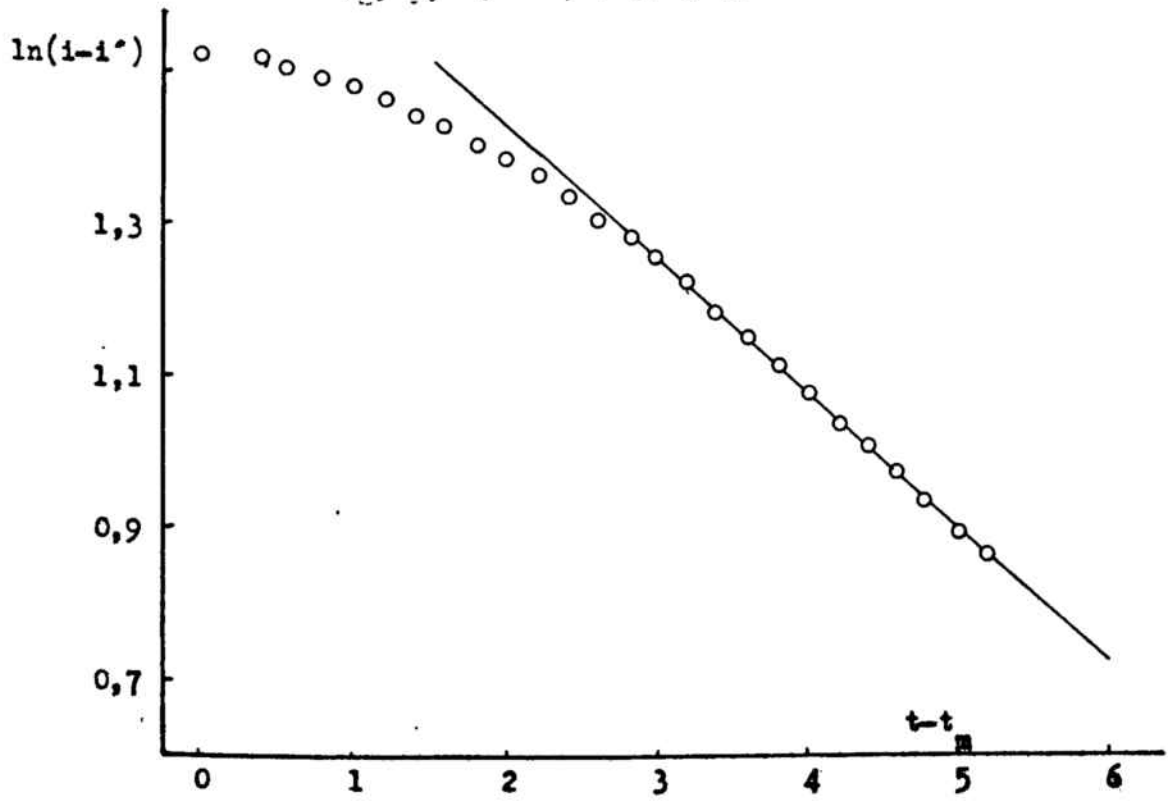
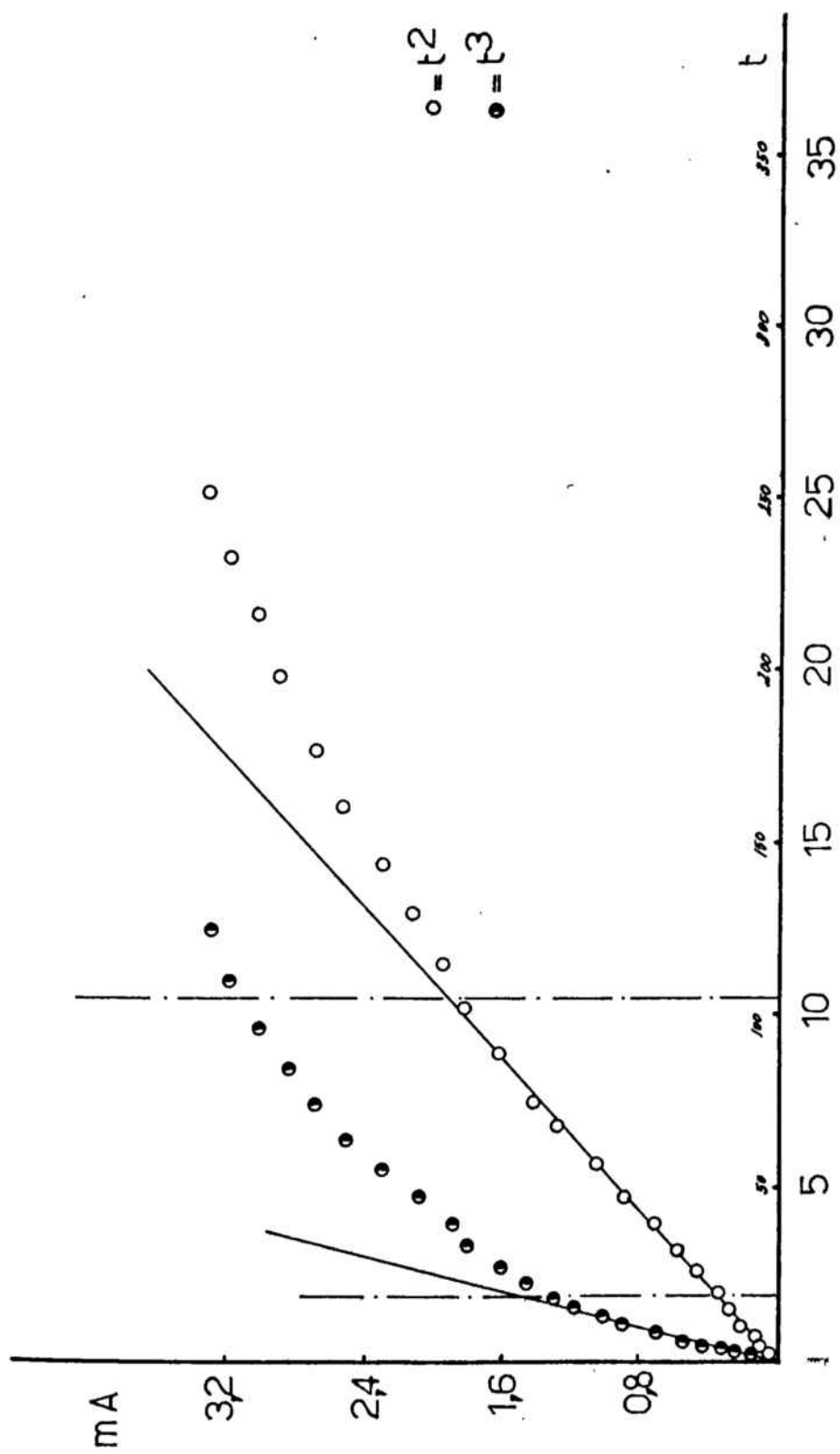


Fig. 2.132 $E_a = -140$ mV



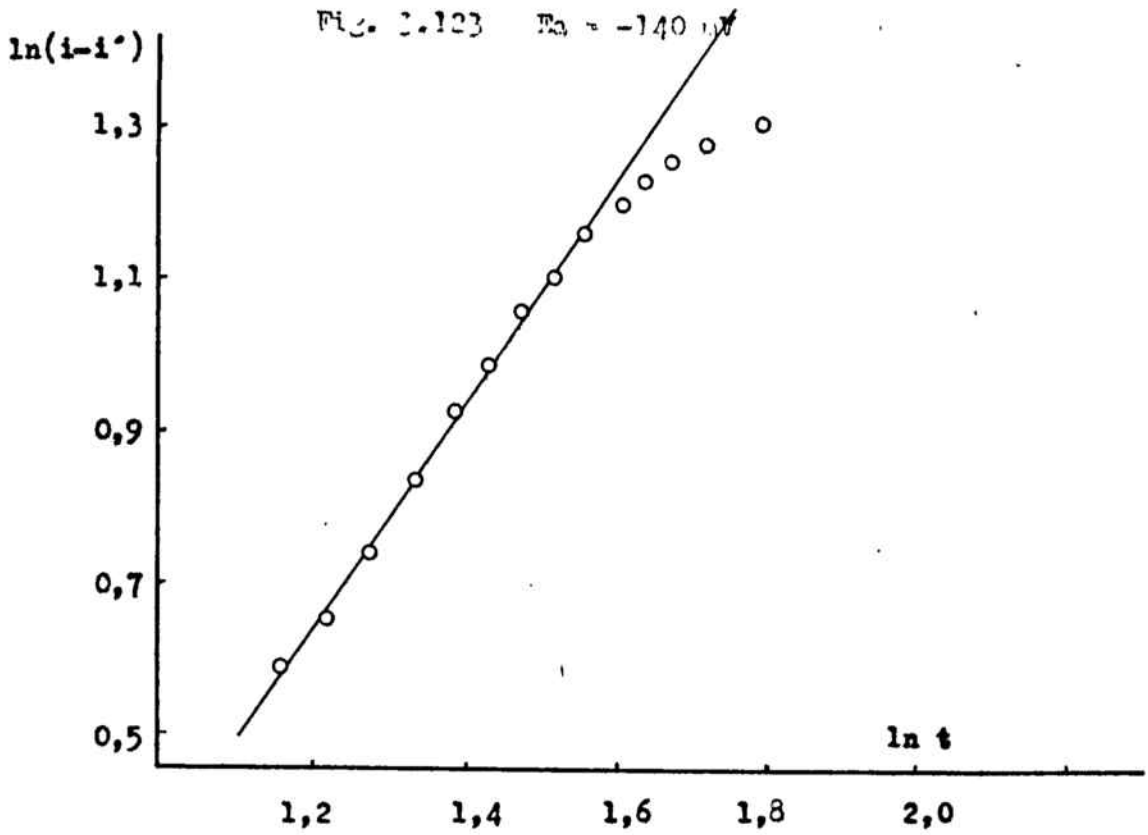


Fig. 2.124 $E_a = -140$ mV

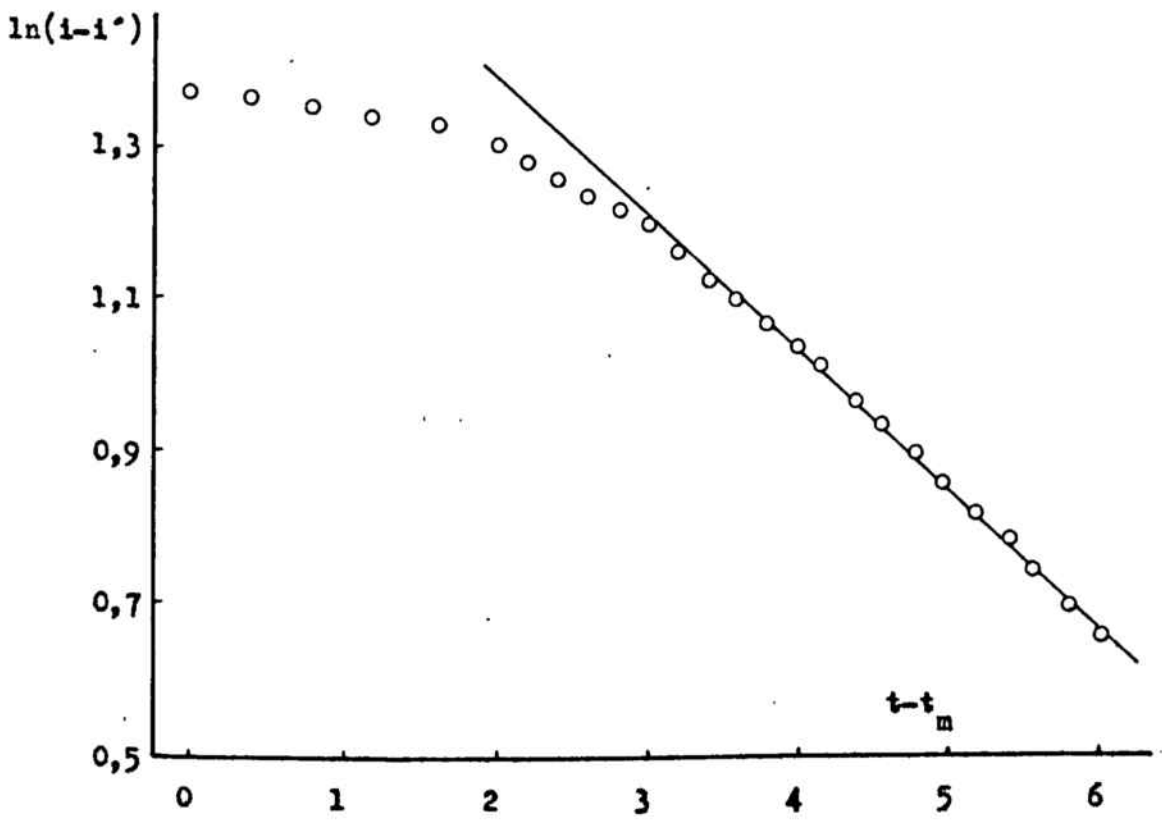
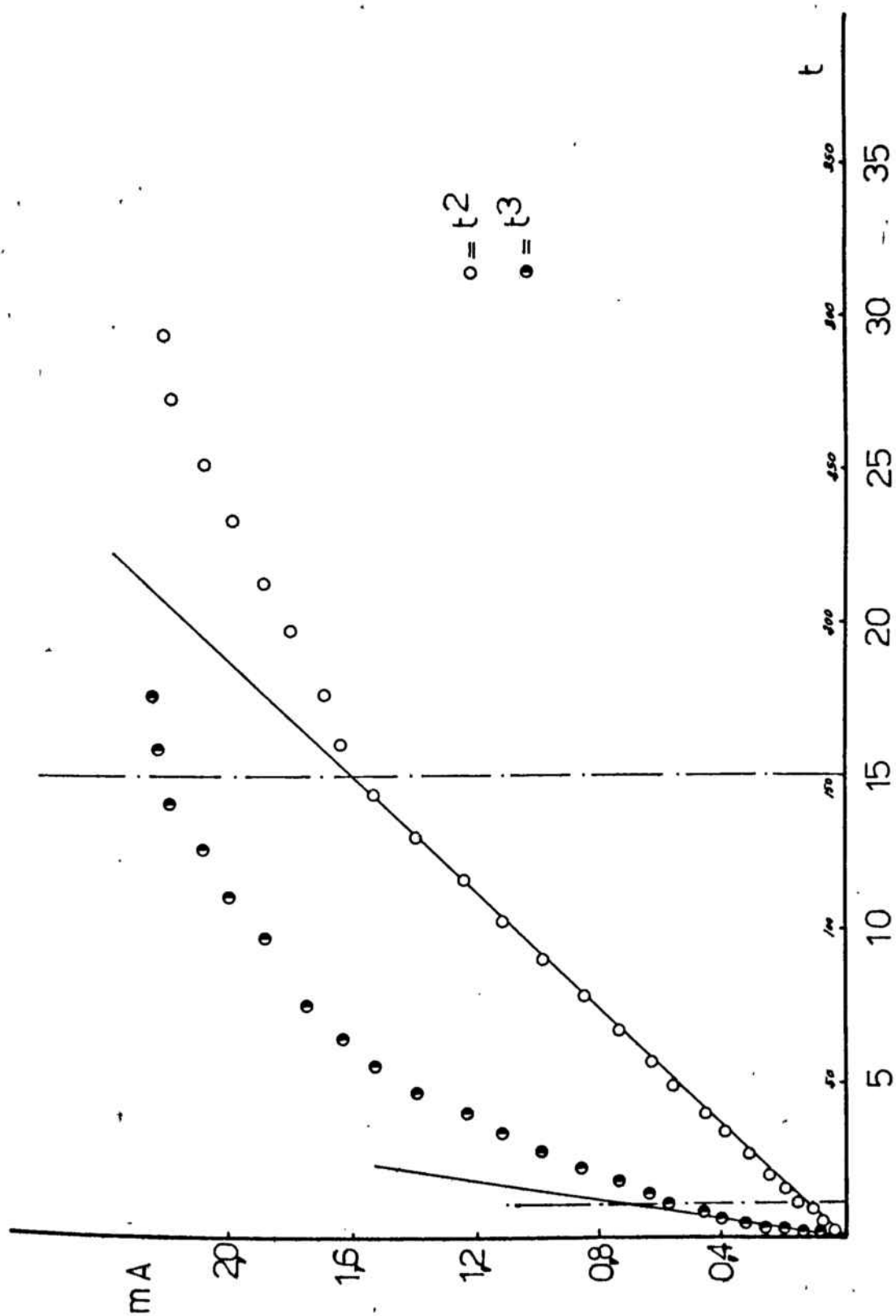
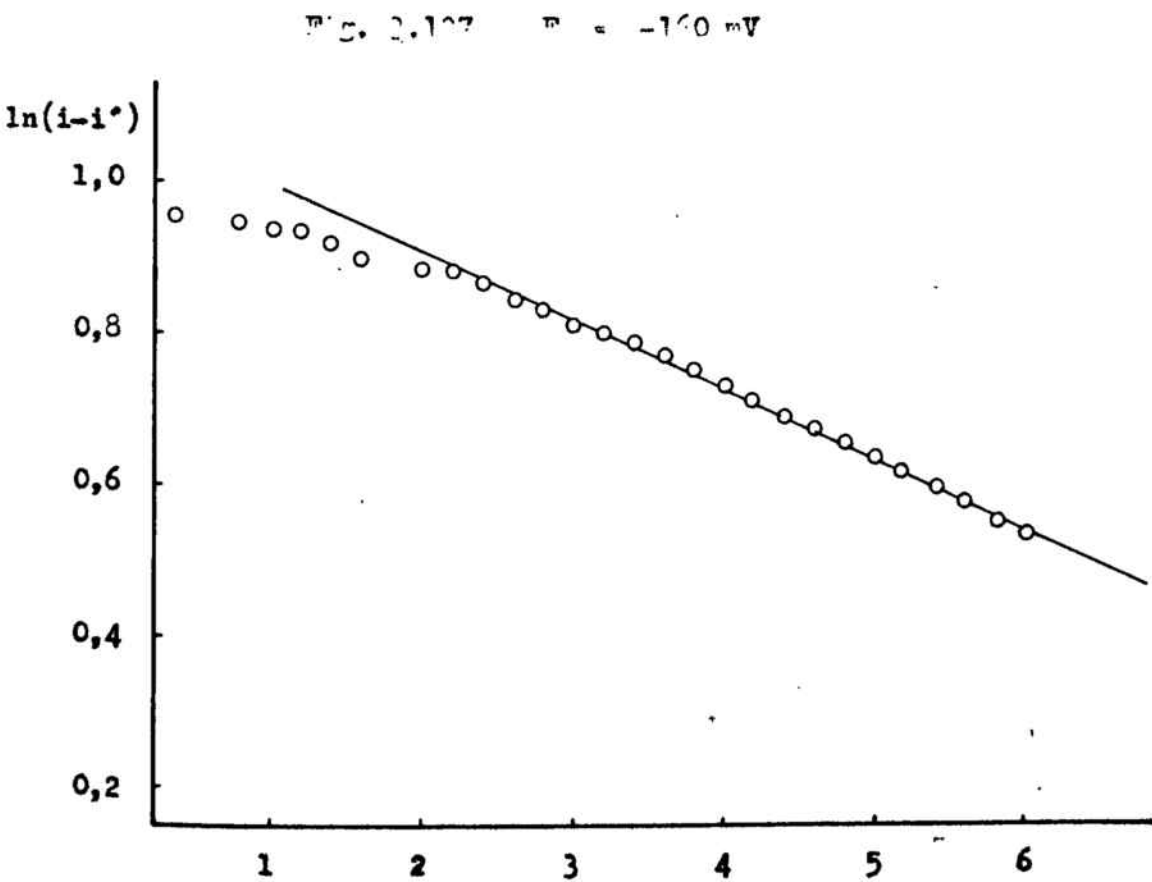
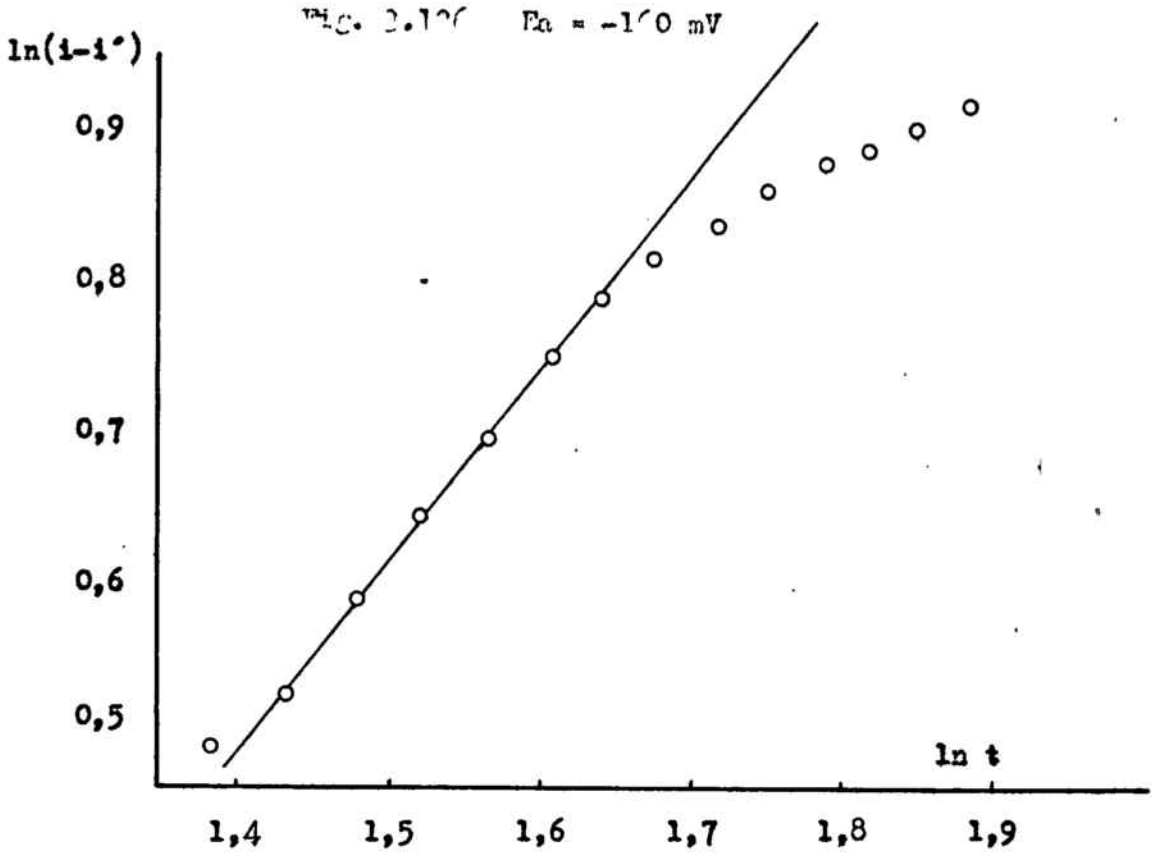


Fig. 2.105 $E = -160$ mV



Am Oult 2.120 2.110 mA

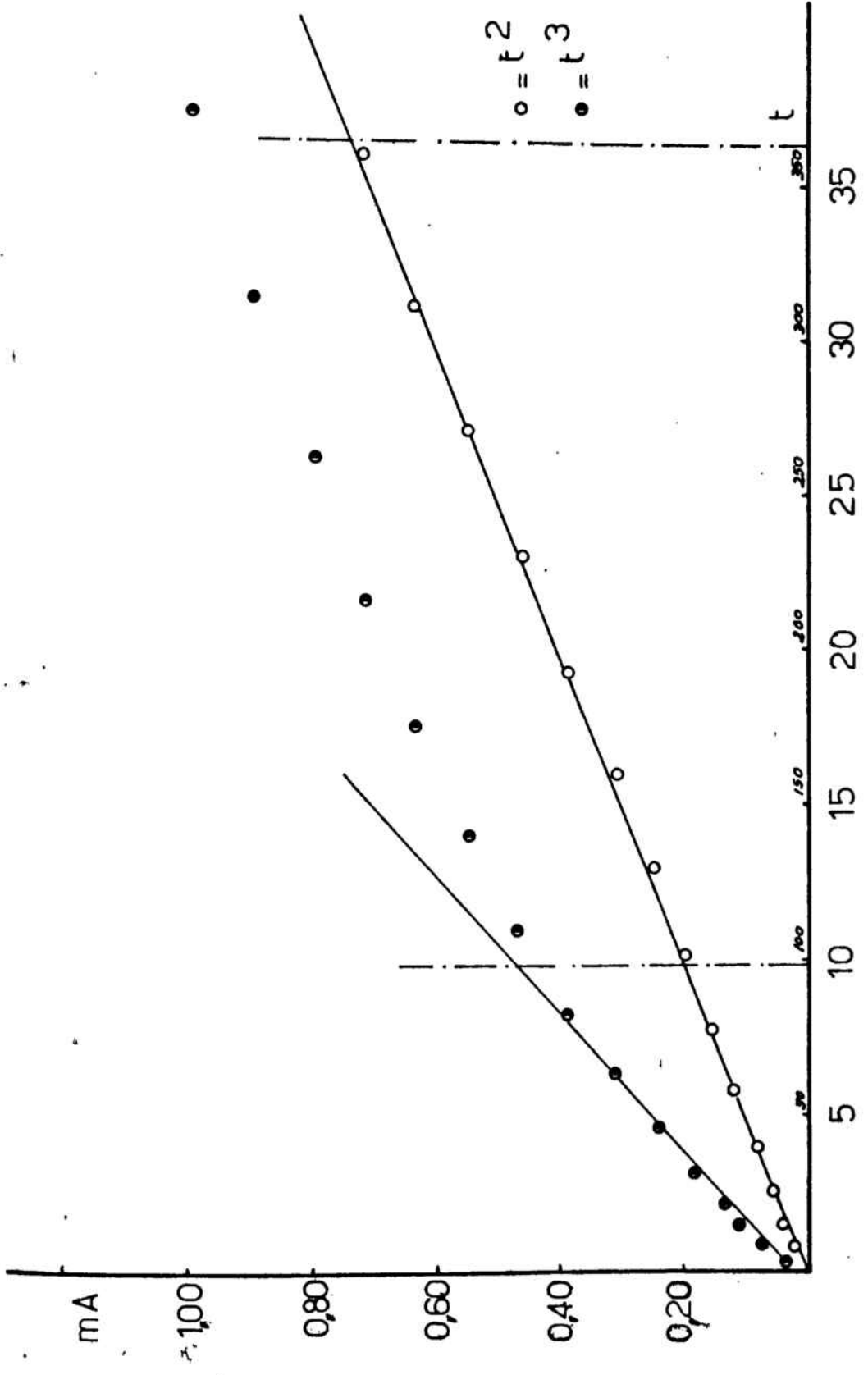


Fig. 2.109 $E_a = -180$ mV

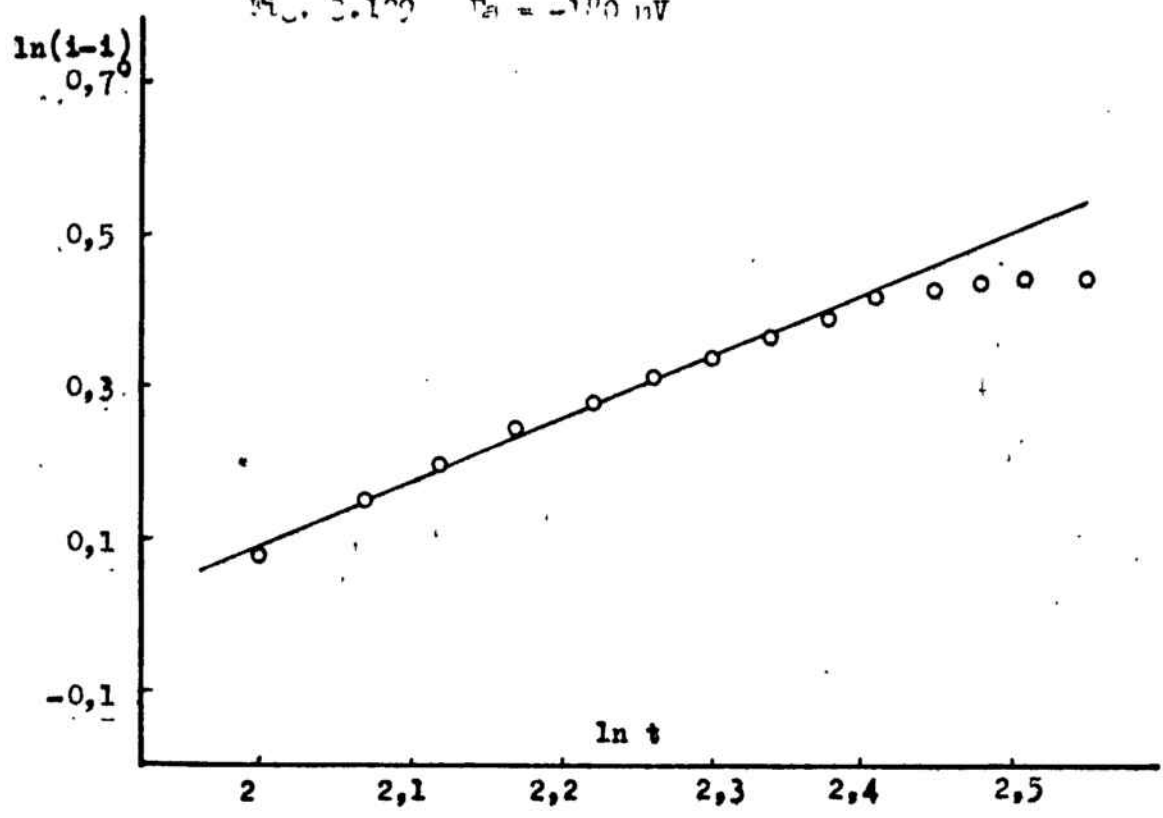


Fig. 2.100 $E_a = -180$ mV

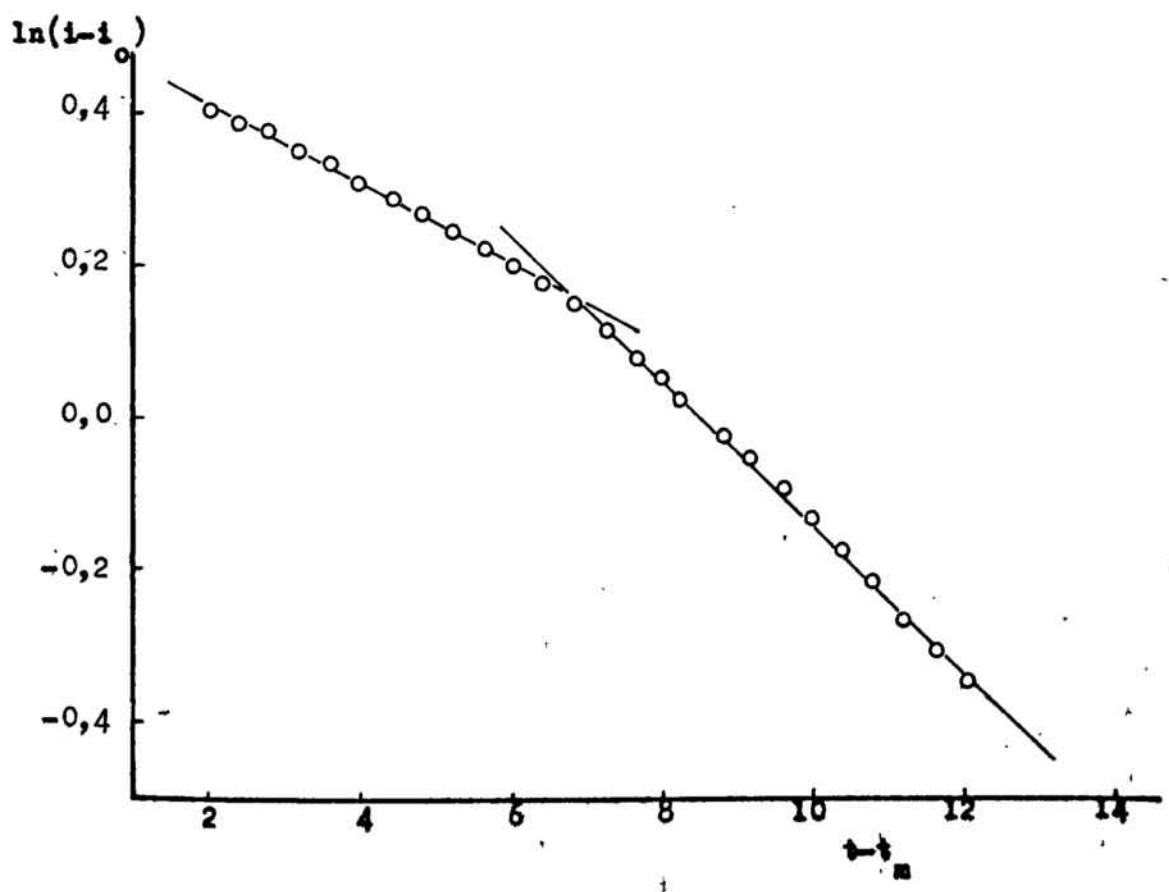
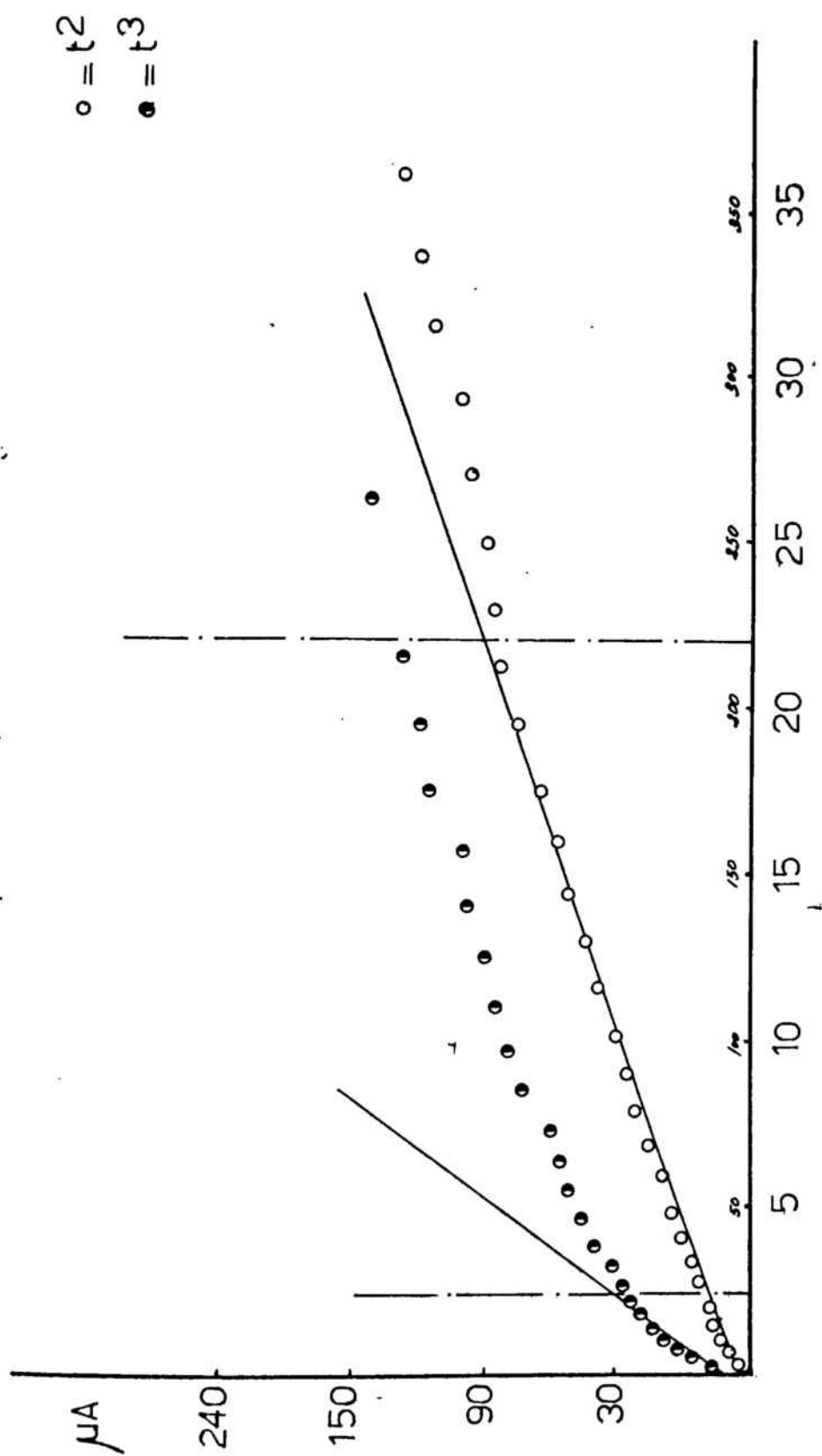


FIG. 2.121 $E_0 = -200$ mV

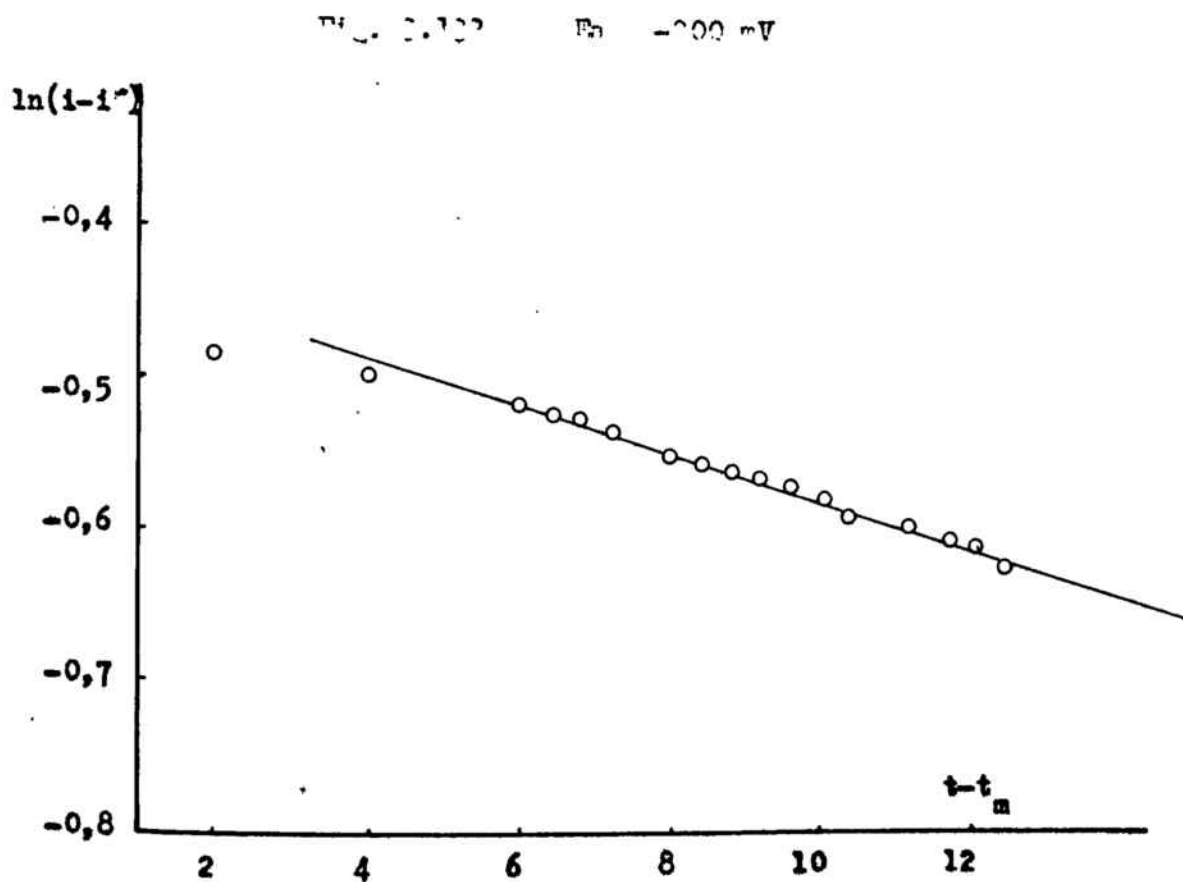
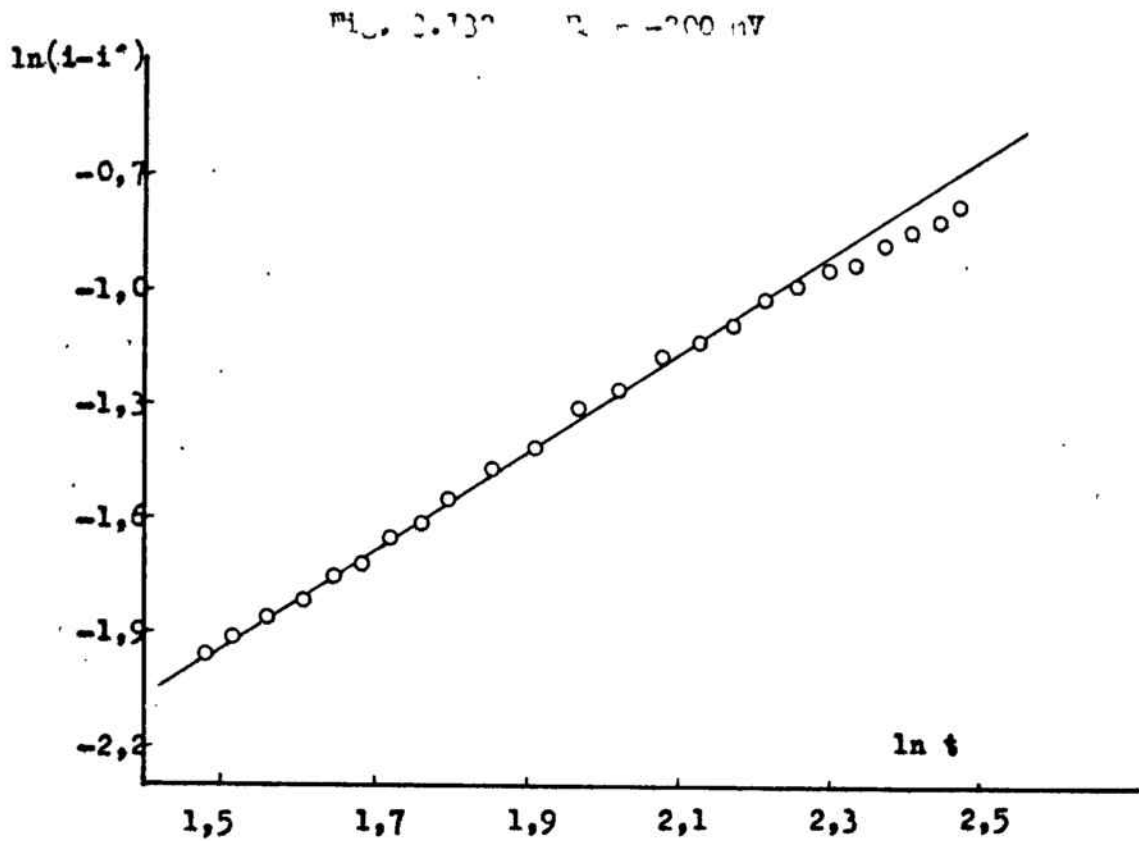


Fig. 2.124. $\beta = -200$ V

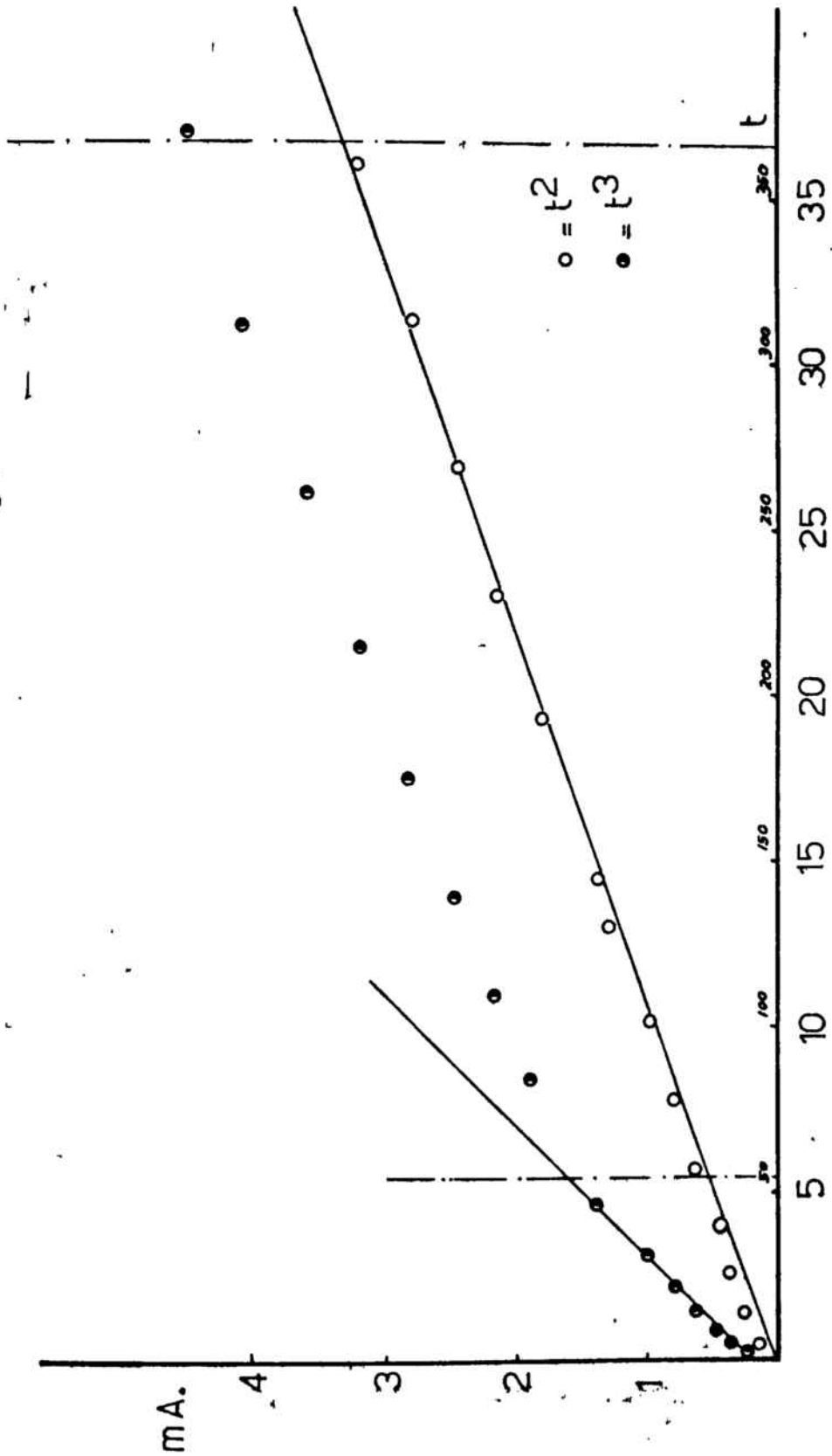
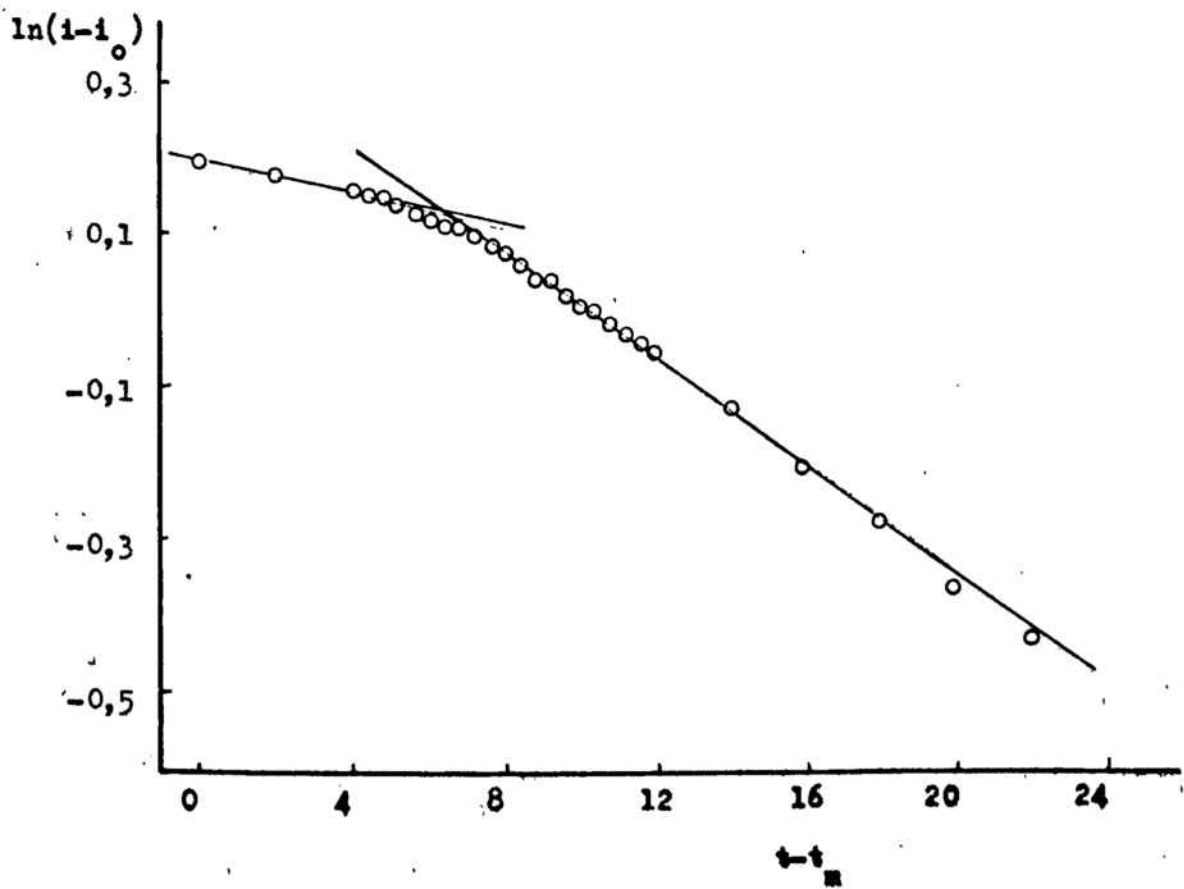
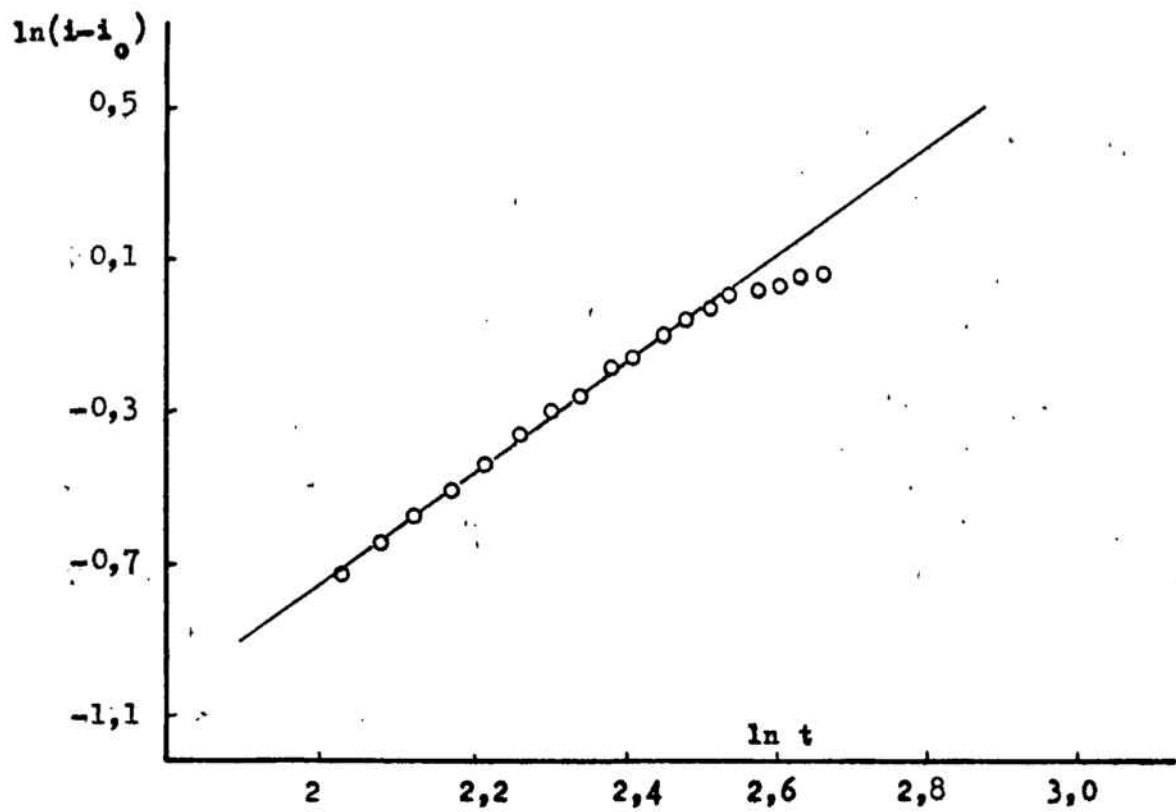


Fig. 3.125 $E_a = -220$ mV



3.3.3.

DISCUSION

A partir de las curvas potencioestáticas intensidad - tiempo obtenidas para los valores de los potenciales aplicados desde - 220 hasta - 40 mV, (Frente al semielemento Hg / HgO / KOH 1N.), se verificaran las diversas expresiones deducidas teóricamente con el fin de justificar el modelo de formación y crecimiento de los transitorios corriente - tiempo que resulte mas adecuado.

El tipo de trazados intensidad - tiempo obtenidos en este trabajo para disoluciones 1,0 N en KOH, en esta zona de potenciales, es muy semejante al publicado ultimamente por J. Ambrose y colaboradores en 1973 (24 y 25) y D. W. Shoesmith y colaboradores en 1976 (28). Este último autor en contraposición del modelo propuesto por Miller (29) de disolución - precipitación, acepta un crecimiento de la película de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en dos capas distintas gracias a la formación de núcleos base.

Siguiendo con las ideas de este mismo autor, se asocia la primera etapa de las curvas $i - t$ a un proceso de disolución del electrodo metálico y formación de una película base de hidróxido cúprico, a través de una reacción en estado sólido. Fig 3.136

El trazado de la primera zona es muy sensible a la agitación de la disolución electrolítica y ello es un motivo a favor de la suposición de que la disolución del metal es el fenomeno predominante en esta etapa.

J. Ambrose por su parte, mediante la técnica de disco rotatorio demuestra que ocurre la disolución de $\text{Cu} \text{ II}$, estando este proceso controlado por la difusión de dicha especie catiónica

en un rango de potenciales aplicados comprendidos entre - 220 y - 180 mV.

La zona II se asocia a una región en la que tiene lugar la nucleación de la película base y su posterior crecimiento. Es en esta zona de los trazados $i - t$, en la que prestaremos una especial atención en el presente trabajo.

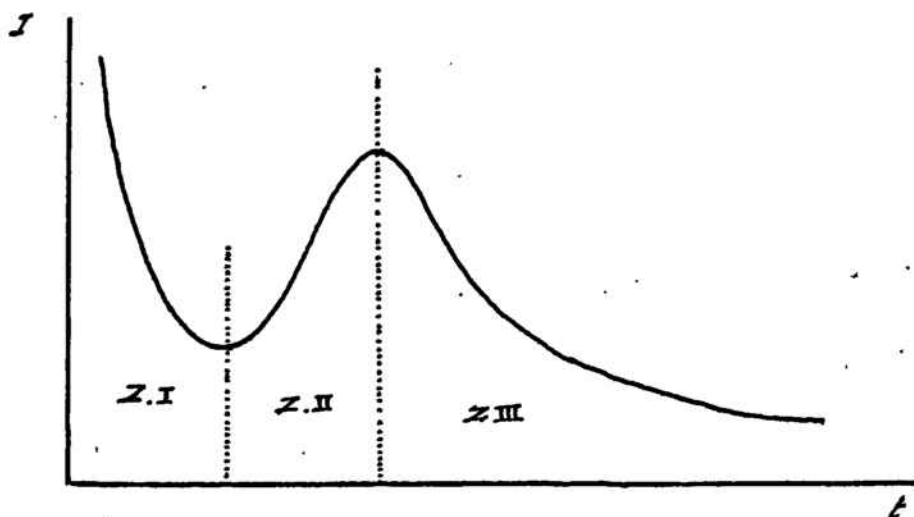


Fig. 3 - 136

Debido al fenómeno de crecimiento de la película a partir de núcleos, la corriente aumenta con el tiempo de proceso. Ello causa un crecimiento de los cristales electrogenerados, pudiendo la deposición física de los mismos sobre el electrodo, producir a partir de un determinado punto una seria dificultad para que se siga dando el proceso de disolución del metal, (máximo de corriente del transitorio.).

Este hecho lleva implícito una disminución brusca de la intensidad que circula a través del electrodo, por lo que puede de-

irse que el electrodo se manifiesta pasivado. Zona III de la figura 3.136.

La zona IV presenta una corriente residual que generalmente va disminuyendo con el tiempo de proceso. Ambos autores citados la asocian a un proceso de disolución residual, hecho este confirmado por medios analíticos, encontrando que mas del 90 % de la carga empleada en el trazado de esta zona se emplea en la formación de cobre soluble, mientras que tan solo un 10 % se emplea en el crecimiento de la película pasivante.

Dada la perfecta coincidencia de los datos experimentales obtenidos en el presente trabajo con los de estos autores, se ha procedido a intentar elucidar el mecanismo de nucleación y crecimiento de la especie de cobre II generada anódicamente.

Con este fin y aceptando plenamente que la corriente producida en la primera zona corresponde tan solo a la disolución del electrodo metálico, se ha definido una nueva variable de intensidad de corriente; la intensidad neta atribuible tan solo al proceso de crecimiento de los núcleos activos.

$$i_{\text{neta de crecimiento}} = i - i'$$

Siendo: i = Intensidad experimental obtenible a partir de las curvas de respuesta potencioestáticas.
 i' = Intensidad que circula a través del electrodo al finalizar la Zona I.

En cuanto a los tiempos, consideraremos como origen de los mismos, el tiempo asociado a la conclusión de la primera zona, en el cual $i = i'$.

El tratamiento a que se han sometido estas variables así de-

finidas, es el desarrollado por A. Bewick y M. Fleischmann (49 y 50) para los casos de formación de compuestos superficiales sobre electrodos, señalado anteriormente.

Cabe señalar que este método ha dado una conveniente justificación de los resultados experimentales obtenidos al anodizar mercurio o plata en disoluciones alcalinas, en las que se forman los correspondientes óxidos.

Como se ha indicado anteriormente, la relación: intensidad que circula a través del electrodo durante el proceso de crecimiento de núcleos activos y el tiempo de proceso, depende del modelo geométrico considerado.

En el caso de un crecimiento en las tres dimensiones con una nucleación instantánea se cumple:

$$i \propto t^2$$

mientras que cuando tiene lugar una nucleación progresiva, se tiene:

$$i \propto t^3$$

siendo, ambas expresiones, aproximaciones de una ecuación mas general para el caso de tiempos muy pequeños. $t \ll t_m$

Las pendientes de las rectas $i-t^2$ o $i-t^3$, están íntimamente relacionadas con las respectivas constantes de velocidad de nucleación.

En base a ello, se procede a representar para todos los valores de potenciales aplicados a los que aparece el pico de corrientes

te, la densidad de corriente asociada al proceso de crecimiento de núcleos frente al cuadrado o al cubo de los tiempos.

Los resultados experimentales obtenidos según esta sistemática se indican en la figuras 3.107 a 3.135.

A partir de estos resultados, se deduce una mejor correspondencia de la intensidad con el cuadrado del tiempo que con su cubo, (Mejor linealidad de las representaciones y mayor duración en la base de tiempos de la misma).

Estos hechos nos dan pie a aceptar como ecuación de la intensidad:

$$i = \frac{2zF M^2 N_0 k^3}{A} (A^2 t^2 - 2At + 2 - 2 \exp(-At))$$

teniendo cada uno de estos parámetros las significaciones ya indicadas.

El hecho probable de que los centros de crecimiento posean una altura distinta, afecta a la citada expresión en el término constante, en una determinada magnitud también constante para un determinado óxido y unas determinadas condiciones de anodizado.

En el caso de crecimiento hemiesférico de los núcleos y para tiempos suficientemente grandes, para los que los centros ya hayan crecido suficientemente se tiene:

$$i = \frac{4zF M^2 N_0 k^3}{A^2} (A^2 t_{\max}^2 - 2At_{\max} + 2 - 2 \exp(-At_{\max})) \cdot (\exp -A (t-t_{\max}))$$

Las curvas intensidad - tiempo correspondientes a la zona II

presentan un punto de cambio de curvatura. A partir de él, la curva pasa de ser cóncava a convexa. Ello permite suponer que a partir de este punto, que llamaremos t_c , ya no se verifica la relación:

$$i \propto t^2$$

que hasta ahora se cumplía, dado que la expresión de la intensidad debe cambiar de forma.

En base a la expresión general de la intensidad y dado que ya no estamos en la zona correspondiente a los tiempos pequeños, podemos suponer que la forma exponencial predominará sobre la potencial, para tiempos superiores a t_c ; obteniendo en consecuencia:

$$i \simeq K (2 - 2 (1 - At))$$

$$i \simeq 2K (At) \quad \text{luego:}$$

$$\ln i \simeq \ln \text{Cte.} + A \ln t$$

para $t_m > t > t_c$

Ello explicaría el cambio de curvatura observado y la buena linealidad obtenida al representar $\ln i$ frente al $\ln t$, hasta valores de tiempo próximos a t_m , en los que se pierde notoriamente esta linealidad, Figuras 3.107 a 3.135.

Una vez alcanzado y sobrepasado el valor de t_m la intensidad disminuye gradualmente con el tiempo como consecuencia de la pasivación que ha sufrido el electrodo.

En estas condiciones y según la expresión para la intensidad de corriente un vez superado el máximo indicada anteriormente, podemos escribir:

$$\ln i = - A(t-t_m) + \text{cte.}$$

dado que para una determinada experiencia (un potencial aplicado sobre el electrodo) el valor de t_m se puede considerar constante.

El tratamiento de los datos experimentales obtenidos en la zona $t > t_m$ se indican en las figuras

A partir de los resultados experimentales obtenidos, se puede ver que en la zona fijada por Ambrose para la formación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se observa que la pendiente de las representaciones intensidad frente a los cuadrados de los tiempos de proceso, va aumentando hasta alcanzar un valor practicamente constante para valores de potencial de electrodo situados entre - 140 y 100 mV.

Este comportamiento esta de acuerdo con la ecuación que relaciona la intensidad con el tiempo expresada para tiempos bajos.

$$i = \frac{2zF M^2 N_0 k^3}{A} t^2$$

en la que podemos aceptar que la constante de velocidad de nu-

leación esta directamente relacionada con el potencial aplicado, aumentando su valor cuando este aumenta. Este comportamiento representa otro hecho que adicionalmente corrobora la ley empírica de Tafel.

Los distintos tiempos empleados por el electrodo para alcanzar el máximo así como las velocidades de variación de la corriente con el cuadrado del tiempo se relacionan en la tabla 3.164 cuyas representaciones se indican en las figuras 3.137 y 3.138.

Tabla 3.164

Potenciales aplicados	t_m	$\ln t_m$	i/t^2	$\ln i/t^2$
- 220	20	3,00	10,4	2,34
- 200	23,6	3,16	8	2,08
- 180	12,4	2,52	18	2,90
- 160	8	2,08	112	4,71
- 140	7,2	1,97	180	5,19
- 120	6,8	1,92	216	5,37
- 100	7,2	1,97	184	5,21

Los tiempos señalados en esta tabla se han expresado en segundos y las intensidades en μ A.

FIG. 2.127

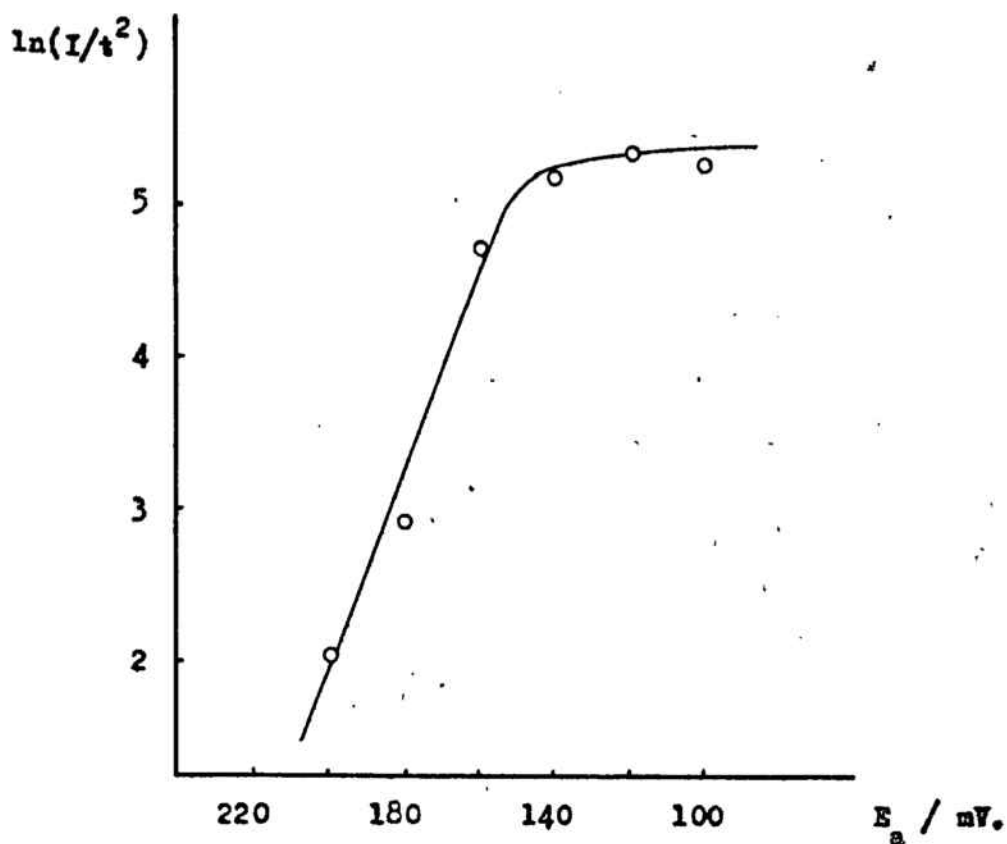
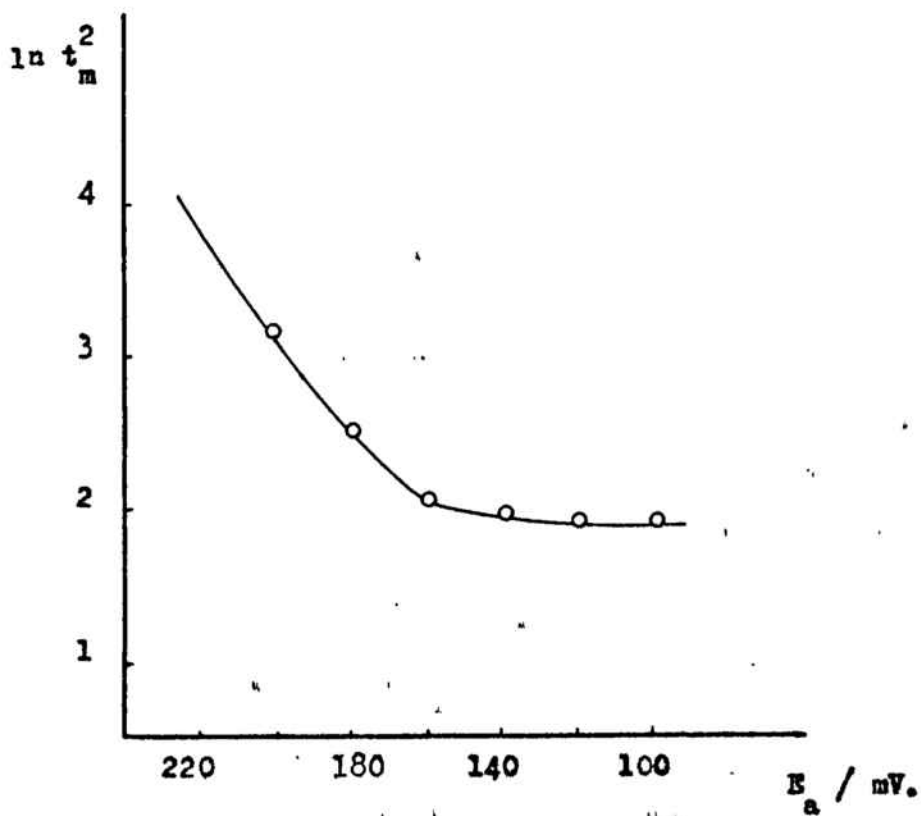


FIG. 2.128



3.3.4.

TECNICA POTENCIOSTATICA DE SANGHI

Las determinaciones potencioestáticas suministran una vía excelente para el examen de las reacciones de electrodo ya sean rápidas o lentas, con productos estables o inestables, en un amplio rango de velocidades. Las constantes de velocidad que controlan las reacciones electroquímicas dependen del potencial a que se somete el electrodo, pudiendo por ello permanecer constantes cuando se aborda el estudio del proceso anódico empleando la técnica potencioestática.

Otro modo existente para el tratamiento de los datos potencioestáticos es el apuntado por Sanghi I. y colaboradores en 1960 (51), en su trabajo sobre la oxidación anódica del cadmio en medio alcalino.

En este estudio las curvas intensidad - potencial se obtienen aumentando el potencial de electrodo en fracciones de 0,1 , 0,05 y 0,025 voltios , registrándose la corriente que circula a través del mismo, después de un minuto de impuesto el pulso de potencial.

Se recomienda el empleo de intervalos de potencial de 0,025 V. en la región en la que ocurra la pasivación (o pseudopasivación) en donde tiene lugar en consecuencia el crecimiento de la película anódica, siendo detectable en estos puntos el aumento rápido de la corriente anódica hasta alcanzar un máximo.

En la región activa el metal pasa a la disolución en forma catiónica, aumentando rápidamente la densidad de corriente con el potencial. Este aumento de velocidad de disolución anódica está limitado alcanzando un valor máximo. En el caso del cadmio se encuentra que la altura de este máximo es mayor en las disoluciones concentradas de KOH que en las diluidas..

En la región que sucede a continuación , llamada región de pseu-

dopasivación, corresponde a la formación de una película delgada y uniforme sobre el electrodo por lo que los posteriores aumentos de potencial no conducen a un aumento en la densidad de corriente, sino que por lo general esta disminuye dando origen a una meseta de corriente mas o menos plana. Esta tipología de la curva se mantiene hasta que el potencial de electrodo alcanza el valor adecuado para que tenga lugar el desprendimiento de oxígeno. A partir de este punto la densidad de corriente vuelve a aumentar bruscamente.

Este comportamiento del electrodo soporta la idea de que la formación de una película anódica supone que el transporte de carga y materia sucede a través de una nueva fase sólida, de características menos conductoras que las de los metales, siendo por ello muy inferior a la que tendría lugar a través de la interfase electrodo metálico/electrolito.

Todo mecanismo que postule una etapa limitante de la velocidad con una energía de activación W en ausencia de campo eléctrico externo y $W - nFE$ en presencia de un campo eléctrico E , deberá cumplir, por un simple tratamiento cinético del problema, una proporcionalidad entre la velocidad del proceso y el $\exp(nFE/RT)$

Las cuatro posibles etapas limitantes de la velocidad de proceso puede ser :

- a/ Paso de los iones metálicos desde el retículo del metal a las posiciones intersticiales de la película de óxido, Modelo de Mott, (52 y 53).
- b/ Paso de los iones metálicos a través del seno de la película de óxido. Modelo de Verwey (54 y 55).
- c/ Cuando la etapa limitante de la velocidad se da en la interfase óxido metálico / disolución.

d/ Difusión iónica o transporte en películas anódicas gruesas en las que las imperfecciones, impurezas o en general defectos reticulares se constituyen como elementos primordiales en el transporte de carga desde el metal hasta la interfase óxido metálico / disolución. Modelo de Evans (56).

En el trabajo de Vermilyea (57) se propone la existencia de dos sucesivas barreras de potencial que impiden el movimiento de los iones, una de ellas actúa para bajos valores del campo eléctrico mientras que la otra lo hace para los altos. La barrera de potencial de mayor altura puede tener lugar en la interfase metal / óxido metálico y la menor en el interior de la película de óxido.

Como se ha indicado anteriormente, la densidad de corriente aumenta rápidamente a partir de un valor determinado de potencial anódico impuesto, tiene lugar el desprendimiento de oxígeno. Este valor del potencial está en función de la concentración de álcali presente en la disolución.

La evolución de oxígeno constituye la reacción de electrodo fundamental a estos valores altos de potencial. La densidad de corriente registrada es mayor en el caso de las disoluciones agitadas que en las que no se provoca agitación, corroborándose mediante este hecho que la difusión de los iones OH^- es el factor más importante en el desprendimiento de oxígeno.

Los resultados potencioestáticos tratados según el método de Sanghi I. proporcionan una representación del comportamiento del electrodo a lo largo del barrido de potenciales a que este está sometido.

Los resultados cuantitativos del método de Sanghi S. son escasos, si bien cualitativamente el método se manifiesta muy resolutivo.

Este metodo de tratar los datos potencioestáticos podría presentar a primera vista una gran analogía a las curvas intensidad - potencial obtenidas potenciodinamicamente, presentando no obstante la gran diferencia de que las densidades de corriente, por el metodo de Sanghi I. se miden al cabo de 60 segundos de impuesta la perturbación de potencial y no prácticamente al instante como ocurre en la técnica potenciodinámica, por lo que la densidad de corriente medida representa la que circula a través del electrodo en una especie de pseudoequilibrio.

Las consideraciones citadas anteriormente se basan en los resultados experimentales potencioestáticos (representaciones I vs. t para un determinado potencial) en los que se comprueba que la densidad de corriente no presenta cambios acusados al cabo de los 30 - 90 segundos de impuesto el potencial.

3.3.4.1.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados experimentales obtenidos en el empleo de la técnica potencioestática según I. Sanghi se han expuesto en las tablas 3.165 - 3.168 y en las figuras 3.139 - 3.142.

Tabla 3.165

Potencial aplicado.	Intensidad en mA.	Potencial aplicado.	Intensidad en mA.
-540	0,025	- 30	0,060
-520	0,060	- 10	0,050
-500	0,050	10	0,030
-480	0,010	30	0,015
-460	0,000	50	0,015
-440	0,000	70	0,015
-400	0,010	90	0,015
-380	0,050	110	0,015
-360	0,075	130	0,015
-340	0,050	150	0,015
-320	0,010	170	0,010
-300	0,015	210	0,030
-280	0,010	250	0,040
-250	0,010	280	0,060
-200	0,025	300	0,065
-130	0,050	400	0,075
-110	0,100	490	0,090
- 90	0,250	550	0,095
- 70	0,150	600	0,150
- 50	0,075	700	0,200

Experiencias potenciostaticas. Tratamiento de datos según la técnica de Sanghi.

Concentración de KOH = 0,1 N.

Sin agitación del electrolito.

Tabla 3.166

Potencial aplicado.	Intensidad en mA.	Potencial aplicado.	Intensidad en mA.
-690	0,100	-170	0,100
-570	0,225	-150	0,100
-550	0,150	-130	0,100
-530	0,100	-110	0,100
-510	0,070	- 50	0,100
-490	0,055	0	0,100
-470	0,050	30	0,090
-450	0,050	50	0,085
-430	0,050	70	0,075
-410	0,060	90	0,075
-390	0,085	110	0,065
-370	0,100	130	0,065
-350	0,180	150	0,060
-330	0,450	170	0,060
-290	0,200	190	0,065
-270	0,150	250	0,075
-250	0,125	300	0,080
-230	0,100	350	0,100
-210	0,100	450	0,150
-190	0,100	550	0,550

Experiencias potenciostáticas. Tratamiento de datos según la técnica de Sanghi.

Concentración de KOH = 0,75 N.

Sin agitación del electrolito.

Tabla 3.167

Potencial aplicado	Intensidad en mA.	Potencial aplicado.	Intensidad en mA.
-590	0,005	- 10	0,155
-570	0,015	10	0,155
-550	0,025	30	0,160
-530	0,010	50	0,160
-510	0,000	70	0,165
-490	0,000	90	0,170
-470	0,005	110	0,170
-430	0,010	130	0,150
-410	0,020	150	0,100
-390	0,035	170	0,050
-370	0,050	190	0,040
-350	0,115	210	0,035
-320	0,350	230	0,030
-290	0,200	250	0,025
-270	0,150	290	0,040
-250	0,125	310	0,040
-230	0,100	330	0,040
-210	0,100	350	0,045
-190	0,110	370	0,050
-170	0,115	390	0,050
-150	0,125	410	0,05 ⁰
-110	0,135	430	0,050
- 90	0,150	450	0,085
- 70	0,150	470	0,150
- 50	0,150	490	0,250
- 30	0,150	510	0,450

Concentracion de KOH = 1 N.

Sin agitación del electrolito.

Tabla 3.168

Potencial aplicado	Intensidad en mA.	Potencial aplicado	Intensidad en mA.
-560	0,075	-100	0,190
-540	0,025	- 80	0,150
-520	0,005	- 60	0,140
-500	0,005	- 40	0,140
-480	0,005	- 20	0,150
-470	0,005	0	0,170
-460	0,005	20	0,170
-440	0,050	40	0,150
-420	0,100	60	0,140
-400	0,150	80	0,125
-380	0,400	100	0,100
-310	0,250	120	0,095
-280	0,275	140	0,080
-270	0,300	160	0,070
-240	0,375	180	0,060
-220	0,375	200	0,050
-200	0,350	250	0,075
-180	0,300	300	0,090
-160	0,250	350	0,100
-140	0,250	400	0,150
-120	0,225	450	0,500

Experiencias potenciostaticas. Tratamiento de datos segun la tecnica de Sanghi.

Concentracion de KOH = 4,5 N.

Sin agitaci3n del electrolito.

$\eta = 0.120$
 $KOH = 0.1N.$

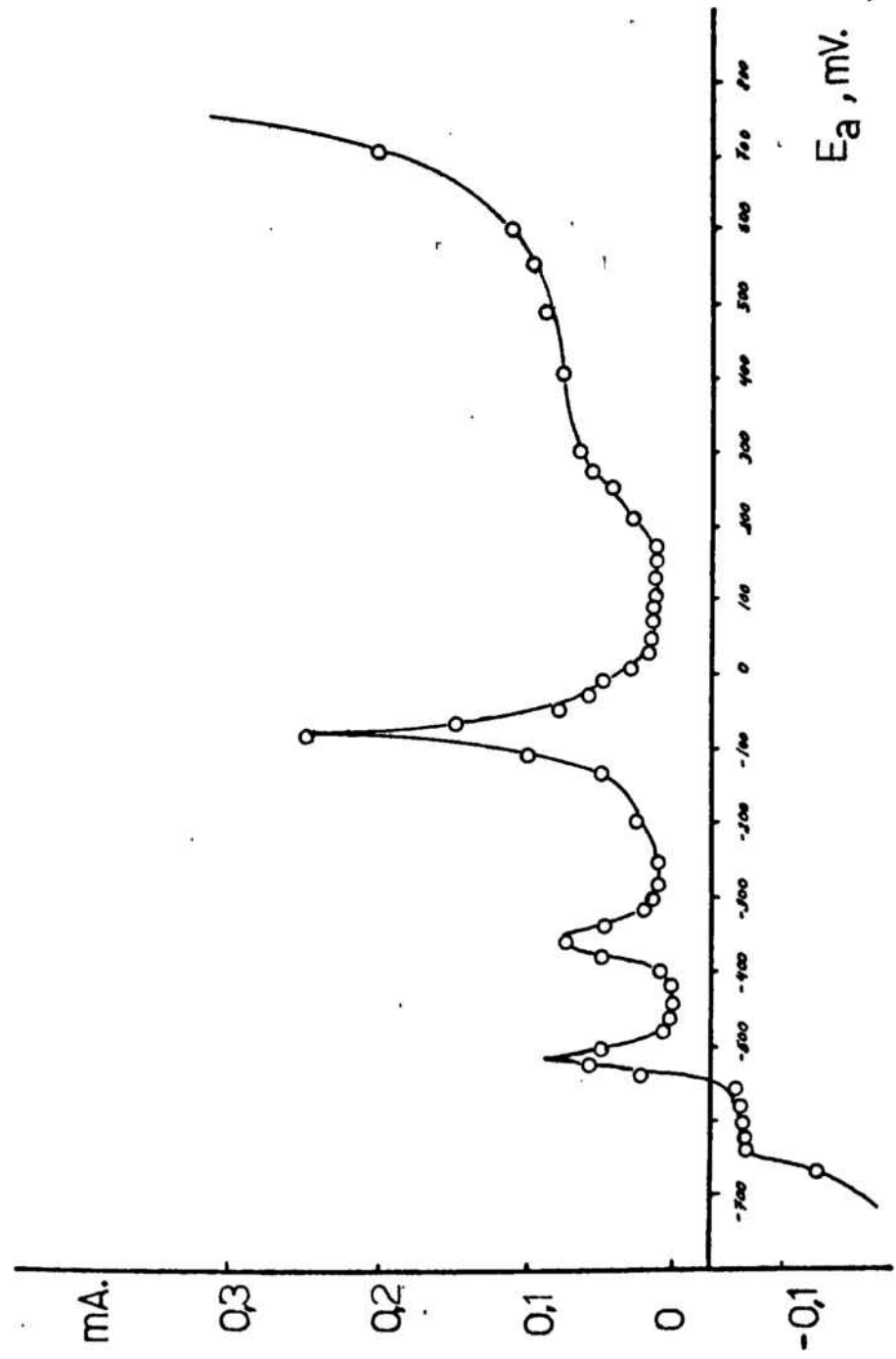
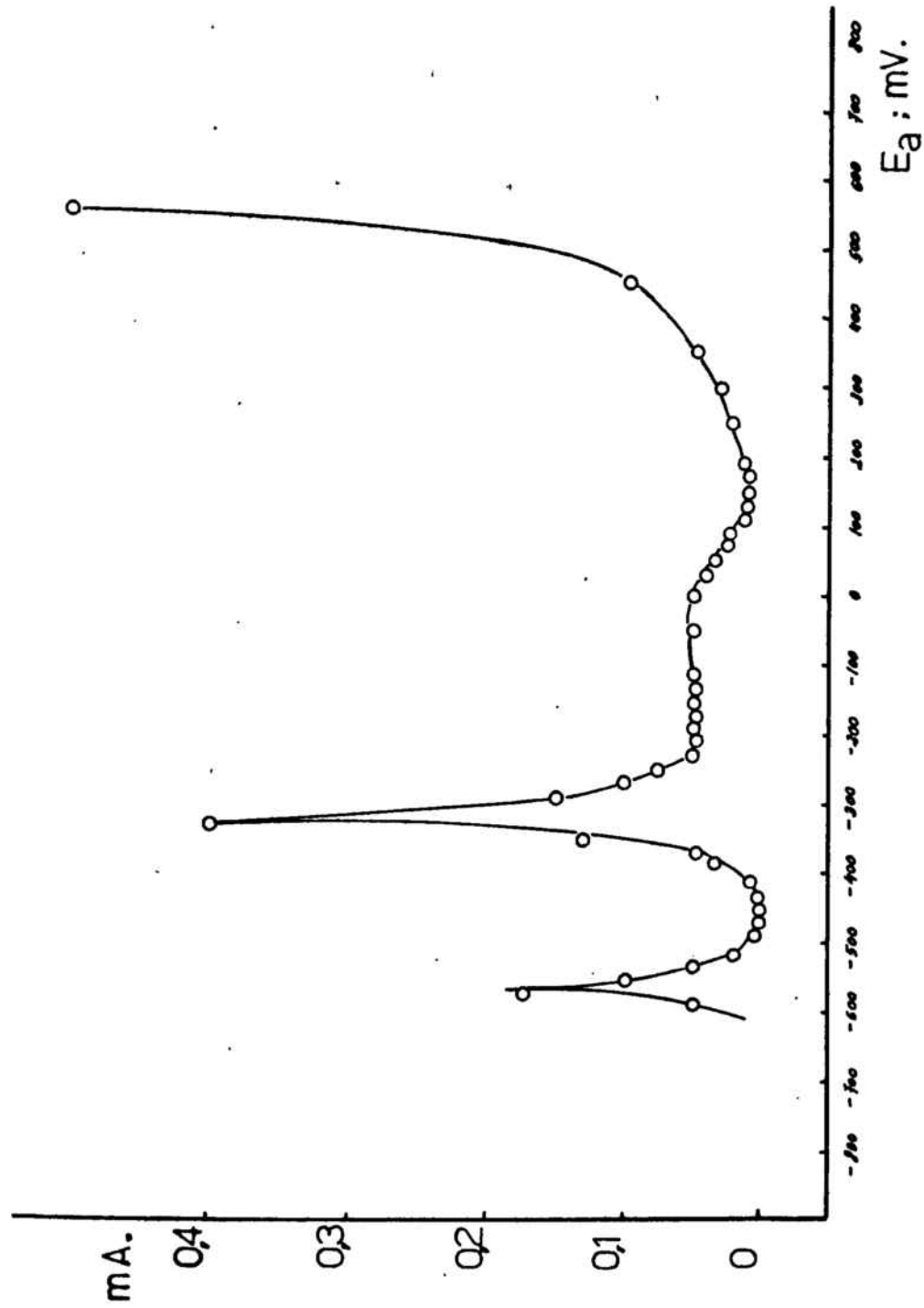


Fig. 3.140

$\text{KOH} = 0,75 \text{ N.}$

62 63



2.0%
1.0%
1.0%

788

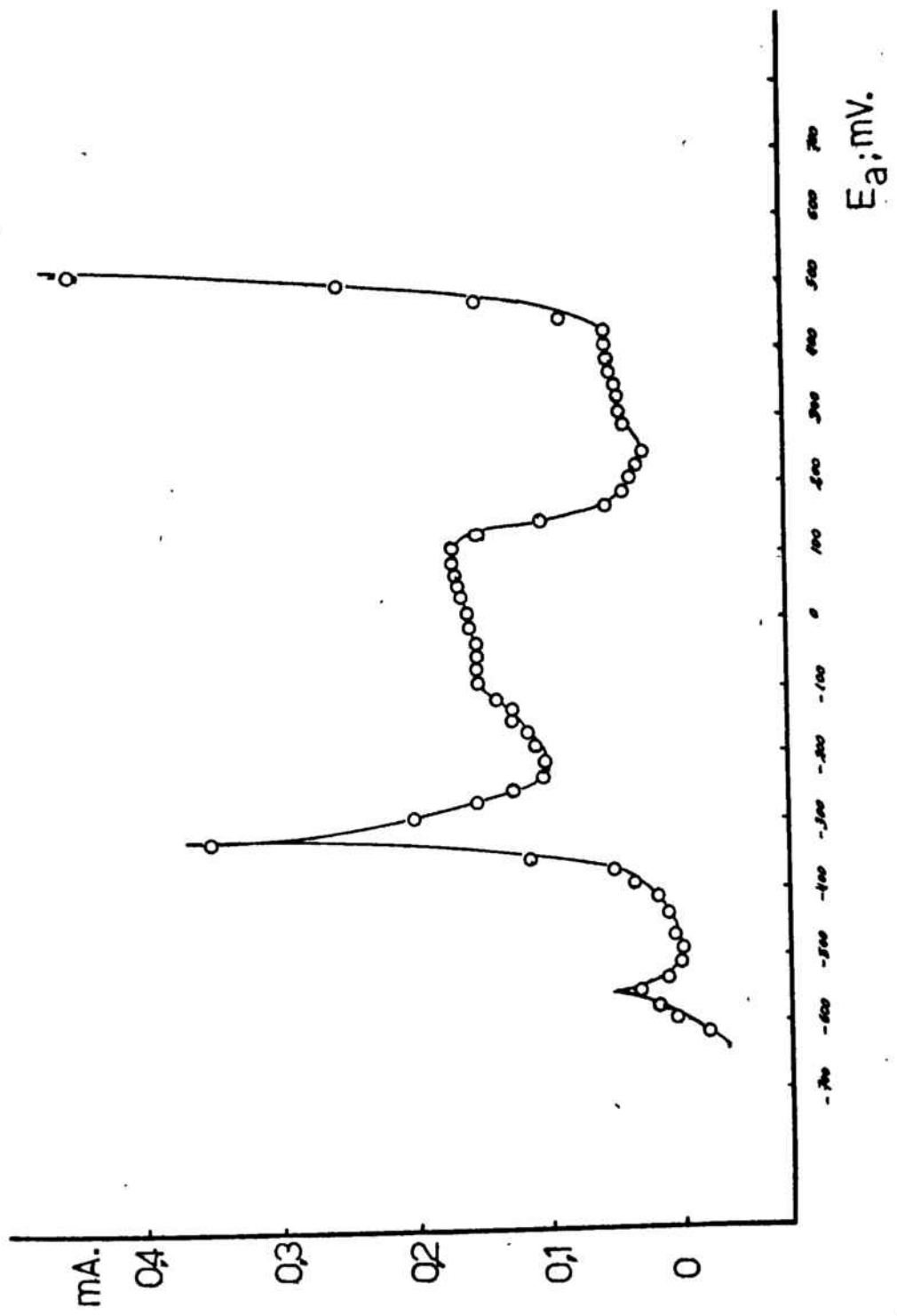
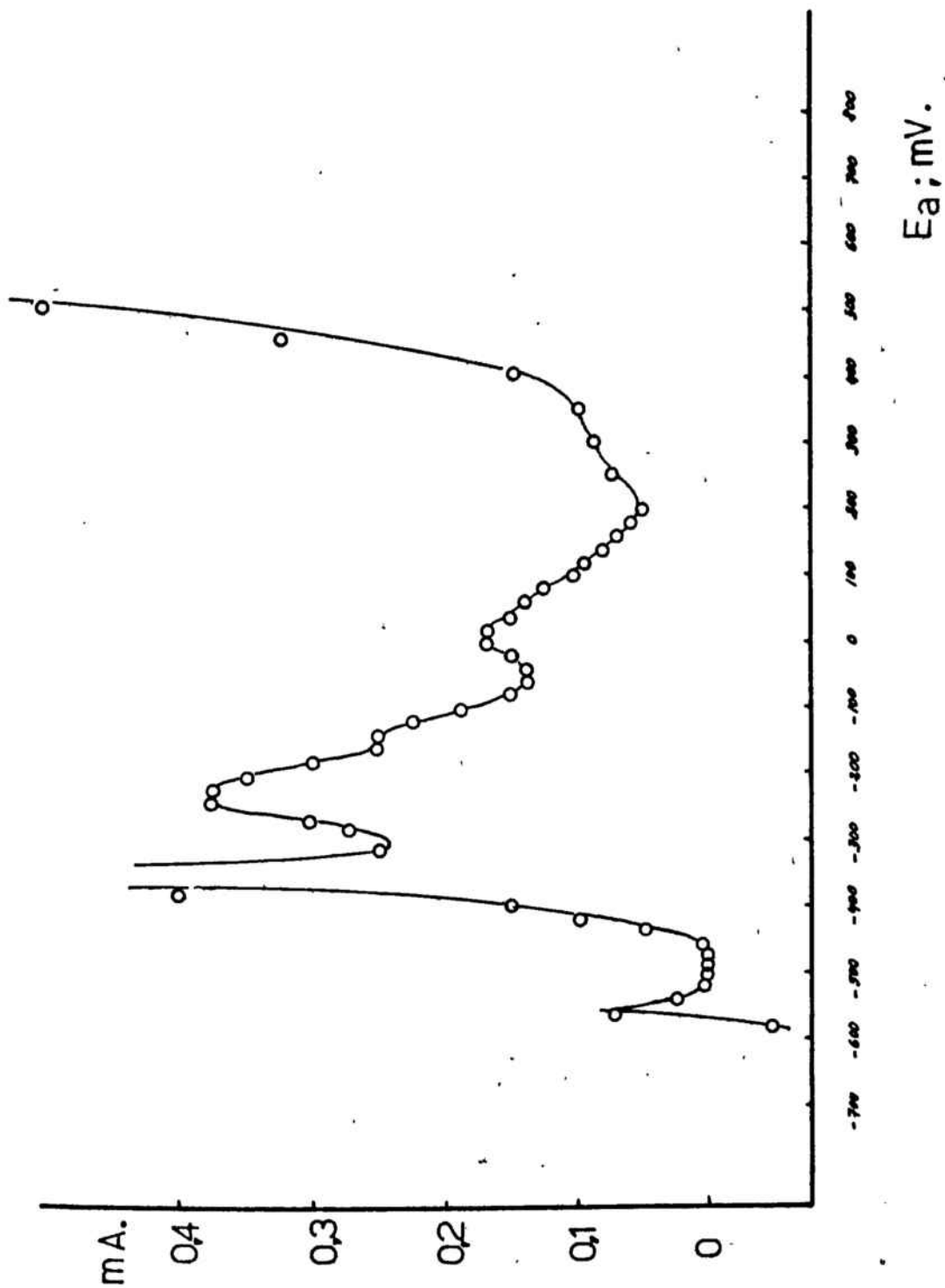


Fig. 3.142
E₀ = 1,5 V.

42 95 5



3.3.4.2.

DISCUSION

Como se ha indicado anteriormente las representaciones obtenidas mediante la técnica de I. Sanghi, son manifiestamente cualitativas, aportando una importante información sobre el comportamiento (actividad o pasividad) del electrodo frente a las distintas condiciones experimentales.

Con este fin la metódica experimental ha consistido en la variación de la concentración de hidróxido potásico de la disolución electrolítica, manteniendo la misma sin agitación mecánica.

En todas las disoluciones de trabajo (0,1 , 0,75 , 1,0 y 4,5 M. en KOH), la zona de potenciales en la que se invierte el signo de la corriente que circula a través del electrodo (corriente catódica a corriente anódica) esta comprendida entre - 600 y - 500 mV. frente al semielemento de referencia usual.

Cuando a través del electrodo ya hay circulación de corriente anódica, esta aumenta hasta alcanzar un valor máximo para potenciales comprendidos entre - 500 y - 560 mV. en todo el rango de concentraciones de base estudiadas.

A potenciales superiores a los que caracterizan este primer pico anódico, las intensidades disminuyen rápidamente hasta estabilizarse en un determinado valor muy próximo a cero.

El segundo máximo de corriente que se presenta en todas las curvas experimentales obtenidas, se situa entre - 300 y - 100 mV. El valor de la intensidad asociada a este máximo de corriente es tanto mayor cuanto mayor es la concentración de hidróxido

potásico.

El desprendimiento de oxígeno se alcanza cuando el potencial aplicado al electrodo se situa entre 550 y 700 mV.

El hecho manifiesto de que la meseta de corriente comprendida entre el segundo pico anódico y la zona de potenciales correspondientes a la evolución de oxígeno, presente una mayor altura cuanto mayor es el pH de la disolución electrolítica, es un hecho que esta de acuerdo con la suposición ampliamente compartida por los investigadores del tema, de que las películas anódicamente formadas son tanto menos pasivantes del electrodo cuanto mayor es la concentración de base o mayor es la temperatura y agitación del sistema.

Tal como se ha indicado en el tratamiento y discusión de los datos potencioestáticos, se supone que tan solo un 10 % de la corriente residual (corriente que circula a través del electrodo al cabo de 60 o 120 segundos de comenzada la experiencia potencioestática) se emplea en el proceso de disolución del electrodo.

Ello conduce a aceptar que si esta corriente residual es mayor para un determinado valor del potencial impuesto según sea mayor la concentración de hidróxido potásico, es muy probable que el carácter pasivante de la película anódica, sea inferior.

3.4. DETERMINACIONES POTENCIODINAMICAS.

3.4.1. INTRODUCCION TEORICA.

Mediante la técnica potenciodinámica, el potencial aplicado al electrodo de trabajo se hace variar linealmente con el tiempo.

$$E_{\text{aplicado}} = E_i + vt$$

Por lo general se emplea la técnica potenciodinámica cíclica, mediante la que al aplicar al electrodo una rampa de potencial a partir de un potencial inicial, este alcanza en $t = t_{\text{max}}$ su máximo valor. A continuación de este punto, se aplica la misma rampa de potencial pero con pendiente negativa.

$$E'_{\text{aplicado}} = E_{\text{max}} - vt$$

Con ello el potencial aplicado al electrodo al final del ciclo coincide con el valor que tenía inicialmente, Fig 3.143.

La variable electroquímica medida, al igual que como ocurre con la técnica potencioestática, es la corriente que circula a través del electrodo.

La curva $i = f(E)$ de respuesta supone la aparición de unos máximos de densidad de corriente localizados a unos potenciales determinados, en los que tiene lugar la reacción de electrodo. La forma general de estas curvas se señala en la figura 3.144.

Tanto la posición del pico sobre el eje de potenciales como su

Fig. 3.143

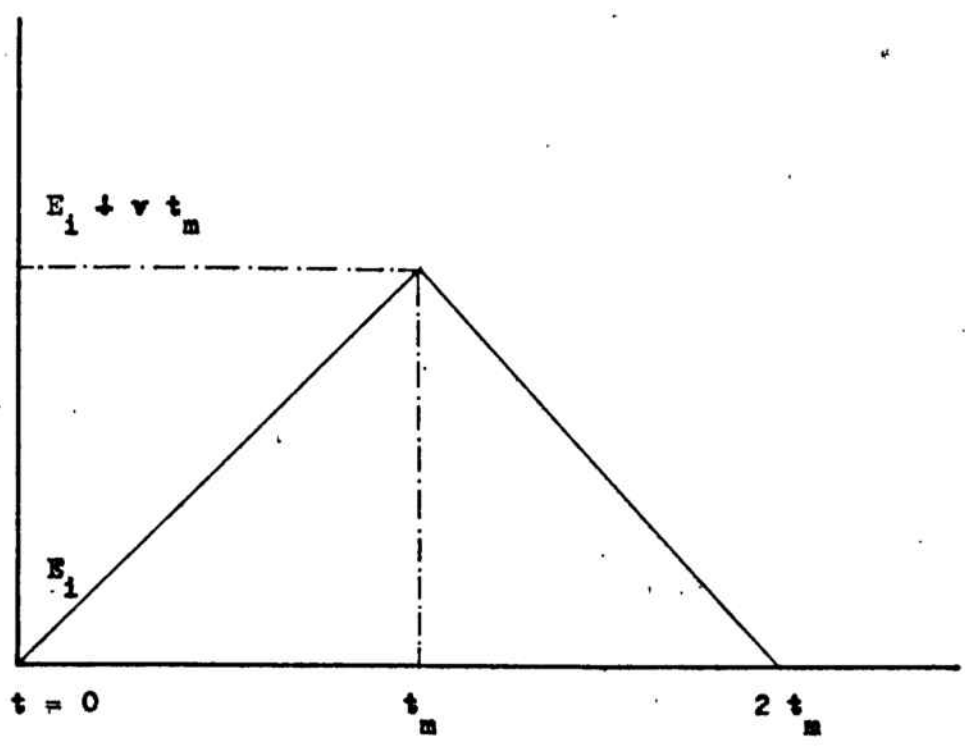
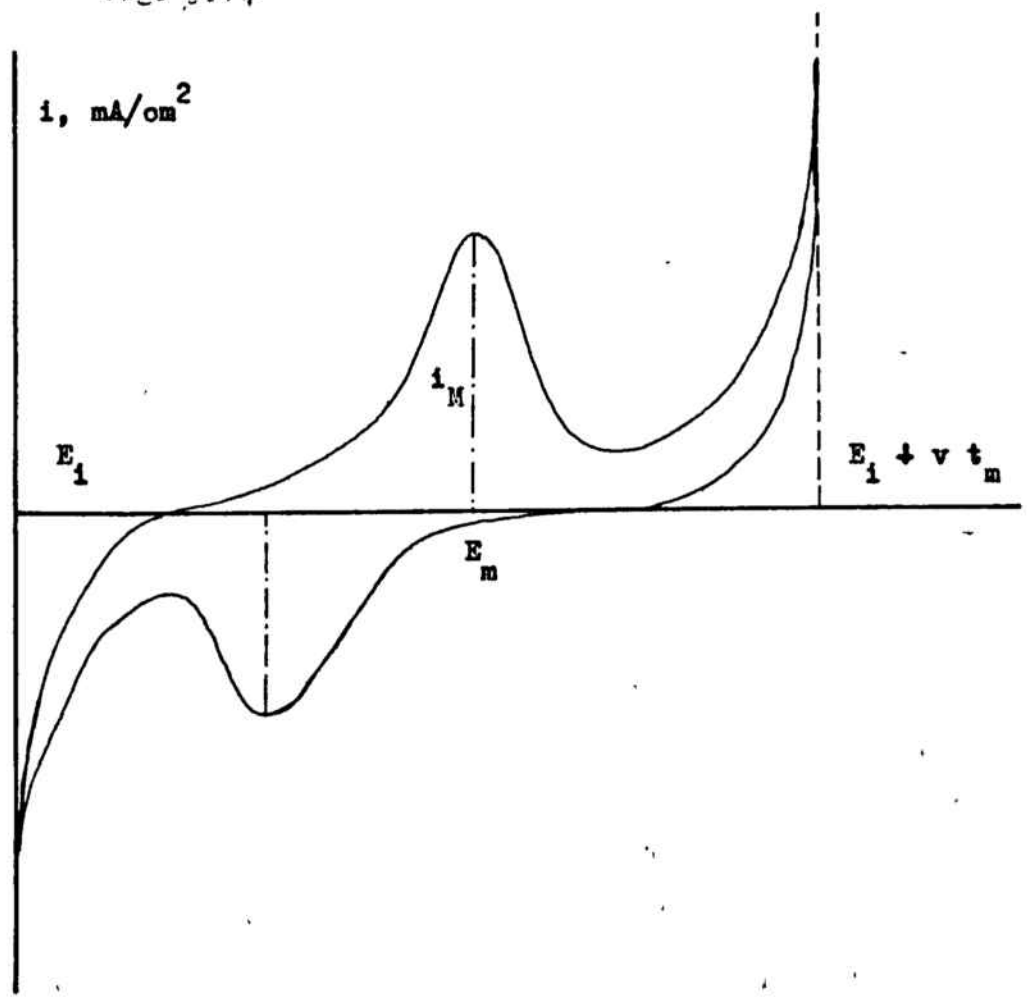


Fig. 3.144



forma y altura (densidad de corriente asociada al máximo) dependen de la velocidad de aumento del potencial, v , conocida generalmente como velocidad de barrido, acidez, composición de la disolución electrolítica, características del electrodo y naturaleza de la reacción que tiene lugar sobre el mismo.

Las ecuaciones teóricas de base para el tratamiento de los datos obtenidos según esta técnica han sido desarrolladas principalmente por Delahay (41), Schwarz (58), Nicholson (59) y Shain (60).

El método potenciodinámico es quizá el método de elección para el estudio e identificación de las reacciones elementales que tienen lugar a lo largo de todo un proceso de electrodo así como de las nuevas especies que pueden aparecer a lo largo del mismo como resultado de la combinación de reacciones químicas y electroquímicas.

La separación de los potenciales asociados al máximo del pico anódico y catódico, construídos usando una determinada velocidad de barrido, nos ofrece una evaluación directa de la constante de velocidad, supuesto se trate de un proceso irreversible.

Cuando suponemos que la reacción de transferencia de carga para un proceso de reducción, tiene lugar en condiciones reversibles, la densidad de corriente asociada al máximo potenciodinámico viene expresada por:

$$i_p = 2,72 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot c^0 \cdot v^{1/2}$$

Siendo: D = Coeficiente de difusión en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

c^0 = Concentración en el seno de la disolución en mol/cc.

v = velocidad de barrido en $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$

y el potencial de pico por :

$$E_p = E_{1/2} - 1,109 \frac{RT}{nF}$$

en donde $E_{1/2}$ es el potencial en el que la densidad de corriente tiene un valor mitad del presentado en el máximo del pico, i_p .

En condiciones totalmente irreversibles, las expresiones para las intensidades y potenciales de pico toman la forma:

$$i_p = 3,01 \cdot 10^5 n \left[\frac{2,3 RT}{bF} \right]^{1/2} D^{1/2} \nu^{1/2} c$$

en donde b es la pendiente de Tafel, obtenida a partir de la expresión logarítmica decimal, es decir :

$$i_p = 3,01 \cdot 10^5 n (\alpha)^{1/2} D^{1/2} \nu^{1/2} c$$

y

$$E_p = E_{1/2} - b \left[0,52 - \frac{1}{2} \lg (b/D) - \lg k_s + \frac{1}{2} \lg \nu \right]$$

con k_s = Constante de velocidad específica a E^0 .

Según este tratamiento tenemos un método para averiguar la reversibilidad o irreversibilidad de la reacción de transferencia de carga, observando la variación del potencial de pico, E_p , con la velocidad de barrido de potencial.

Generalmente cuando las velocidades de barrido son bajas, el proceso sigue un camino reversible, mientras que a velocidades altas aumenta el carácter irreversible del mismo.

En el caso de comportamiento irreversible, al representar el potencial de pico frente al logaritmo de la velocidad de barrido se obtendrá una buena linealidad.

El paso de un tipo de comportamiento a otro tiene lugar a partir de una velocidad de barrido característica.

La expresión para la velocidad de barrido característica se obtiene a partir de las del potencial de pico para un proceso reversible e irreversible, tomando la forma :

$$E_{1/2} - 1,1 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} - b \left[0,52 - \frac{1}{2} \lg (b/D) - \lg k_s + \frac{1}{2} \lg v_c \right]$$

es decir :

$$-1,1 \frac{RT}{nF} = -b \left[0,52 - \frac{1}{2} \lg (b/D) - \lg k_s + \frac{1}{2} \lg v_c \right]$$

Ecuación que permite al calculo de k_s conocido el valor de la velocidad de barrido crítica, el coeficiente de difusión y la pendiente de Tafel.

La técnica potenciodinámica permite pues en estos casos; reacciones de transferencia de primer orden y ausencia de complicaciones cinéticas o catalíticas, el evaluar:

a/ Pendientes de Tafel. A partir de las representaciones potencial de pico frente a la velocidad de barrido en condiciones irreversibles.

b/ Evaluación del coeficiente de transferencia del proceso, como consecuencia del conocimiento de las pendientes de Tafel

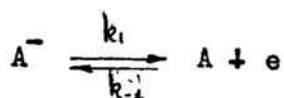
$$\alpha = \frac{RT}{bF}$$

c/ Cálculo de la constante de velocidad específica en E^0 a partir de las representaciones potencial de pico en función de la velocidad de barrido, previo cálculo de la velocidad de barrido caracte-

terística y posterior tratamiento de este valor.

Srinivasan S. y Gileadi E. (61) aplican el método potenciodinámico cíclico al estudio de la adsorción de intermedios electroquímicamente activos, siguiendo las directrices dadas en los anteriores trabajos publicados por Will y Ynorr (62 y 63).

Toman como base una reacción de transferencia de carga simple del tipo:



con k_1 y k_{-1} = constantes de velocidad para el proceso directo e inverso respectivamente.

Cuando la especie A queda adsorbida sobre el electrodo y no puede abandonarlo salvo por previa ionización a una forma cargada, se puede asociar el problema a un sistema en cuasi-equilibrio en el que la descarga de los iones tiene lugar rápidamente originando las especies que quedan adsorbidas en el electrodo.

Un importante caso particular de este tipo de reacciones, está representado por la deposición de radicales OH sobre electrodos constituidos por metales nobles, en la región de estabilidad termodinámica del agua, (64).

En el caso de un proceso de adsorción reversible, la expresión obtenida para el potencial de pico es :

$$E_P = \frac{-RT}{F} \ln K_1$$

en donde $K_1 = k_1 / k_{-1}$

mientras que para la densidad de corriente, supuesta tan sólo la contribución faradaica:

$$i_F = k \frac{d\theta}{dt}$$

dado que en el rango de potenciales en el que tiene lugar la adsorción se puede suponer que la intensidad debida a la carga de la doble capa es despreciable frente a la faradaica, tenemos:

$$i = i_F$$

$$i_{F,P} = \frac{kF}{4RT} v$$

Cuando suponemos un proceso totalmente irreversible y despreciamos en consecuencia la reacción inversa, obtenemos para el potencial de pico:

$$E_P = \frac{RT}{\beta F} \ln \frac{k\alpha F}{k_1 RT} + \frac{RT}{\alpha F} \ln v$$

En estas condiciones, la corriente faradaica según una aproximación tipo Tafel puede escribirse como:

$$i_F = k_1 (1-\theta) \exp(\alpha EF/RT)$$

en donde θ representa el grado de recubrimiento del electrodo.

Aplicando a esta expresión las condiciones de máximo, obtenemos para la corriente de pico:

$$i_{F,P} = (1-\theta) \frac{\alpha k F}{RT} v$$

la cual por un posterior tratamiento da lugar a:

$$i_{F,P} = \frac{1}{e} \frac{k\alpha F}{RT} v$$

siendo e la base de logaritmos neperianos y $RT/\alpha F$ el valor de la

pendiente de Tafel.

El recubrimiento de electrodo en el máximo, por identificación de términos entre ambas expresiones, corresponde para el caso de un proceso irreversible a :

$$1-\theta = \frac{1}{e} \quad ; \quad \theta = 0,63$$

mientras que para un proceso reversible, el valor del recubrimiento de electrodo es de 0,5.

Comparando las expresiones obtenidas a partir de los dos tratamientos indicados se observa que son formalmente idénticas si bien cuantitativamente incorporan distintos parámetros. Por ello los criterios de reversibilidad e irreversibilidad sugeridos para procesos electródicos con formación de compuestos superficiales serán probablemente válidos y coincidirán con los reseñados al final del primer tratamiento de los datos potenciodinámicos.

El tratamiento cuantitativo riguroso de los datos potenciodinámicos a los procesos de formación de compuestos sólidos superficiales sobre electrodos, sigue siendo objeto de un amplio estudio por los investigadores del tema, si bien en los últimos años se han efectuado numerosos progresos (65).

3.4.2.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

El estudio potenciodinámico se ha realizado bajo dos puntos de vista: a/ variando la concentración de KOH de la disolución electrolítica y b/ variando la velocidad de barrido del potencial. Por otra parte se ha variado también la velocidad de agitación del electrolito que se encuentra en las proximidades del electrodo.

En el caso de ausencia de agitación de la disolución electrolítica, las disoluciones sometidas a estudio han sido: 0,1 , 0,75 y 1,0 N. en KOH y las velocidades de barrido de potencial empleadas: 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, y 200 mV. s⁻¹. El hecho de no haber empleado disoluciones con concentración en KOH superior reside en el hecho de que la agitación del electrolito sobre el electrodo era claramente manifiesta variando las características físicas del metal, por lo que la reproducibilidad de los datos electroquímicos obtenidos era muy dudosa.

Se ha estudiado además, el comportamiento del electrodo cuando la velocidad de agitación del electrolito era de 2 c.c./s. Las concentraciones de KOH empleadas en este caso han sido 0,75 y 1,0 N. Las velocidades de barrido del potencial han sido las mismas que las empleadas en el estudio de las no agitadas mecánicamente.

3.4.2.1.

DISOLUCION 0,1 N. EN KOH.

En este caso, el análisis de la región anódica (intensidad-

des positivas) presenta dos zonas perfectamente diferenciadas, caracterizadas por sendos máximos manifiestos.

ZONA I. Esta comprendida entre el potencial de partida (origen de las experiencias) de - 1600 mV. y - 280 mV.

La densidad de corriente , inicialmente negativa, aumenta progresivamente al aumentar el potencial de electrodo, hasta alcanzar valores anódicos. A continuación se estabiliza, dando lugar a una meseta de corriente caracterizada por la presencia de un máximo aplanado. Los valores de potencial asimilables a este máximo aplanado oscilan entre - 600 y - 540 mV. Seguidamente la densidad de corriente aumenta paulatinamente hasta alcanzr otro máximo, i_C , y una vez sobrepasado este vuelve a disminuir.

Los potenciales a los que se localiza el máximo C, de características mucho mas nítidas que las de su precedente, oscilan entre - 100 y 0 mV., dependiendo estos valores de la velocidad de barrido a la que ha sido trazada la curva.

ZONA II La morfología de esta zona de la curva se ve importantemente afectada por la velocidad de agitación del electrolito y la concentración de VOH del mismo. En el caso de la disolución 0,1 N. en KOH, la velocidad de barrido del potencial, presenta una neta influencia sobre la forma del trazado potenciodinámico.

A velocidades de barrido bajas, Hasta 20 mV. s^{-1} , una vez sobrepasado el pico C, la corriente disminuye hasta alcanzar un valor mínimo a partir del cual vuelve a aumentar de nuevo hasta alcanzar otro máximo situado entre 0 y 100 mV., i_F .

Una vez alcanzado el punto F, la densidad de corriente disminuye hasta casi estabilizarse en valores muy bajos de la intensidad. La altura, o intensidad asociada a esta meseta es tanto mayor

cuanto mayor es la velocidad de barrido del potencial.

ZONA III. La intensidad que circula a través del electrodo presenta un valor prácticamente constante hasta que se alcanza el potencial de 700 mV. aproximadamente. A partir de este valor, un pequeño aumento en el potencial aplicado produce un aumento notorio en la densidad de corriente anódica. A estos valores de potencial se observa que en el electrodo de cobre tiene lugar un desprendimiento gaseoso de oxígeno.

En la etapa inicial, en la que la intensidad presenta un aumento brusco cuando se aumenta el potencial, se observa en el trazado potenciodinámico, la presencia de un pequeño hombro de intensidad. Como se discutirá posteriormente, la presencia de este hombro es tanto más manifiesta cuanto mayor es la concentración de KOH del electrolito, Figuras 3.145 a 3.154.

En el barrido hacia la región catódica (velocidad de barrido del potencial negativa) se distinguen a su vez tres zonas características.

ZONA IV. La densidad de corriente que circula a través del electrodo disminuye rápidamente desde los valores correspondientes al desprendimiento de oxígeno hasta alcanzar valores netamente catódicos, punto B', originando un máximo de corriente catódica, $i_{B'}$. La altura de este máximo es prácticamente insignificante si se la compara con la de los hasta ahora hallados (puntos C y F). A continuación la corriente catódica se hace prácticamente nula, hasta que cuando el potencial de electrodo alcanza el valor de -150 mV., vuelve a aumentar de una manera muy acusada.

ZONA V. La densidad de corriente catódica va aumentando hasta que alcanza un máximo de corriente, punto C', situado en una

zona de potenciales comprendido entre - 440 y - 570 mV.

La corriente catódica asociada a este pico es mayor para las velocidades de barrido elevadas.

ZONA VI. Sobrepasados los potenciales correspondientes al pico C', la densidad de corriente catódica disminuye paulatinamente hasta alcanzar un mínimo, a partir del cual vuelve a aumentar hasta que se origina un pico de intensidad i_E , situado a potenciales comprendidos entre - 750 y - 835 mV. A continuación de este pico se produce un aumento de corriente que se manifiesta entre - 920 y - 1000 mV., para luego darse un descenso brusco de la densidad de corriente catódica y posteriormente un aumento que empieza a tener lugar en los potenciales próximos al desprendimiento de hidrógeno. A estos valores (- 1000 mV. e inferiores) se observa en el electrodo un desprendimiento gaseoso, atribuible como se ha indicado a la formación de hidrógeno.

Un hecho adicional digno de mención que se puede constatar en los trazados potenciodinámicos es que el área encerrada por la curva anódica es comparable al área encerrada por la curva catódica. Este hecho está en consonancia con los resultados obtenidos a partir de la técnica galvanostática, en los que se observaba que para disoluciones diluidas y sin velocidad de agitación del electrolito, el rendimiento de corriente (relación entre la carga empleada en la reducción de las especies electrogeneradas y la carga empleada en su formación) presenta valores próximos a la unidad.

3.4.2.2.

DISOLUCION 0.75 N. EN IOH.

En el caso de las disoluciones 0,75 N. en hidróxido potásico, el trazado de la curva potenciodinámica que se obtiene es muy semejante al hallado para las disoluciones más diluidas, si bien cabe señalar algunas diferencias interesantes.

En primer lugar y para todas las velocidades de barrido empleadas se constata que las correspondientes intensidades anódicas son superiores en este caso que en el anterior. Esta secuencia se mantiene en las disoluciones 1,0 N. en KOH.

En la ZONA I el prepico correspondiente al primer máximo, que en disoluciones diluidas era poco nítido, aquí aparece un poco más definido. Se localiza en una zona de potenciales comprendida entre - 570 y - 510 mV., manteniéndose sus características de hombro o meseta de corriente dado que la intensidad aumenta gradualmente desde i_X hasta i_C , pasando por un mínimo muy impreciso.

Al igual que sucedía anteriormente, en la ZONA II a bajas velocidades de barrido aparece un solo pico de corriente que se desdoble en dos cuando las velocidades de barrido son considerables; 50 mV. s⁻¹ o superiores. En este caso el pico asociado al punto C se encadena con el D a través de una meseta anódica de corriente.

En lo referente a la ZONA III del semiciclo anódico, el hombro de corriente que precede al aumento brusco de la misma, simultáneo con el desprendimiento de oxígeno sobre el electrodo es también más acusado que en el caso de las disoluciones diluidas.

En la primera zona del semiciclo catódico, ZONA IV, se presenta un comportamiento semejante al ya descrito para las disoluciones más diluidas. Con respecto a la ZONA V, el comportamiento también es semejante al manifestado anteriormente.

Para la ZONA VI, a velocidades de barrido altas el comportamiento es comparable al presentado por las disoluciones diluidas,

mientras que a medida que va disminuyendo la velocidad de barrido de potencial, se invierte la ordenación del pico E' y F', dándose primero una meseta y luego el pico. Cuando la velocidad de barrido es muy pequeña, 1 y 2 mV. s⁻¹ aparece tan solo un pico catódico a potenciales intermedios en los que luego aparecen la meseta y el pico.

Se observa que el área encerrada por el semiciclo anódico es ligeramente superior a la encerrada por el semiciclo catódico.

3.4.2.3.

DISOLUCION 1,0 N. EN KOH.

Para este caso, el comportamiento es similar al presentado por las disoluciones 0,75 N. en KOH, si bien aun es mas acusada la presencia de un solo pico anódico en la ESCA II (punto E), que a velocidades de barrido superiores a 100 mV. s⁻¹ también se desdobra en otros dos (puntos E' y F).

Sigue disminuyendo la relación carga catódica / carga anódica.

3.4.2.4.

DISOLUCIONES AGITADAS

Estas experiencias se han llevado a cabo en disoluciones 0,75 y 1,0 N. en KOH. La velocidad de agitación del electrolito presente en las proximidades del electrodo, ha sido de 2,0 c.c. s⁻¹.

En ambos casos el comportamiento de las curvas es muy semejante al presentado por la disolución 1,0 N. en KOH, presentando el pico E un doblamiento en otros dos, a velocidades de barrido de potencial suficientemente elevadas.

FIG. 3.115

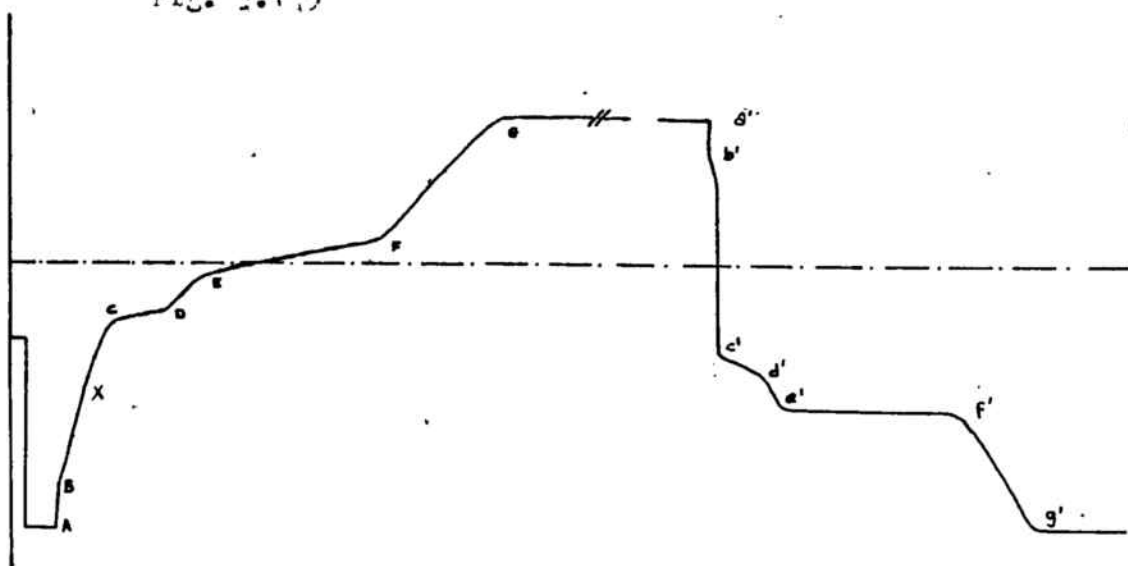


FIG. 3.116

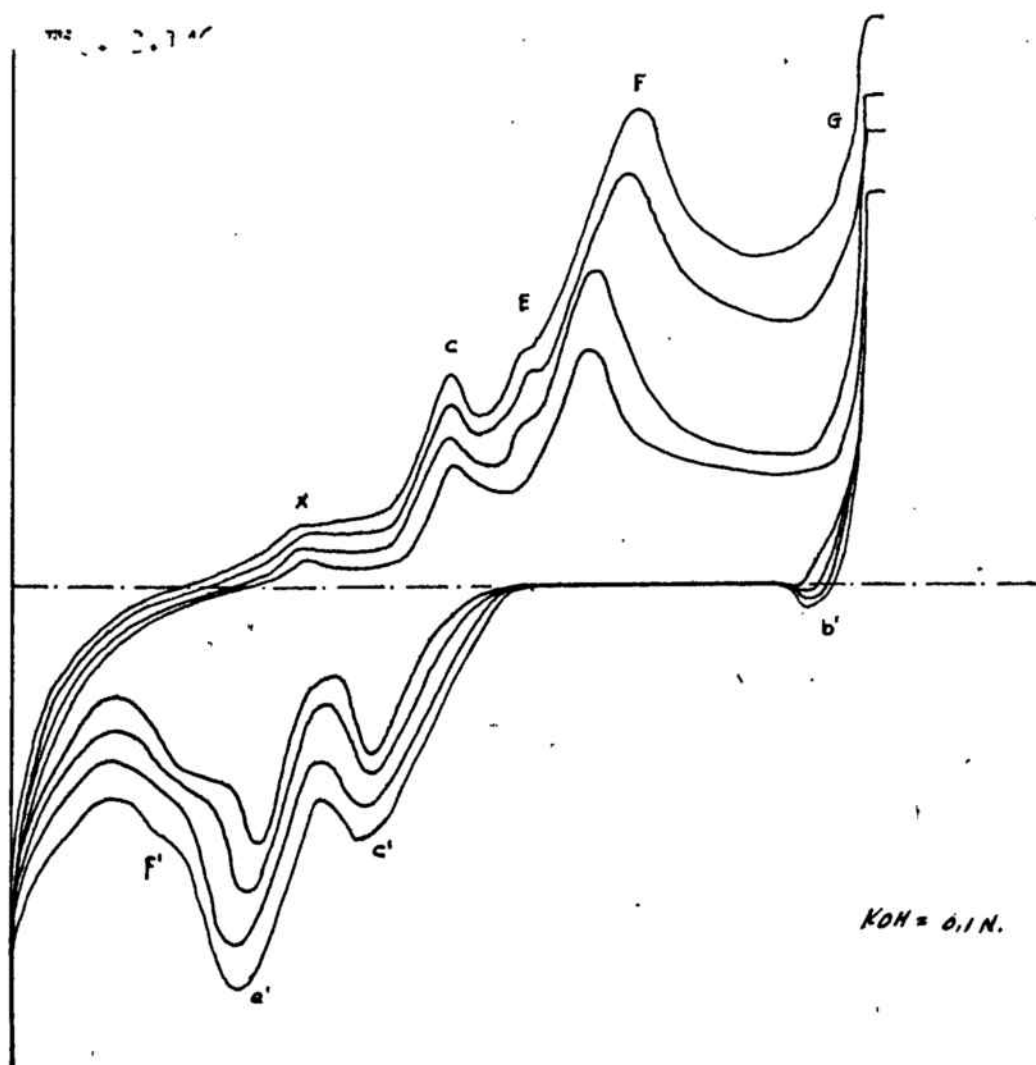


FIG. 2.147

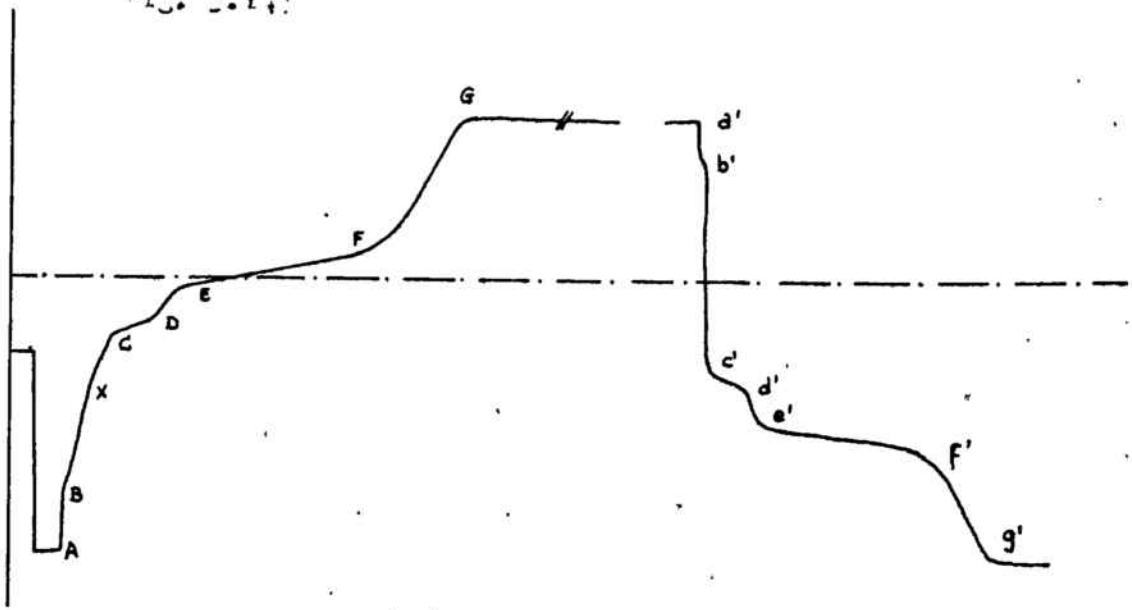
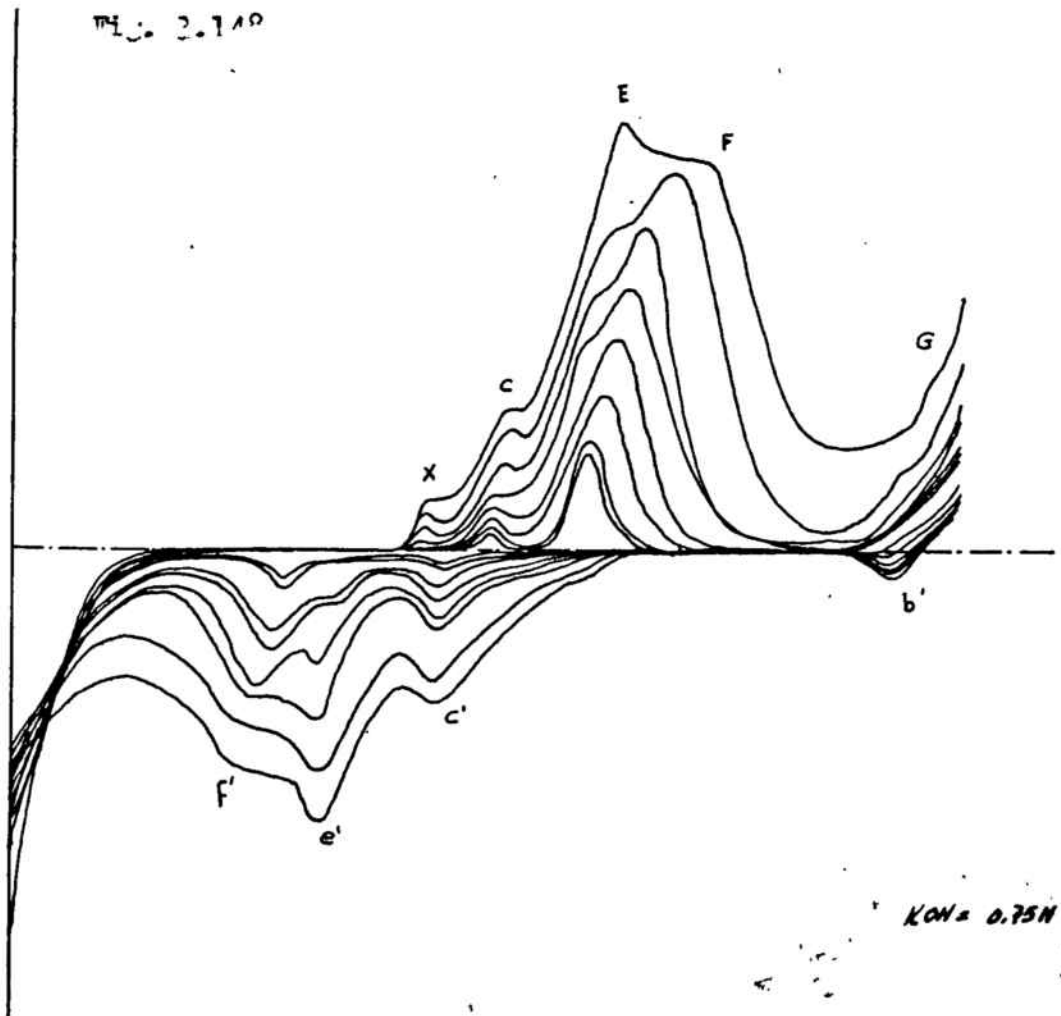


FIG. 2.148



KOH = 0.75N

Fig. 2.149

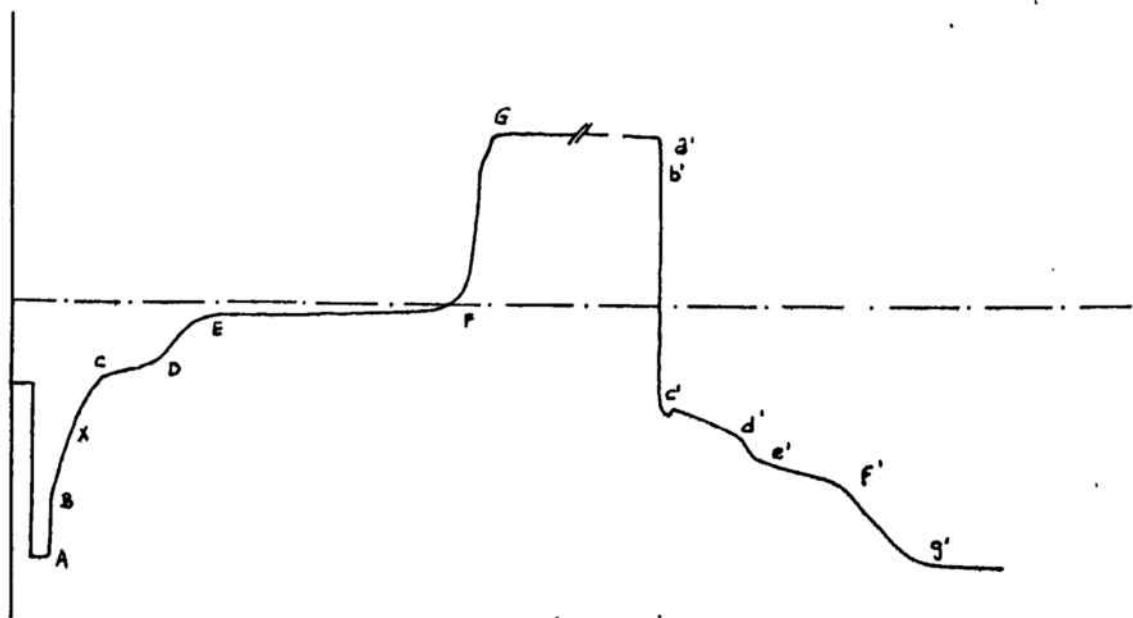


Fig. 2.150

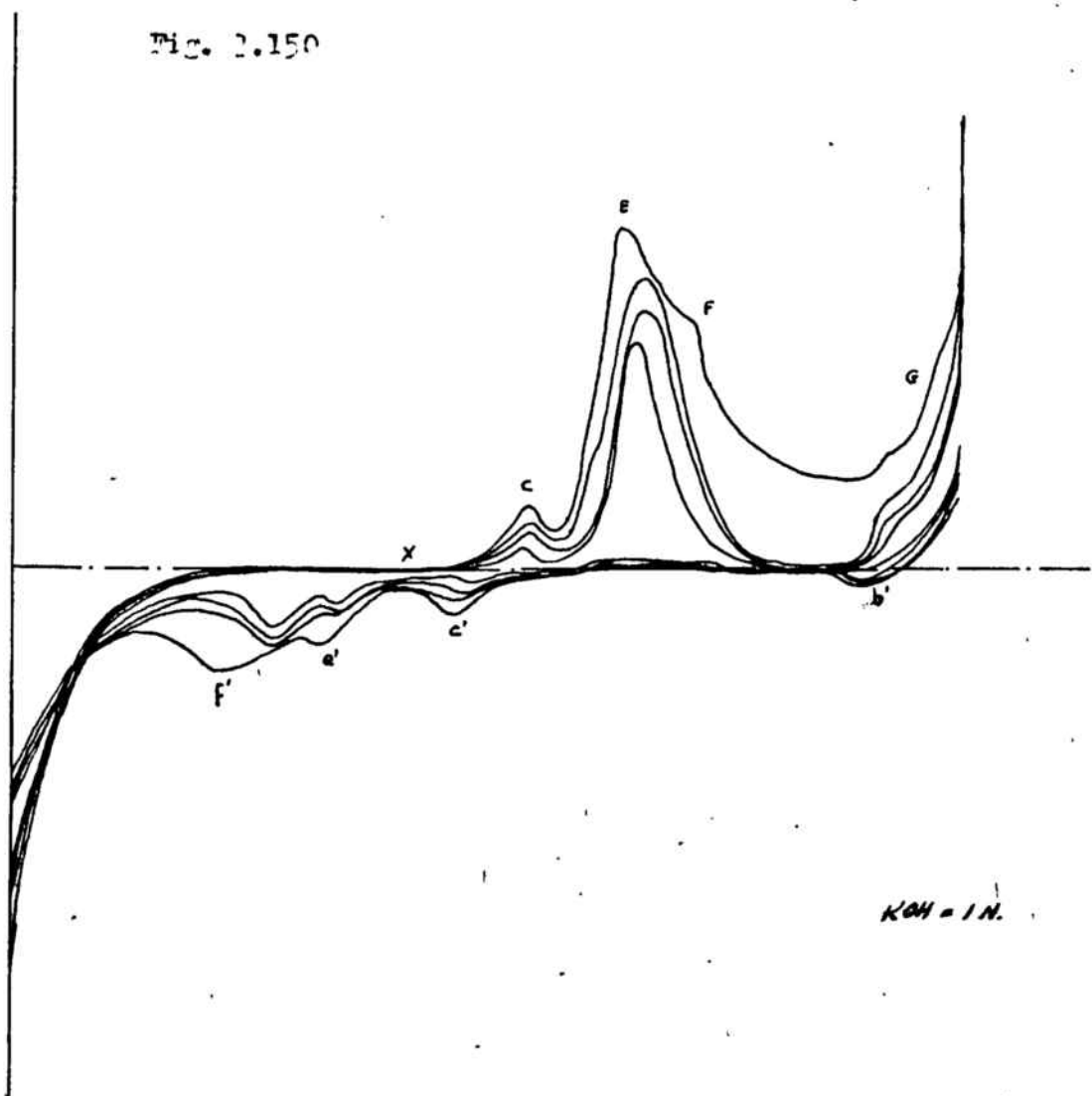


FIG. 2.151

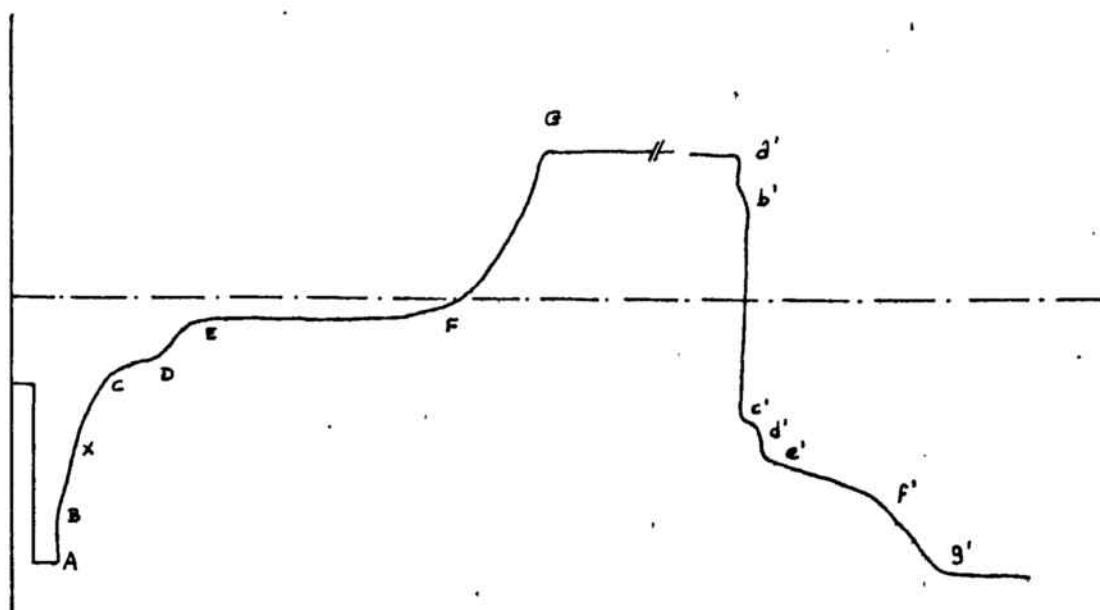


FIG. 2.152

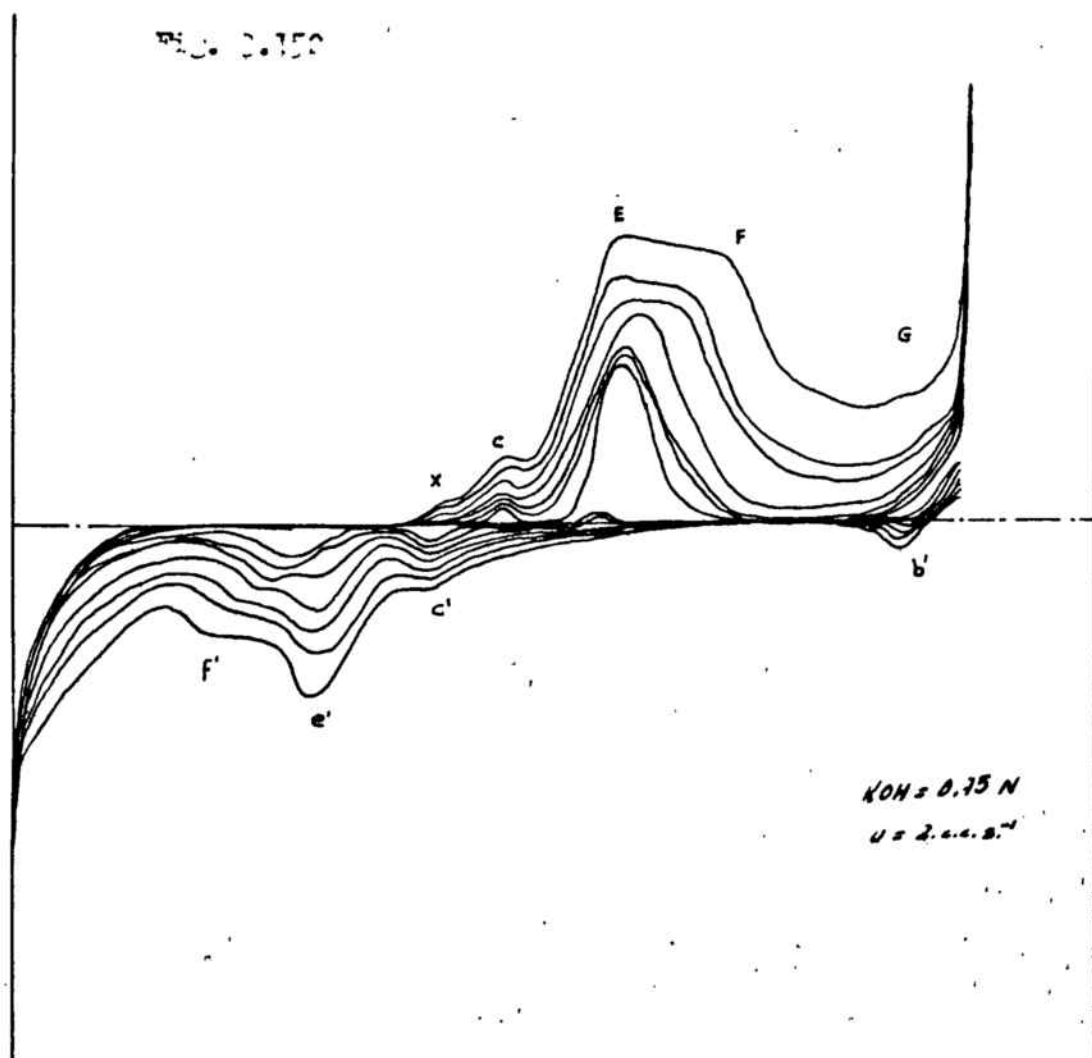


Fig. 0.152

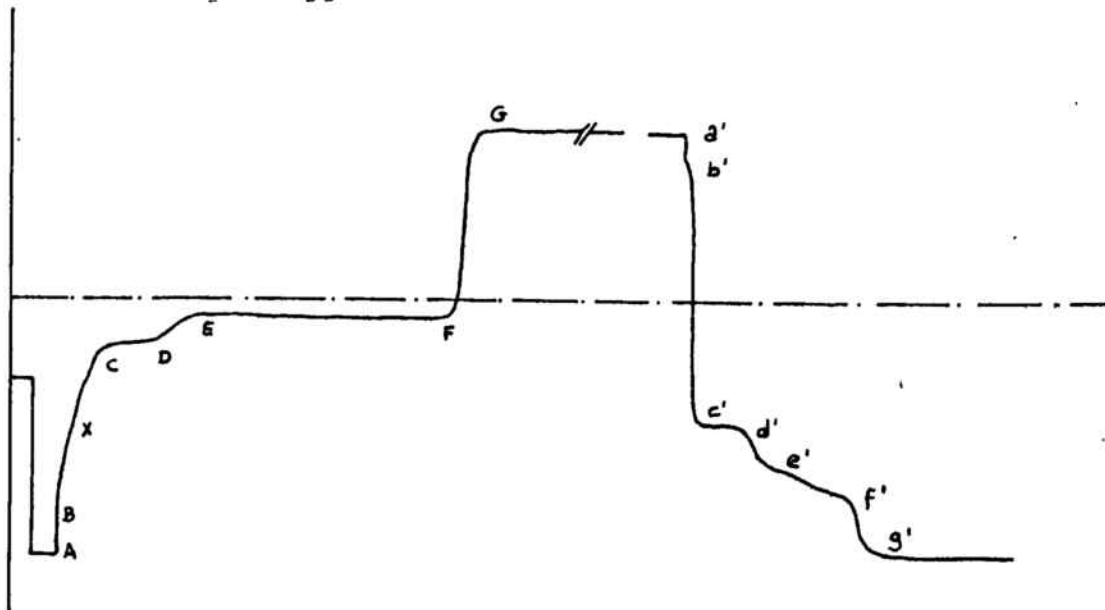
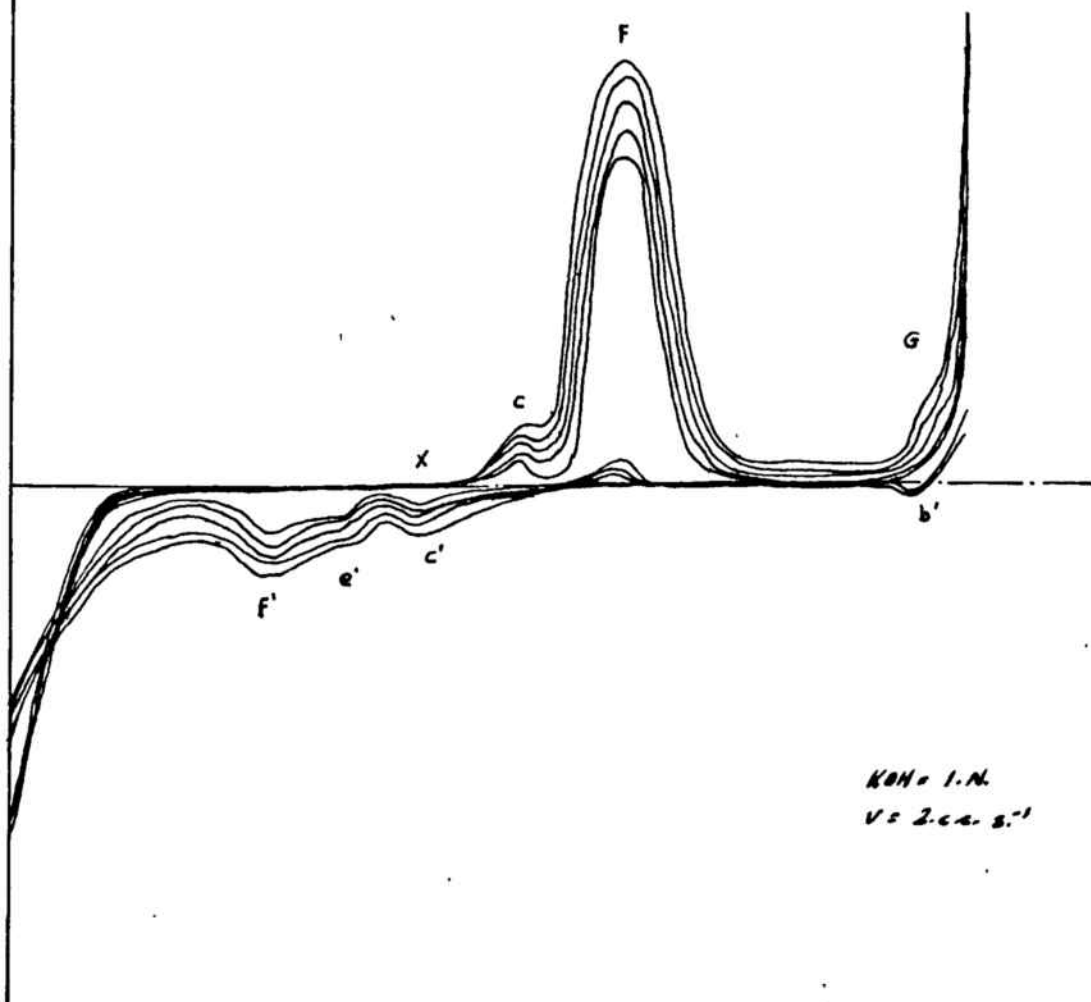


Fig. 0.154



3.4.3.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

En lo que se refiere al tratamiento de los datos experimentales obtenidos mediante la tecnica potenciodinámica, se ha procedido a representar el potencial a que aparece el pico de corriente frente al logaritmo neperiano de la velocidad de barrido del potencial a la que ha sido conducida la experiencia.

El tratamiento se ha efectuado para el pico C y F en el semiciclo anódico y para el pico C' y F' del semiciclo catódico. El hombro X por sus características morfológicas no permite la caracterización del pico con la exactitud deseable. En cuanto al punto E del semiciclo anódico, recordemos que presentaba un desdoblamiento a elevadas velocidades de barrido, mientras que cuando estas eran menores presentaba un pico único (valores coincidentes con los considerados para el pico F)

El pico G, de características de trazado también poco nítidas, no ha permitido el tratamiento cuantitativo de los datos experimentales. No obstante parece ser que este pico se manifiesta muy poco sensible a la variación de velocidad de barrido potenciodinámica.

En el semiciclo catódico nos encontramos con una problemática muy similar a la apuntada para el proceso anódico.

En lo que se refiere al primer pico que encontramos, pico B' tampoco permite el perfecto conocimiento del potencial, si bien, en una primera aproximación parece presentar tan sólo una variación de 20 mV respecto a un valor medio, para todas las veloci-

dades de barrido experimentales.

El pico C^o permite un perfecto tratamiento de los datos experimentales. Respecto al pico F^o ocurre un fenómeno parecido al citado para los picos E y F correspondientes al trazado anódico; a bajas velocidades de barrido presenta tan solo un pico de intensidad, mientras que cuando v aumenta, el pico de corriente se desdobra en un pico y una meseta.

Las representaciones efectuadas se han llevado a cabo tomando tan sólo en consideración los potenciales asociados al pico catódico, dada la dificultad de precisar exactamente el potencial a que ocurre la meseta de corriente asociada al pico.

El estudio se ha llevado a cabo en disoluciones sin agitación peristáltica 0,1 , 0,75 , y 1,0 N. en KOH y en disoluciones 0,75 y 1,0 N. sometiendo al electrolito presente en las proximidades del electrodo a una agitación de 2 c.c. s⁻¹.

Los resultados obtenidos por este tratamiento se señalan en las figuras 3.155 a 3.166.

En lo referente al segundo pico anódico (pico F^o) se encuentra que el valor de la pendiente: potencial de pico frente al logaritmo neperiano de la velocidad de barrido presenta valores cercanos a 0,032 V.década⁻¹, para las disoluciones 0,1 N. en KOH, mientras que para las disoluciones 0,75 y 1,0 N. el valor de la pendiente se puede asimilar a 0,035 y 0,040 V. década⁻¹ respectivamente.

A partir de estos valores de la pendiente y aceptando que se dan condiciones propias de un proceso irreversible; es decir :

$$E_p = E_{1/2} - \frac{b}{2} \ln v - b \cdot Cte$$

hallaríamos para la pendiente de Tafel, "b", un valor de 0,064 para el caso de la disolución 0,1 N en KOH y 0,070 y 0,080 para las disoluciones 0,75 y 1,0 N. respectivamente.

Respecto al primer pico anódico (pico C) se constata que presenta muy poca variación del potencial de pico cuando se varía la velocidad de barrido del potencial. Este comportamiento es tanto mas manifiesto cuando menor es la magnitud de la velocidad de barrido. Por el hecho de esta constancia en el potencial de pico, se puede aceptar que el proceso de electrodo se asocia a un proceso de transferencia de carga llevado a cabo en condiciones reversibles.

Este comportamiento del electrodo, en lo que se refiere a este primer pico, se manifiesta independiente de la concentración de hidróxido potásico del electrolito.

En el semiciclo catódico se observa que para el primer pico de corriente evaluado, (pico C'), el electrodo presenta un comportamiento reversible a bajas velocidades de barrido (independencia entre los valores del potencial a que aparece el pico catódico y la velocidad de barrido del potencial), cambiando a partir de un valor próximo a 2 mV.s^{-1} a un comportamiento propio de un proceso irreversible (disminución del potencial de pico catódico al aumentar la velocidad de barrido).

Respecto al segundo pico catódico, presenta un comportamiento manifiestamente irreversible, con valores de la pendiente: potencial de pico frente a la velocidad de barrido de $-0,038 \text{ V. década}^{-1}$.

Tabla 3.169

Pico F

Velocidad de barrido. mV/s.	ln v (en V/s.)	E _F
2,00	-6,2146	50
5,00	-5,2943	70
10,00	-4,6052	90
20,00	-3,9120	130
50,00	-2,9957	230
100,00	-2,3026	380

Pico C

Velocidad de barrido. mV./s.	ln v (en V/s.)	E _C
2,00	-6,2146	-290
5,00	-5,2983	-280
10,00	-4,6052	-280
20,00	-3,9120	-280
50,00	-2,9957	-270
100,00	-2,3026	-240

Concentración de KOH = 0,1 N.

Sin agitación del electrolito.

Tabla 3.170Pico C'

Velocidad de barrido. mV/s.	ln v (en V/s.)	E _{C'}
2,00	-6,2146	-410
5,00	-5,2983	-440
10,00	-4,6052	-460
20,00	-3,9120	-490
50,00	-2,9957	-540
100,00	-2,3026	-580

Pico F'

Velocidad de barrido. mV/s.	ln v (en V./s.)	E _{F'}
2,00	-6,2146	-740
5,00	-5,2983	-750
10,00	-4,6052	-770
20,00	-3,9120	-800
50,00	-2,9957	-840
100,00	-2,3026	-910

Concentración de KOH = 0,1 N.

Sin agitación del electrolito.

Tabla 3.171

<u>Pico F</u>	Velocidad de barrido. mV./s.	$\ln v$ (en V./s.)	E_F
	1,00	-6,9078	-80
	2,00	-6,2146	-50
	5,00	-5,2983	-40
	10,00	-4,6052	0
	20,00	-3,9120	20
	50,00	-2,9957	60
	100,00	-2,3026	160
	200,00	-1,6094	240

<u>Pico C</u>	Velocidad de barrido. mV./s.	$\ln v$ (en V./s.)	E_C
	1,00	-6,9078	-340
	2,00	-6,2146	-340
	5,00	-5,2983	-340
	10,00	-4,6052	-330
	20,00	-3,9120	-330
	50,00	-2,9957	-320
	100,00	-2,3026	-300
	200,00	-1,6094	-310

Concentración de KOH = 0,75 N.

Sin agitación del electrolito.

Tabla 3.172

<u>Pico C'</u>	Velocidad de barrido. mV./s.	ln V (en V./s.)	E _{C'}
	1,00	-6,9078	-420
	2,00	-6,2146	-420
	5,00	-5,2983	-465
	10,00	-4,6052	-490
	20,00	-3,9120	-500
	50,00	-2,9957	-550
	100,00	-2,3026	-570
	200,00	-1,6094	-580
	500,00	-0,6932	-660

<u>Pico F'</u>	Velocidad de barrido: mV./s.	ln v (en V./s.)	E _{F'}
	1,00	-6,9078	-740
	2,00	-6,2146	-740
	5,00	-5,2983	-750
	10,00	-4,6052	-790
	20,00	-3,9120	-830
	50,00	-2,9957	-850
	100,00	-2,3026	-870
	200,00	-1,6094	-900

Concentración de KOH = 0,75 N.

Sin agitación del electrolito.

Tabla 3.173

<u>Pico F</u>	Velocidad de barrido. mV./s.	$\ln v$ (en V./s.)	E_F
	1,00	-6,9078	-80
	2,00	-6,2146	-60
	5,00	-5,2983	-40
	10,00	-4,6052	10
	20,00	-3,9120	30
	50,00	-2,9957	70
	100,00	-2,3026	150
	200,00	-1,6094	240

<u>Pico C</u>	Velocidad de barrido. mV./s.	$\ln v$ (en V./s.)	E_C
	1,00	-6,9078	-340
	2,00	-6,2146	-340
	5,00	-5,2983	-340
	10,00	-4,6052	-330
	20,00	-3,9120	-330
	50,00	-2,9957	-320
	100,00	-2,3026	-310
	200,00	-1,6094	-320

Concentración de KOH = 1,0 N.

Sin agitación del electrolito.

Tabla 3.174

Pico C'

velocidad de barrido. mV./s.	ln v (en V./s.)	E _{C'}
1,00	-6,9073	-420
2,00	-6,2146	-420
5,00	-5,2983	-460
10,00	-4,6052	-480
20,00	-3,9120	-500
50,00	-2,9957	-550
100,00	-2,3026	-570

Pico F'

velocidad de barrido. mV./s.	ln v (en V./s.)	E _{F'}
1,00	-6,9073	-770
2,00	-6,2146	-770
5,00	-5,2983	-760
10,00	-4,6052	-770
20,00	-3,9120	-770
50,00	-2,9957	-790
100,00	-2,3026	-800
200,00	-1,6094	-830

Concentración de KOH = 1,0 N.

Sin agitación del electrolito.

Fig. 3.157

KOH = 0,1 N.

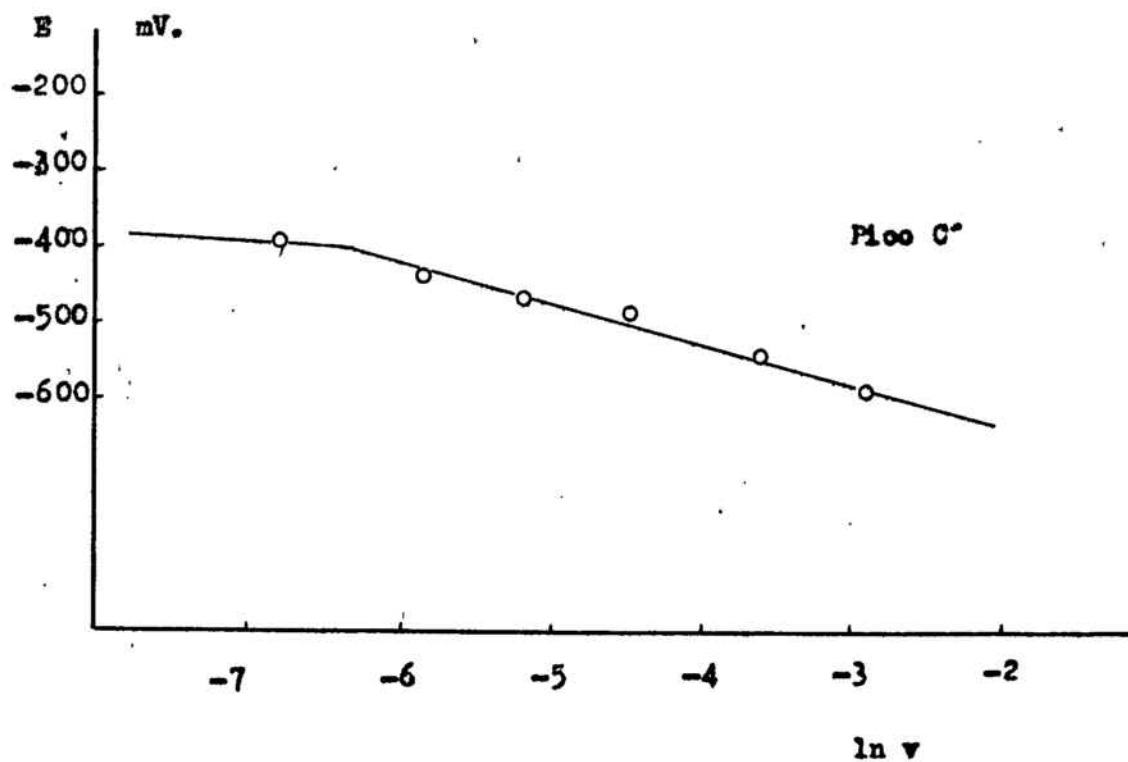


Fig. 3.158

KOH = 0,1 N.

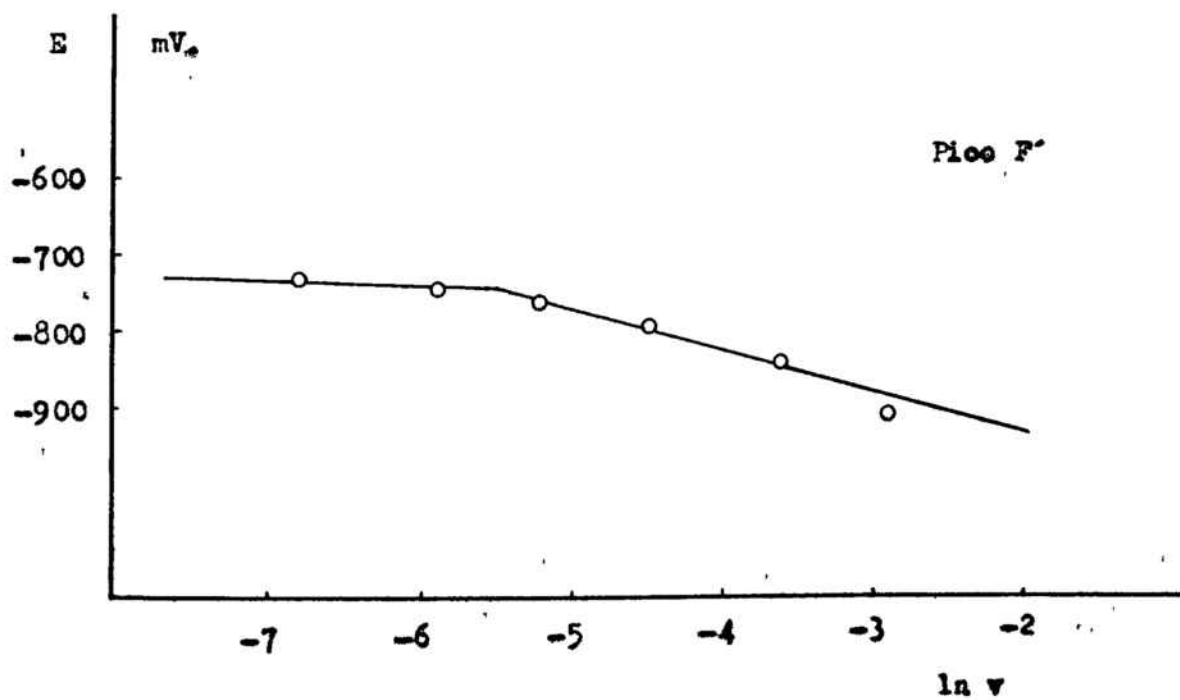


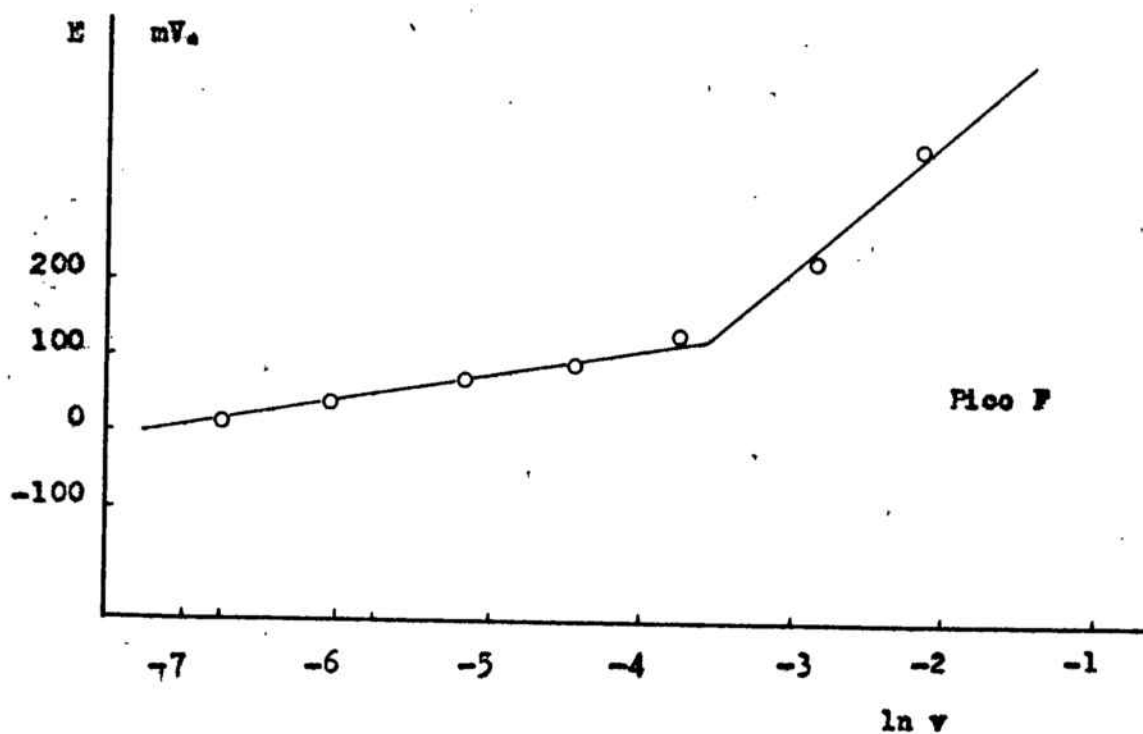
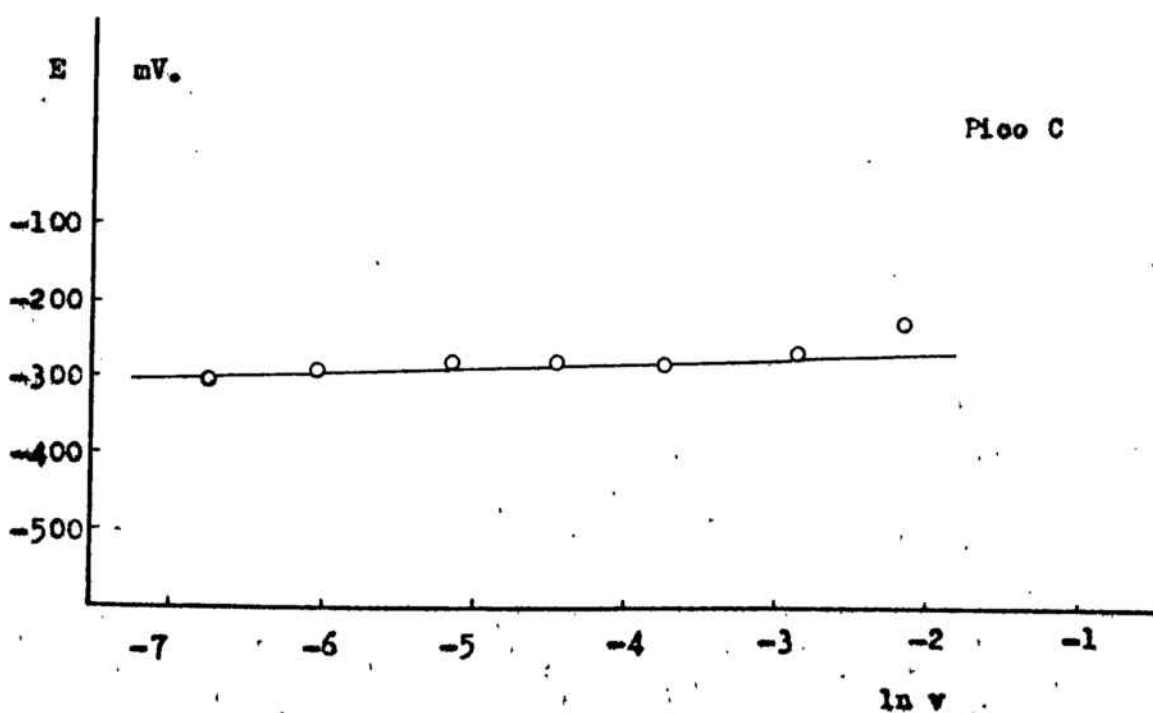
FIG. 2.152 $K_{OH} = 0,1 \text{ M}$ FIG. 2.160 $K_{OH} = 0,1 \text{ M}$ 

Fig. 2.155 $KOH = 0,75 M$

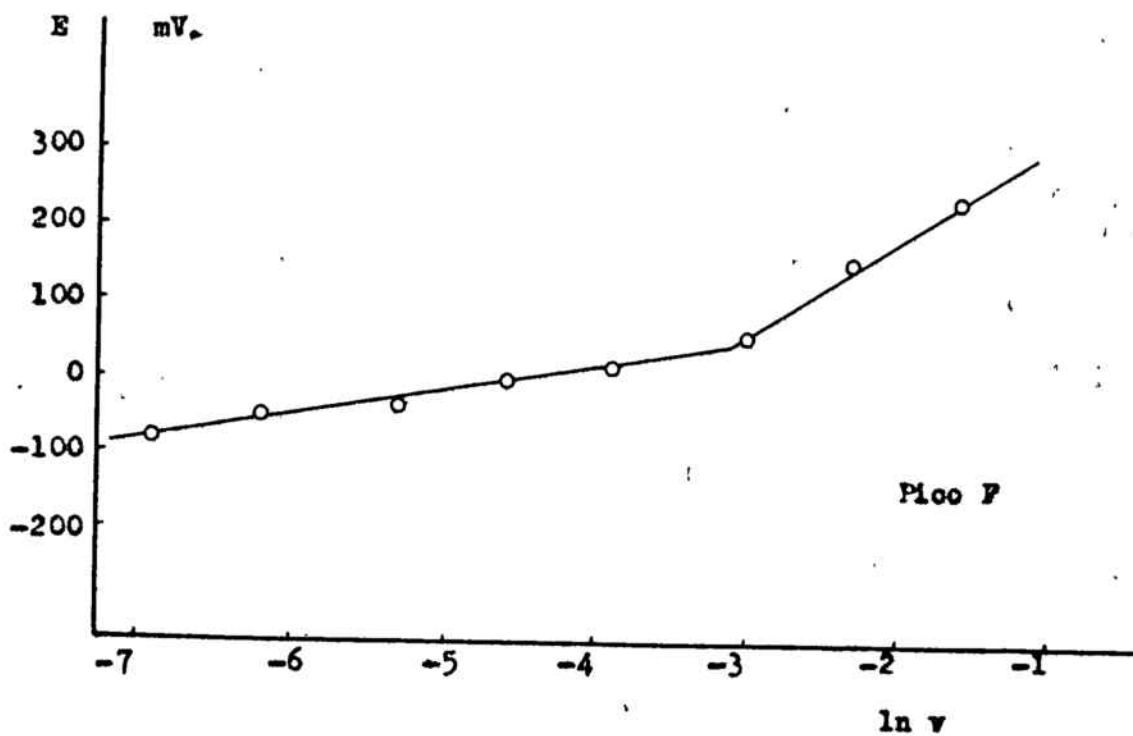


Fig. 2.156 $KOH = 0,75 M$

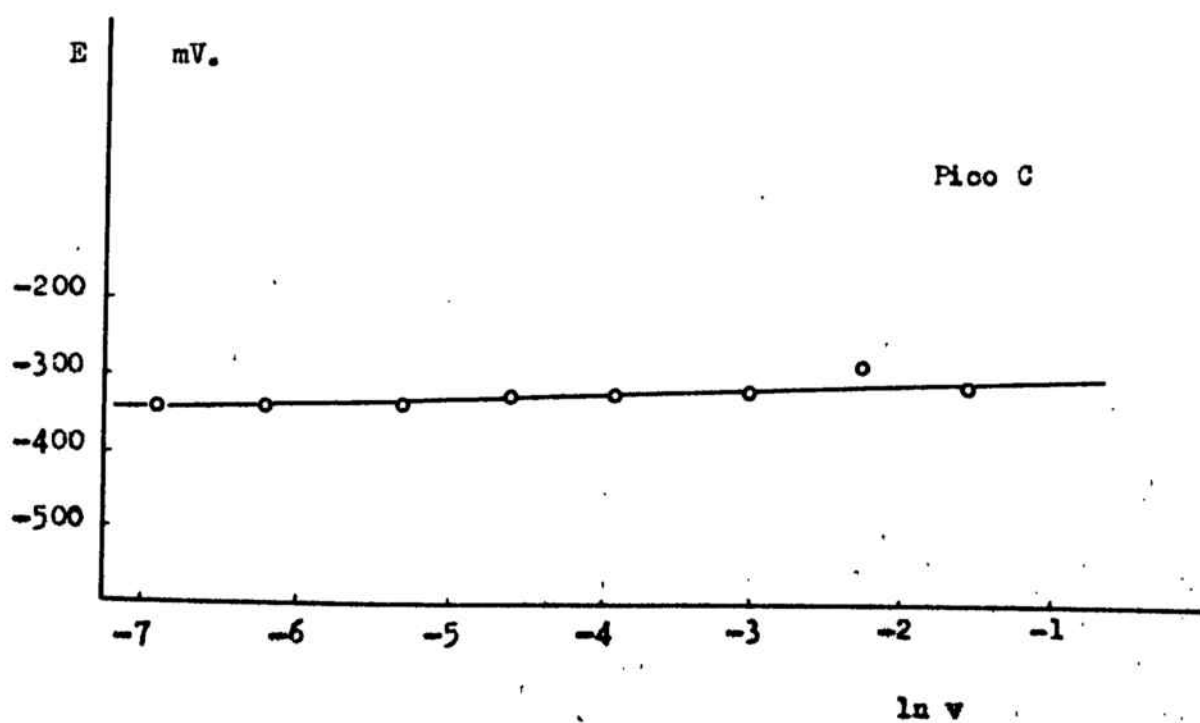


Fig. 2.161 $\text{KOH} = 0,75 \text{ N.}$

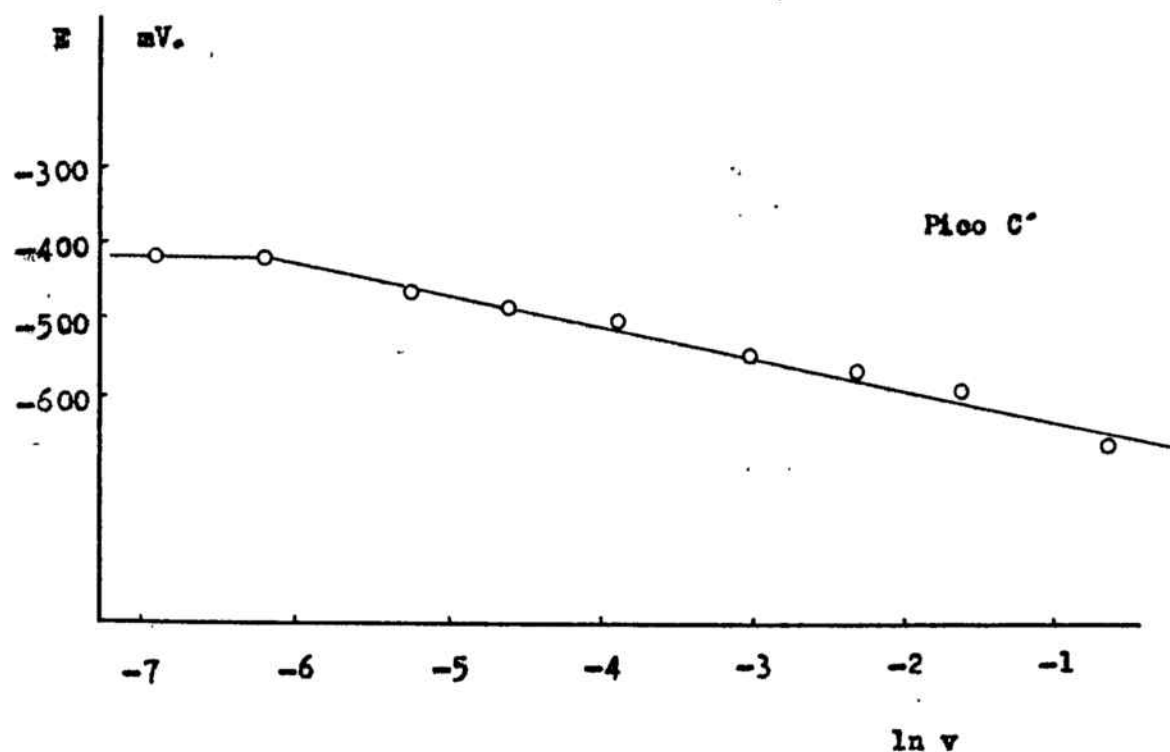


Fig. 2.162 $\text{KOH} = 0,75 \text{ N.}$

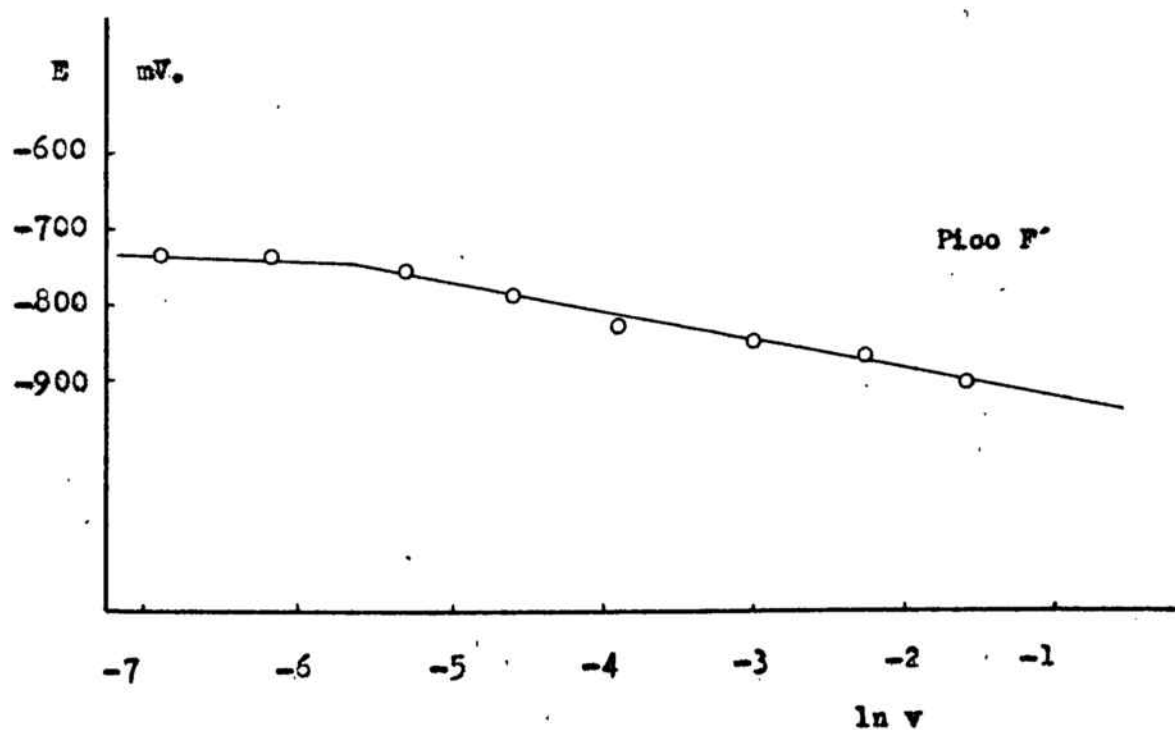


FIG. 3.160 NOV 1, 0 M.

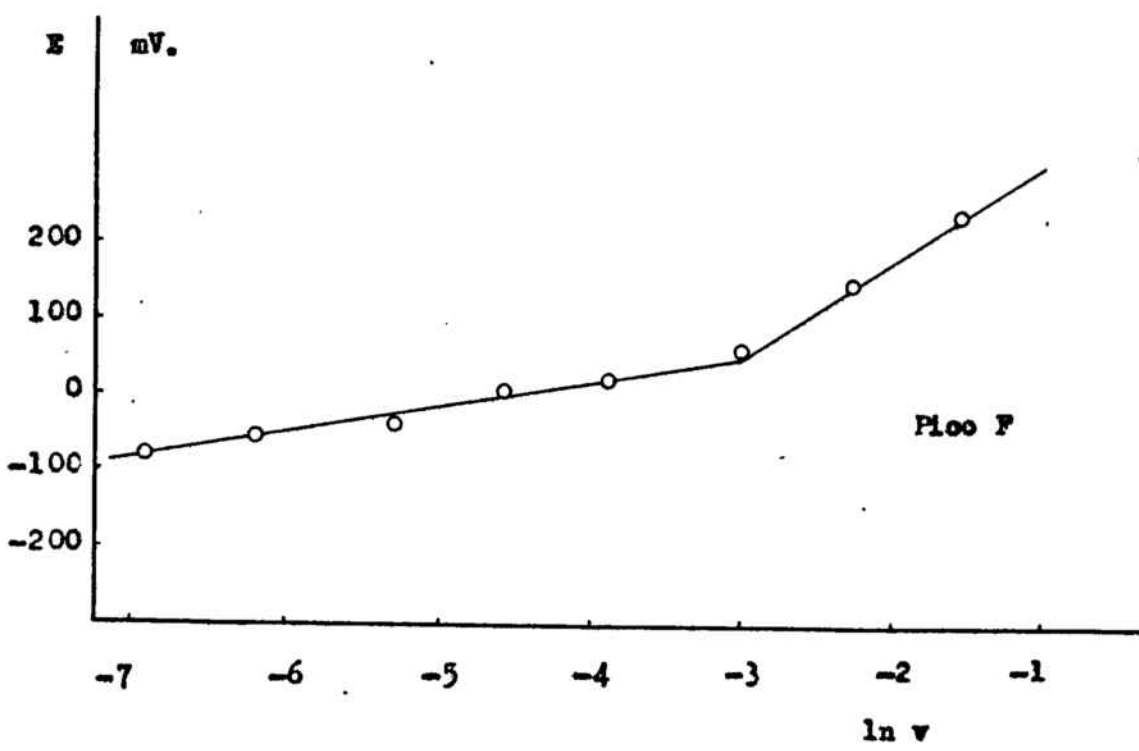


FIG. 3.161 NOV 1, 0 M.

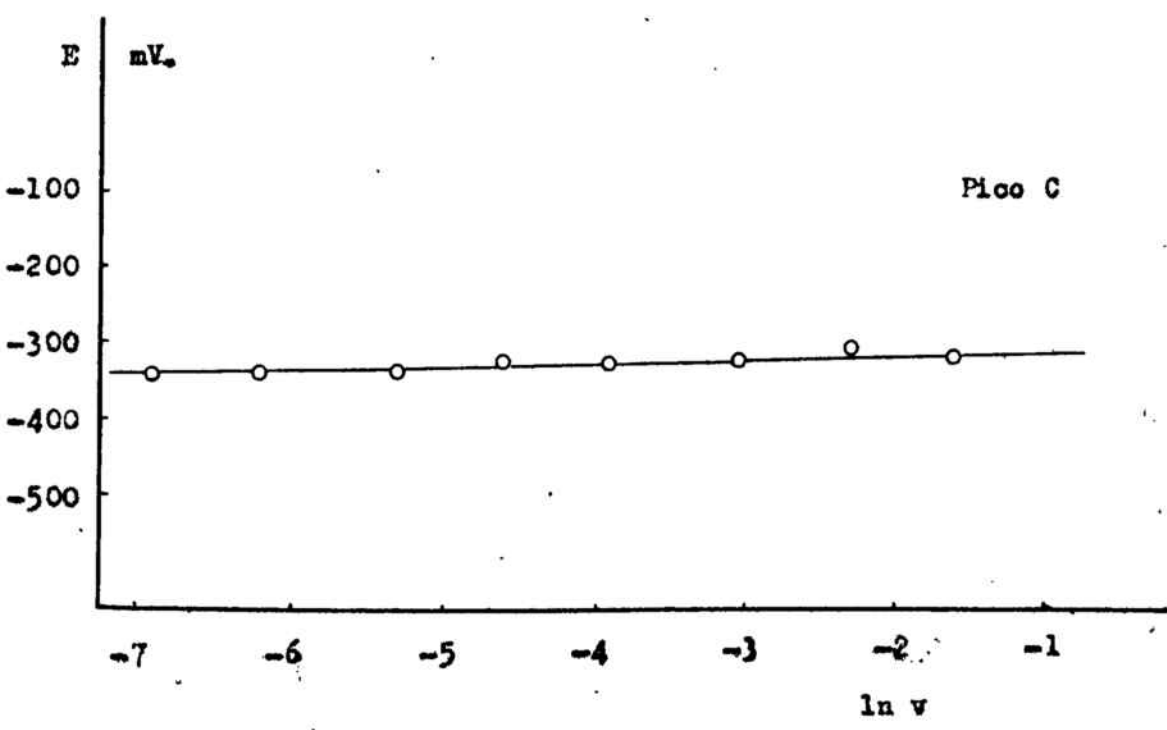


FIG. 3.165 POT 1.0 M.

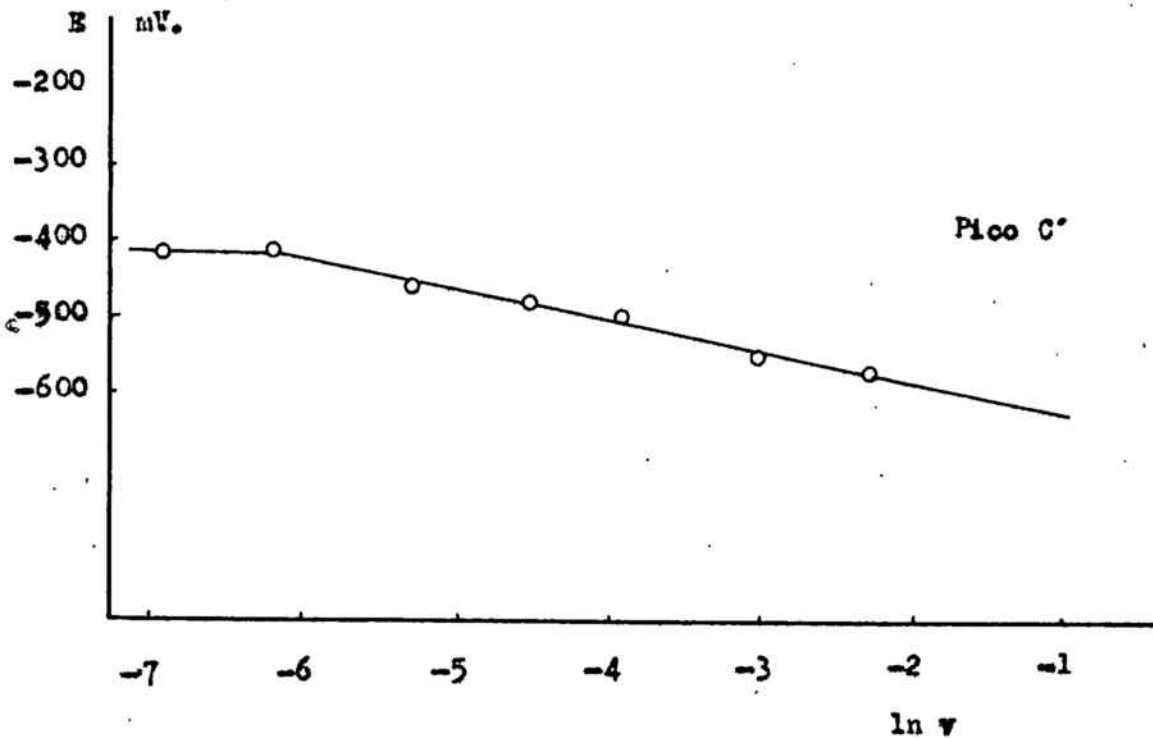
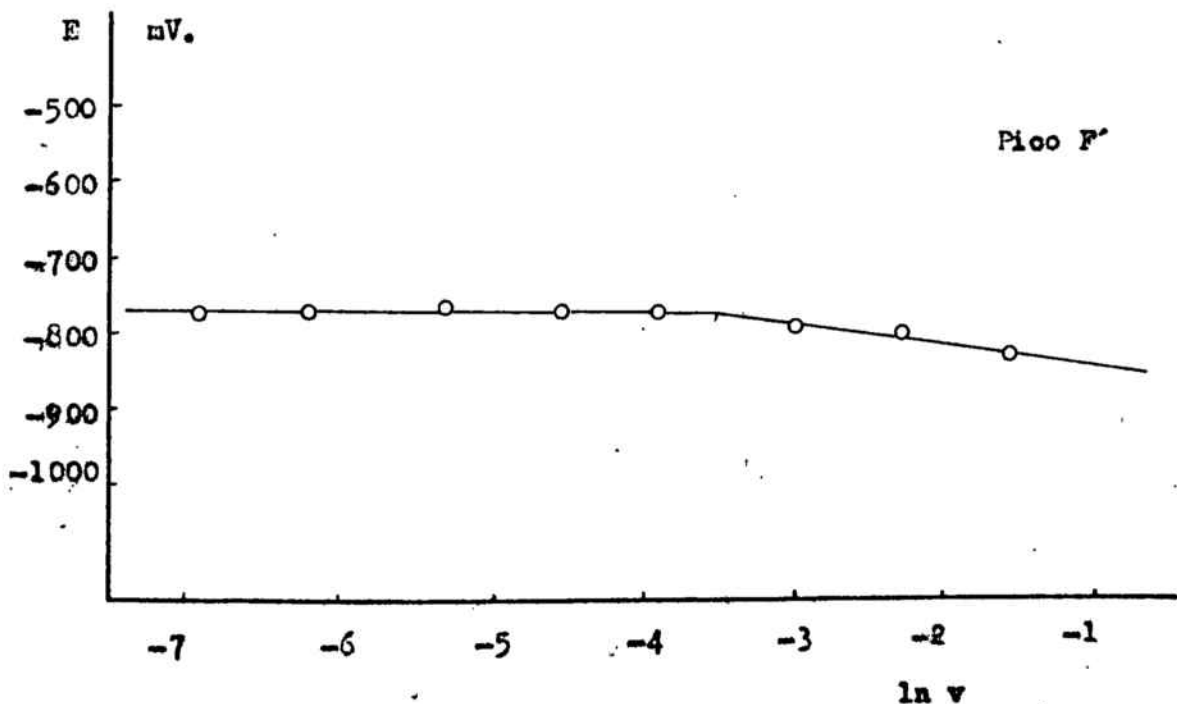


FIG. 3.166 POT 1.0 M.



4. MECANISMO DEL PROCESO

4. MECANISMO DEL PROCESO.

4.1.

FORMACION DE COMPUESTOS DE COBRE I

Cuando se llevan a cabo las experiencias potenciodinámicas, se observa que para los potenciales termodinámicos de formación de Cu_2O , aparece un pico de corriente, observándose además la existencia de un prepico de naturaleza muy aplanada 100 o 200 mV. antes de la aparición del mismo, (valores mas catódicos).

La zona de aparición del prepico potenciodinámico se corresponde en los trazados galvanostáticos en un punto, punto X, en el que se observa un ligero cambio en la velocidad de crecimiento del potencial. En las curvas potencioestáticas para valores de potencial aplicado situados entre -560 mV. y -400 mV. se observa un comportamiento faradaico de las curvas $i - t$, pudiéndose suponer en consecuencia que en esta zona se emplea corriente en la formación de una especie electroódica.

La pendiente de las rectas galvanostáticas $\ln i$ frente $\ln t$ para la etapa CD se presentan para todas las concentraciones de hidróxido potásico, iguales a la unidad, por lo que el mecanismo de formación y crecimiento de la película anódica de cobre I se puede suponer que sigue un modelo de descarga - nucleación bidimensional.

Los valores de las pendientes de Tafel encontrados para el punto C son de aproximadamente $0,050 \text{ V. década}^{-1}$ para todas las concentraciones de POH y tanto en las disoluciones agitadas como sin

agitación.

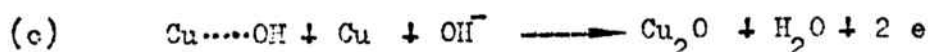
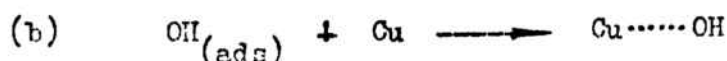
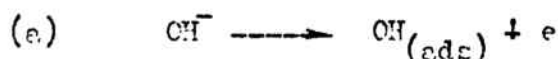
A partir de las pendientes de Tafel se obtienen para el coeficiente de transferencia, valores de $1/2$.

El coeficiente de transferencia, como se ha indicado, está relacionado con el coeficiente estequiométrico y con el número de electrones que intervienen en un proceso que sucede a través de múltiples etapas por la expresión:

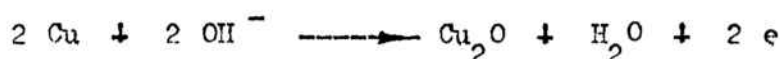
$$\alpha = \frac{\beta (n - \bar{n} - \bar{n}) + \bar{n}}{\nu}$$

en la que β es el factor de simetría, cuyo valor asignado es el de $1/2$, n el número de electrones totales, \bar{n} el número de electrones intercambiados antes de la etapa limitante del proceso, \bar{n} el número de electrones intercambiados después de la misma y ν el coeficiente estequiométrico, que se define como el número de veces que se debe de repetir la etapa determinante para que tenga lugar la reacción global.

De acuerdo con los datos obtenidos y basándonos en un modelo de descarga-nucleación se propone para la formación de óxido cuproso sobre el electrodo el siguiente mecanismo:



que conduce a la reacción global:



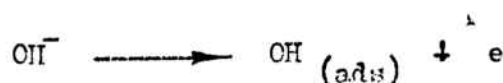
Mecanismo este, que se presenta como válido para todas las concentraciones y velocidades de agitación del electrolito experimentadas.

Este mecanismo está de acuerdo con la presencia de dos picos de corriente en la zona de potenciales correspondientes a la formación de óxido cuproso, encontrados en las curvas potenciodinámicas.

La etapa que se postula como cinéticamente determinante, es la etapa (a), en la que tiene lugar la descarga de los OH^- sobre el electrodo y posterior adsorción de los mismos para formar el aducto $\text{Cu} \cdots \text{OH}$.

El recubrimiento bidimensional del electrodo por esta especie tiene lugar en el transcurso de la etapa XC, para posteriormente sufrir una condensación generando el Cu_2O , (etapa CD).

El importante papel desempeñado por los iones OH^- , viene corroborado por el hecho de que encuentra una estrecha relación entre el logaritmo neperiano de su concentración y el valor del campo eléctrico a través de la película de óxido, recordando a una relación del tipo Herst para la reacción:



en la que tendríamos:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{OH}(\text{ads})}{\text{OH}^-}$$

y si imaginamos que en punto C, la concentración de $\text{OH}_{(\text{ads})}$ en el electrodo es constante, la relación potencial de electrodo frente al logaritmo neperiano de la actividad de OH^- , presentará una buena linealidad con pendiente negativa. Este hecho se ha constatado experimentalmente, representando el campo eléctrico en vez del potencial.

Otro argumento que está de acuerdo con el mecanismo postulado es el hecho de que el punto D presenta valores de pendientes de Tafel $0,015 \text{ V. década}^{-1}$ superiores a los encontrados para el punto C, justificándose este hecho tan sólo por el recubrimiento del electrodo por el óxido. Las sobretensiones correspondientes al punto C representarían las sobretensiones a recubrimiento cero mientras que las correspondientes al punto D, representarían las sobretensiones a recubrimiento máximo, pero en ambos casos las sobretensiones corresponden a una misma especie anódica.

Este hecho ha sido estudiado por Vetter K.J. y Schultze J.W. (68 y 69) para el caso de los óxidos anódicamente generados en el platino, postulando para la pendiente de Tafel una expresión del tipo:

$$b = b^{\circ} (1 + a^{\Theta})$$

en la que b es el valor de la pendiente de Tafel para un determinado valor del recubrimiento anódico, b° el valor de la pendiente de Tafel a recubrimiento nulo y Θ el grado de recubrimiento del electrodo.

4.2.

FORMACION DE COMPUESTOS DE COBRE II

Es en la zona de potenciales característica de la formación de compuestos de cobre II, donde se encuentra mas variación de comportamiento del electrodo, sea cual fuese la técnica electroquímica empleada, con la concentración de hidróxido potásico presente en el electrolito.

En lo que se refiere a las curvas potenciodinámicas, se encuentra en esta zona de potenciales, en algunos casos un pico de corriente, mientras que en otros son dos.

También en las curvas galvanostáticas $i - t$, se encuentra que la duración y pendiente de la etapa EP, varía al aumentar la concentración de álcali presente en la disolución electrolítica (mayor duración de la etapa y menor velocidad de crecimiento del potencial en el caso de las disoluciones concentradas).

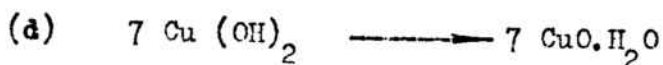
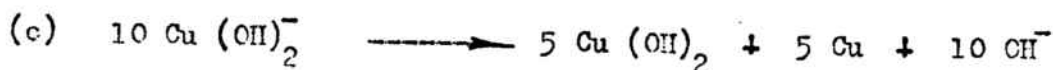
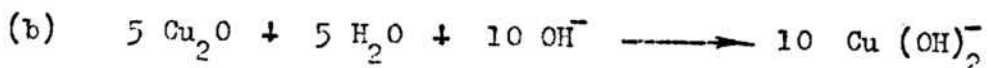
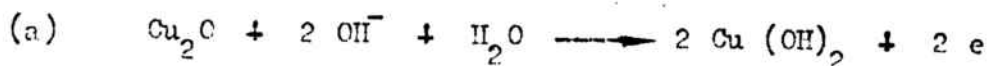
Las pendientes de Tafel asociadas al punto E, presentan también una clara variación con la concentración de electrolito y con la velocidad de agitación del mismo.

En consecuencia los coeficientes de transferencia para esta etapa variarían también, oscilando entre valores correspondientes a $1/4$ y $2/5$. De ello se deduce que la etapa determinante de la reacción global, debe de ser afectada por la difusión.

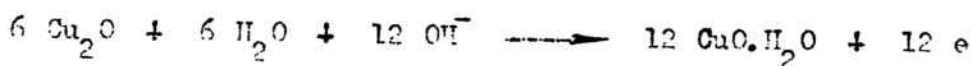
Para las disoluciones diluidas (0,1 N. en KOH), el valor del coeficiente estequiométrico resulta ser de $1/4$ cuando existe agitación del electrolito y de $2/7$ para el caso de las disoluciones sin agitación.

Estos valores encontrados experimentalmente pueden estar jus-

tificados por mecanismos del tipo:



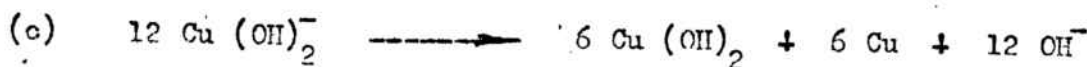
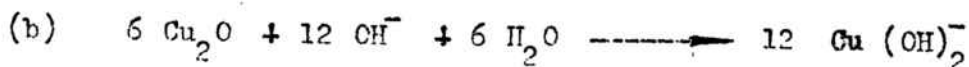
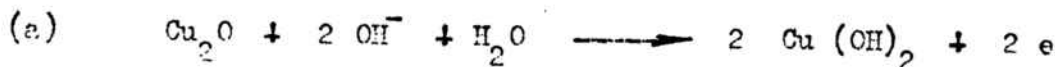
dando lugar a una reacción global:



o lo que es lo mismo:

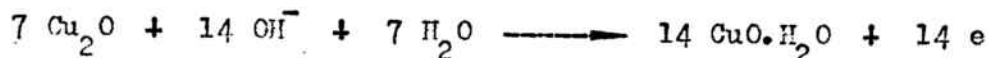


para el caso de las disoluciones no agitadas, o bien:





dando lugar a la reacción global:



o lo que es lo mismo:

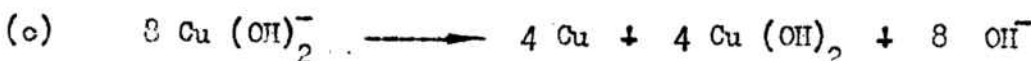
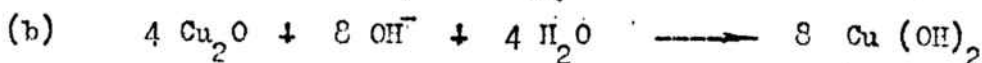
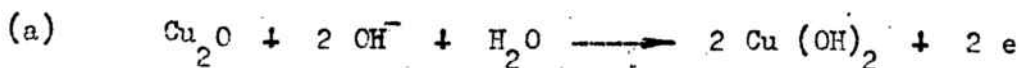


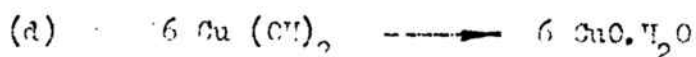
para el caso de las disoluciones con agitación.

En ambos casos se postula la etapa (d) como la determinante del proceso de pasivación, justificando plenamente los valores de los coeficientes de transferencia hallados para cada caso.

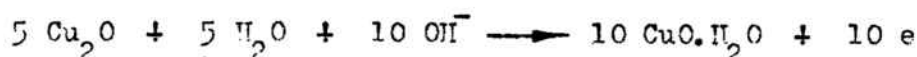
En el caso de las disoluciones no agitadas los valores de los coeficientes de transferencia hallados para las otras concentraciones de hidróxido potásico, presenta valores muy próximos a 1/3.

Atendiendo a estos valores del coeficiente de transferencia y teniendo presente que el rendimiento de corriente disminuye a medida que aumenta la concentración de KOH (aumento del cobre II que pasa a la disolución) podemos postular para las disoluciones de mediana y elevada alcalinidad, el siguiente mecanismo:





dando lugar a la reacción global:



Pudiéndose añadir a la etapa (e), una etapa que represente la disolución química del óxido electrogenerado.

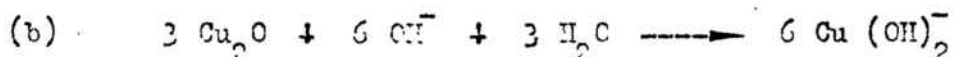
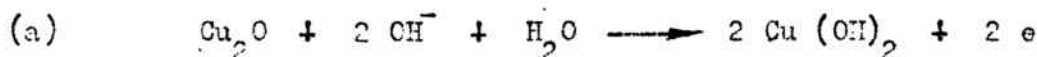


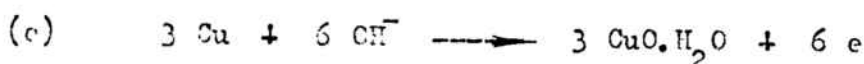
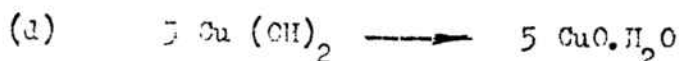
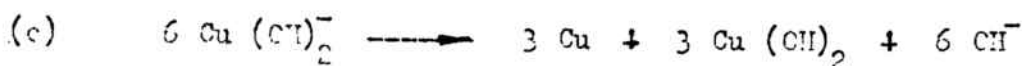
que tendrá lugar en tanta mayor extensión, cuanto mayor sea la concentración de hidróxido potásico.

Al igual que habíamos considerado anteriormente, supondremos que la etapa (d) es la etapa limitante.

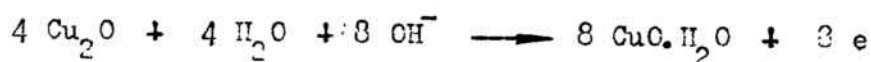
En el caso de las disoluciones agitadas, cuya concentración es 0,75 a 1,0 N., los valores de los coeficientes de transferencia son de 2/7, por ello el mecanismo postulado para estos casos, puede ser el mismo que el indicado para la disolución C.M. sin agitación. En este caso, no obstante, puede tener lugar en cierta extensión la disolución del óxido electrogenerado.

En lo que se refiere a las disoluciones agitadas, fuertemente alcalinas, el coeficiente de transferencia encontrado resulta ser de 2/5, que puede estar justificado por un mecanismo del tipo:





que da lugar a la reacción global:



pudiéndose posteriormente disolver químicamente el óxido formado tal como se ha indicado anteriormente.

Todos los mecanismos postulados anteriormente para las diversas concentraciones de VOH , justifican los coeficientes de transferencia encontrados tanto con el uso de la técnica potenciodinámica como galvanostática.

Estos mecanismos presentan a su vez dos etapas electroquímicas que justifican la aparición de los picos de corriente potenciodinámicos. Además por el hecho de poder una etapa en la que el óxido anódico se genera directamente a partir del metal (en el caso del presente mecanismo, procedente de la dismutación de la especie $\text{Cu } (\text{OH})_2^-$, pero que puede tener lugar sin que varíe para nada la justificación de los coeficientes de transferencia y de los datos experimentales, a partir del propio cobre anódico) explica el hecho potenciodinámico y galvanostático de que las cargas eléctricas empleadas en la formación de compuestos de cobre I son mucho más pequeñas que las usadas en la formación de los de cobre II.

Por edición el mecanismo el mecanismo justifica también los resultados potencioestáticos en cuanto a la pasivación del electro-

do por un proceso de descarga - nucleación y crecimiento tridimensional: Formación de una película base de hidróxido y posterior crecimiento sobre la misma de $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, especie pasivante del electrodo por condensación de hidróxido sobre núcleos de crecimiento y cristalización.

4.3.

FORMACION DE COMPUESTOS DE COBRE III Y DESPRENDIMIENTO DE OXIGENO.

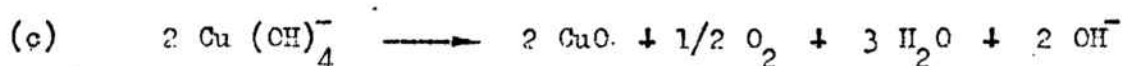
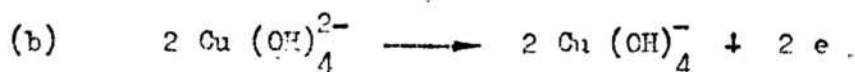
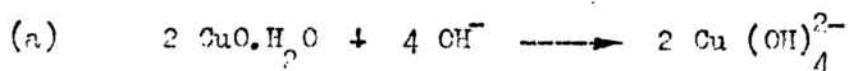
El pico potenciodinámico asociado a la formación de cobre III es perfectamente detectable, tanto su formación como su reducción en el veniciclo catódico, si bien por sus características no permite un tratamiento cuantitativo.

En cuanto a los trazados galvanostáticos ocurre un problema similar agravado por la difícil detección de la zona en donde ocurre el cambio de velocidad de crecimiento del potencial.

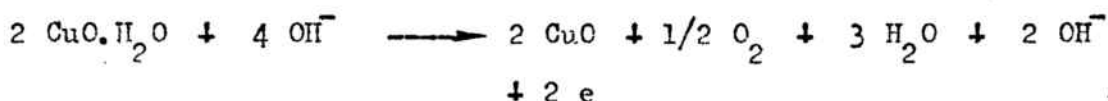
La etapa asociada a la formación de cobre III es prácticamente la misma a la correspondiente a la formación de oxígeno sobre el electrodo, permitiendo esta el tratamiento de los datos galvanostáticos experimentales.

Las pendientes de Tafel asociadas al punto G del trazado galvanostático conducen para disoluciones 0,1 y 0,75 N en KOH sin agitación y 0,1 y 0,5 N. en KOH con agitación, a valores del coeficiente de transferencia de $1/2$.

El mecanismo que explica los valores de los coeficientes de transferencia para estos casos es:



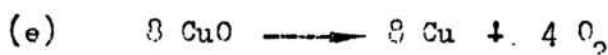
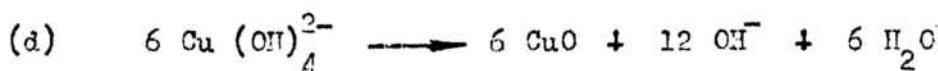
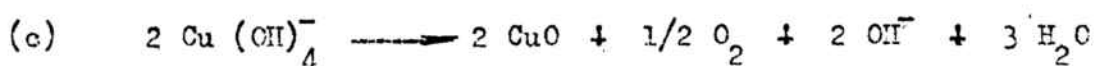
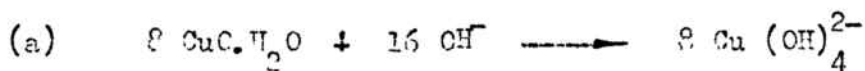
que da lugar a la reacción global:



Siendo la etapa (b) la etapa limitante del proceso. Según este mecanismo, la especie de cobre III se genera anódicamente descomponiéndose posteriormente y generando químicamente el oxígeno electrodoico.

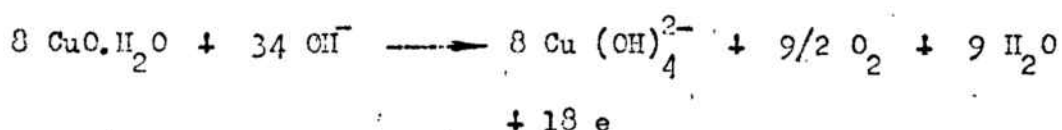
Para el caso de las disoluciones 1,0 y 4,5 N. en KOH sin agitación y 0,75 , 1,0 y 3,0 N. agitadas, los coeficientes de transferencia encontrados experimentalmente son de 1/4, por lo que cabe esperar que el mecanismo cambie notoriamente.

Para estos casos el mecanismo postulado para el proceso de formación de cobre III y generación de oxígeno es:





dando lugar a una reacción global:



Siendo la etapa determinante, la etapa (d).

Se puede observar que justamente esta etapa, constituye la primera etapa distinta que se postula para estas disoluciones, cuando se compara este mecanismo con el mecanismo postulado para las disoluciones diluidas.

Las disoluciones fuertemente alcalinas (5 y 6 N. en KOH), sometidas a agitación presentan coeficientes de transferencia de $1/5$ y $1/6$. En estos casos el mecanismo que justifica estos valores es fundamentalmente el mismo que el citado anteriormente, si bien la etapa determinante, etapa (d), se repite 10 y 12 veces respectivamente.

Esta diferencia en el valor de los coeficientes de transferencia y en consecuencia de los mecanismos de formación de cobre III y posterior desprendimiento de oxígeno, está de acuerdo con la observación cualitativa efectuada por anteriores investigadores del tema, del hecho de que la formación de compuestos de cobre III se ve muy favorecida a elevadas concentraciones de hidróxido potásico.

5. CONCLUSIONES

Del estudio del comportamiento electroquímico del cobre en disoluciones alcalinas de hidróxido potásico, se deducen las siguientes conclusiones:

1ª El potencial del electrodo de cobre sin paso de corriente medido frente al electrodo de referencia Hg/ HgO, $\text{KOH}_{(c)}$ disminuye con la concentración de KOH, siendo enteramente reproducible para electrodos diferentes, aunque sometidos a los mismos tratamientos superficiales.

2ª Las curvas potenciodinámicas presentan en la región anódica un primer hombro de corriente situado a potenciales más bajos que los característicos de los compuestos de cobre monovalente, tipo Cu_2O , seguido por un pico neto de corriente y posteriormente de un segundo pico de naturaleza doble, a los potenciales asociados a la formación de especies bivalentes, CuO y/o $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Antes de que el electrodo alcance el potencial de desprendimiento de oxígeno se observa netamente un segundo hombro de características poco acusadas. En la región catódica para potenciales próximos a 650 mV vs Hg/HgO, $\text{KOH}_{(c)}$ aparece un primer pico de corriente de pequeña altura a continuación del cual la corriente catódica toma valores próximos a cero, para disminuir posteriormente dando lugar a un primer pico catódico, seguido de un segundo de naturaleza doble. Posteriormente a valores de potencial más negativos, se desprende hidrógeno de la superficie catódica.

3ª A bajas velocidades de barrido, el valor de los potenciales de pico asociados a los distintos máximos de las curvas potenciodinámicas, no presentan una variación ostensible. Cuando las velocidades de barrido adquieren valores mayores, los potenciales correspondientes a los picos anódicos (principalmente el asociado a la formación de especies de cobre bivalentes) se desplazan hacia valores superiores, mientras que el desplazamiento es hacia valores de potencial más negativo, en el caso de los picos catódicos.

El desplazamiento en el valor del potencial observado es por lo general dependiente del logaritmo neperiano de la velocidad de barrido.

4.^a De las representaciones gráficas V(pico) frente al Ln V(barrido) se calculan las pendientes de Tafel correspondientes al pico F del semiciclo anódico. Los valores obtenidos son 0,064 V. década⁻¹ en el caso de las disoluciones 0,1N en KOH y de 0,070 y 0,080 V. década⁻¹ en el caso de las disoluciones 0,75 y 1,0N respectivamente.

En lo que respecta al segundo pico catódico, este presenta un comportamiento netamente irreversible con un valor de la pendiente de Tafel de 0,076 V. década⁻¹.

5.^a A partir de los resultados obtenidos mediante la técnica potencioestática se ponen de manifiesto la formación de dos tipos de sustancias sobre el electrodo: a) Una de ellos correspondiente a una especie de cobre monovalente y b) posterior formación de un compuesto de cobre bivalente.

6.^a Tratando las curvas potencioestáticas asociadas a la aparición del compuesto de cobre bivalente según la técnica de Bewick A. y Fleischmann M. se asocia la generación de dicha especie a un mecanismo de formación con crecimiento tridimensional y nucleación instantánea.

7.^a Las curvas galvanostáticas presentan tres mesetas de sobretensión en la región anódica y tres o cuatro mesetas en la región catódica dependiendo este último caso de la intensidad aplicada y de la concentración en KOH de la disolución electrolítica.

En la etapa BC de las curvas galvanostáticas se observa un punto intermedio, punto X, en el cual tiene

lugar un ligero cambio en la velocidad de crecimiento del potencial. El potencial asociado a este punto X, presenta una perfecta correspondencia con el potencial asociado al primer hombro de corriente encontrado en el semiciclo anódico de las curvas potenciodinámicas.

Cuando el electrodo alcanza valores próximos al potencial de equilibrio del sistema (potencial sin paso de corriente) la velocidad de crecimiento de la sobretensión con el tiempo toma valores notoriamente menores (Etapa CD).

8^a Una vez alcanzado por el electrodo la sobretensión asociada al punto D, su velocidad de crecimiento vuelve a aumentar de una manera brusca hasta que se alcanza el punto E, cuyo potencial es muy próximo al presentado por las especies de cobre bivalentes.

La velocidad de crecimiento de la sobretensión con el tiempo en la etapa EF depende fundamentalmente de la concentración de KOH presente en el electrólito y para un mismo valor de la concentración, es función de la intensidad impuesta galvanostáticamente.

Se observa que esta velocidad presenta valores considerables para las disoluciones diluidas de KOH, mientras que para las disoluciones concentradas su valor es prácticamente cero.

9^a Cuando el electrodo alcanza la sobretensión correspondiente al punto F, su velocidad de crecimiento aumenta bruscamente, presentando los valores más altos de todo el proceso anódico. El valor del potencial se estabiliza en el punto G y simultáneamente se observa la generación de gas en la superficie del metal (óxígeno). En ciertas ocasiones, principalmente cuando las

disoluciones electrolíticas presentan una elevada concentración de KOH, antes de que se alcance el punto G se observa una ligera discontinuidad en la velocidad de crecimiento del potencial.

10.^a Las pendientes de Tafel que se obtienen para las mesetas anódicas de las curvas galvanostáticas son: a) Para la primera meseta. (Etapa CD) de $0,050 \text{ V. decada}^{-1}$ para todas las concentraciones de electrólito mostrando-se este valor independiente de la velocidad de agitación del mismo. b) Para la segunda meseta. (Etapa EF) esta constancia en el valor de "b" ya no se mantiene oscilando entre $0,071$ y $0,089 \text{ V. decada}^{-1}$ en el caso de las disoluciones no agitadas y de $0,064$ y $0,085 \text{ V. decada}^{-1}$ en el caso de que la velocidad de agitación del electrólito sea de 2 c.c.s^{-1} . c) Para el punto G asociado al desprendimiento de oxígeno sobre el electrodo se encuentran para la pendiente de Tafel valores de $0,050 \text{ V. decada}^{-1}$ en el caso de disoluciones $0,1$ y $0,75 \text{ N}$ en KOH sin agitación, mientras que este valor prácticamente se duplica cuando la concentración aumenta a $1,0 \text{ N}$ y $4,5 \text{ N}$. En el caso de las disoluciones agitadas se observa también esta duplicidad en los valores de "b" para el caso de disoluciones diluidas y concentradas.

11.^a De la relación obtenida entre los logaritmos de la intensidad de corriente aplicada galvanostáticamente y el tiempo de aparición de las mesetas de sobretensión, se deduce que la formación de la primera película corresponde a un proceso de descarga nucleación de crecimiento bidimensional para todas las concentraciones de KOH empleadas.

Respecto a la segunda película (asociada a la formación de compuestos bivalentes de cobre), el mecanismo es de descarga nucleación con crecimiento tridimensional en el caso de disoluciones para evolucionar en el caso de

las disoluciones concentradas en KOH a un modelo de disolución-precipitación.

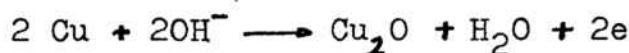
12^a A partir de los valores encontrados para el campo eléctrico generado a través de la película de óxido, se deduce que la conducción de electricidad es electrónica, hecho que esta de acuerdo con el carácter netamente covalente y semiconductor del óxido cuproso.

13^a De los valores obtenidos para el coeficiente de transferencia y de los resultados experimentales procedentes de las diversas técnicas empleadas en el estudio del comportamiento anódico del cobre sus disoluciones de hidróxido potásico, se propone como explicación de los mismos el siguiente mecanismo:

1^o Formación de Cu₂O

- a) $\text{OH}^- \longrightarrow \text{OH}_{(\text{ads})} + e^-$
 b) $(\text{OH})_{\text{ads}} + \text{Cu} \longrightarrow \text{Cu} \dots\dots \text{OH}$
 c) $\text{Cu} \dots\dots \text{OH} + \text{Cu} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$

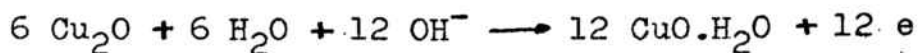
Siendo la primera etapa la determinante. La reacción global



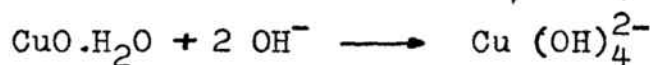
2^o Formación de compuestos de cobre II.

- d) $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Cu} (\text{OH})_2 + 2e^-$
 e) $5 \text{Cu}_2\text{O} + 5 \text{H}_2\text{O} + 10 \text{OH}^- \longrightarrow 10 \text{Cu} (\text{OH})_2^-$
 f) $10 \text{Cu} (\text{OH})_2^- \longrightarrow 5 \text{Cu} (\text{OH})_2 + 5 \text{Cu} + 10 \text{OH}^-$
 g) $7 \text{Cu} (\text{OH})_2 \longrightarrow 7 \text{Cu} \text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$
 h) $5 \text{Cu} + 10 \text{OH}^- \longrightarrow 5 \text{Cu} \text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} + 10 e^-$

con una reacción global



Siendo la etapa g la que se postula como determinante. Este mecanismo en lo fundamental es el mismo para todas las concentraciones de KOH y velocidades de agitación del electrólito. La única variación entre los distintos casos puede estribar en una disolución química del óxido electrogenerado, del tipo.



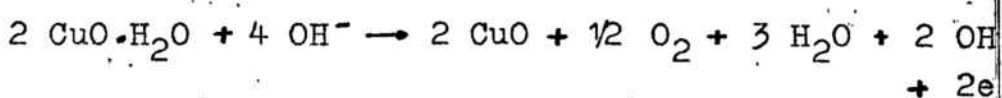
3º Formación de compuestos de cobre III y desprendimiento de oxígeno sobre el ánodo.

Dado el hecho de que se presenta un comportamiento netamente diferenciado para el caso de las disoluciones diluidas y las concentradas se postulan los siguientes mecanismos para cada caso.

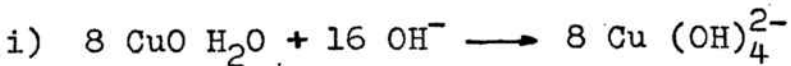
- Disoluciones diluidas

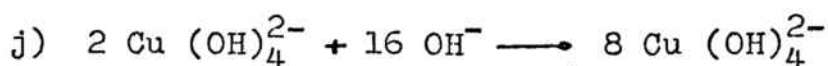
- i) $2 \text{ CuO} \cdot \text{H}_2\text{O} + 4 \text{ OH}^- \longrightarrow 2 \text{ Cu} (\text{OH})_4^{2-}$
- j) $2 \text{ Cu} (\text{OH})_4^{2-} \longrightarrow 2 \text{ Cu} (\text{OH})_4^- + 2 \text{ e}$
- k) $2 \text{ Cu} (\text{OH})_4^- \longrightarrow 2 \text{ CuO} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ OH}^-$

Siendo la etapa j la determinante. Ello da lugar a una reacción global del tipo:

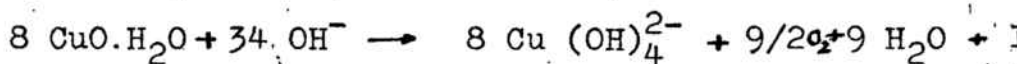


- Disoluciones concentradas.





Siendo la etapa 1 la determinante del proceso, y dando lugar a una reacción global:



14^a Estos mecanismos además de estar de acuerdo con los valores experimentales encontrados, para los coeficientes de transferencia justifican el número y características de los picos encontrados mediante la técnica potenciodinámica, asociadas a reacciones de transferencia de carga.

6. BIBLIOGRAFIA

- 1.- N.D. Tomasov y G.P. Chernova, *Passivity and Protection of Metals*. Plenum Press, New York 1967.
- 2.- F.A. Cotton y G. Wilkinson, *Quimica Inorganica Avanzada*. Editorial Limusa-Wiley, Mexico, 1969.
- 3.- N. de Zoubov, G. Vanleughenaghe y M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solution*, M. Pourbaix Ed., Pergamon Press, London, 1966.
- 4.- W.M. Latimer, *Oxidation Potentials*, Segunda edicion, Prentice-Hall, New-York. 1952.
- 5.- L.M. Adams y D.T. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1387, (1937).
- 6.- F. Muller y H. Reuther, *Z. Elektrochem.*, 47, 640, (1941).
- 7.- F. Fenwick, *J. Amer. Chem. Soc.* 48, 860, (1926).
- 8.- J. Kruger, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 503, (1961).
- 9.- J. Kruger, *J. Appl. Phys.*, 28, 1212, (1957).
- 10.- H.P. Leckie, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1478, (1970).
- 11.- A. Shams El Din y F. Abd El Wahab, *Electrochim. Acta*, 9, 113, (1964).
- 12.- J. S. Halliday, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 171, (1954).
- 13.- N.A. Hampson, J.B. Lee, y K.I. MacDonald, *J. Electroanal. Chem.* 32, 165, (1971).
- 14.- C.P. Kim y K. Nobe, *Corrosion*, 27, 382, (1971).
- 15.- W. J. Muller, *On the Passivity of Metals*, *Trans. Faraday Soc.* 27, 737, (1931).
- 16.- E. Mattsson y J.O'M Beekris, *Galvanostatic Studies of the Kinetics of Deposition and Dissolution in the Copper-Copper sulfate System*. *J. Electrochem. Soc.* 1586, (1959).

- 17.- J. O'M Bockris y M. Enyo, Mechanism of Electrodeposition and dissolution Processes of Copper in Aqueous Solutions. J. Electrochem. Soc. 1187, (1961).
- 18.- A. Hickling y D. Taylor, The Anodic Behaviour of Metals, Part V- Copper. Trans Faraday Soc. 44, 262, (1948).
- 19.- S.E.S. El Wakkad y S.H. Emara. The Anodic Oxidation of Metals at Very low Current Density. Part III - Copper. J. Electrochem. Soc. 3508, (1953).
- 20.- N.A. Hampson, R.J. Latham, J.B. Lee y K. I. MacDonald. Oxidations at Copper Electrodes. Part I. The Differential Capacitance of Polycrystalline Copper in Alkali. J. Electroanal. Chem. 31, 57, (1971).
- 21.- N. A. Hampson, J. B. Lee y K. I. MacDonald. Oxidations at Copper Electrodes. Part IV . The Oxidation of α -aminoacids. J. Electroanal. Chem. 34, 91, (1972).
- 22.- M.J. Dignam y D.B. Gibbs. Anodic Oxidation of Copper in Alkaline Solutions. Canadian J. of Chem., 48, 1242, (1970).
- 23.- H.P. Leckie. The Anodic Polarization Behaviour of Copper. J. Electrochem. Soc., 117, 1478, (1970).
- 24.- J. Ambrose, R.G. Barradas y D.W. Shoesmith. Investigations of Copper in Aqueous Alkaline Solutions by Cyclic Voltametry. Electroanal. Chem. 47, 47, (1973).
- 25.- J. Ambrose, R. G. Barradas y D.W. Shoesmith. Rotating Copper disk Electrode Studies of the Mechanism of the Dissolution-Passivation Step on Copper in Alkaline Solutions. J. Electroanal. Chem. 47, 65, (1973).

26.- J. Ambrose , R.G. Barradas y K. Belinko. Electrochemical Formation of Ag (III) and Cu (III) periodate complexes in Aqueous KOH solutions. J. Electroanal.Chem. Short Communicatios. September 1972.

27.- D.D. MacDonald. Cyclic Voltametry of Copper Metal in Lithium Hidroxide Solution at elevated Temperatures. J. Electrochem. Soc. 121, 651, (1974).

28.- D.W. Shoesmith, T.E.Rummary, D. Owen and W. Lee. Anodic Oxidation of Copper in Alkaline Solutions. I Nucleation and Growth of Cupric Hidroxide Films. J Electrochem. Soc., 123, 790, (1976).

29.- B. Miller. J. Electrochem. Soc. 116,1675, (1969).

30.- D.C. Mears y G.P. Rothwell. J. Electrochem. Soc. 115, 36, (1968).

31.- J.E. Harrer y I. Shain. Analyt. Chem. 38, (9), 1148, (1966).

32.- A.K.M. Reddy. J. Electroanal. Chem. 28 , (1) , 217, (1970).

33.- B. Levich . Disc Faraday Soc. 1,26, (1947).

34.- M.W. Breiter. J. Electrochem. Soc. 117,(6), 738 , (1970),

35.- M.J. Broock , N.A. Hampson . Electrochimica Acta.15 (11) 1749, (1970).

36.- J.W. Diggle. Oxides and Oxide films . Marcel Dekker Inc. N.Y. (1972).

37.- R. Graver y H. Kaesche . Corrosion Science. 12,(8),617,(1972).

38.- L. Yaung. Anodic Oxide Films. Academic Press.Londres . pag.13 (1950).

- 39.- K.J. Vetter. Electrochemical kinetics. Academic Press. N.Y. pag. 106 , (1967).
- 40.- H.R. Thirsk y H. Harrison . A Guide to estudy of Electrode Kinetics . Academic Press . N.Y. (1967).
- 41.- P. Delahay. New Instrumental Methods in Electrochemistry. Capitulo 6. Interscience Publisher Inc. N.Y. (1954).
- 42.- E. Gileadi . Interfacial Electrochemistry. An experimental Approach. E. Kirwa-Eisner and J. Penciner. Addison-Wesley Publishing Co. Inc. Massachusets (1975).
- 43.- M. Enyo and T. Yocoyama. The reaction order and general equations for electrode kinetics. Electrochimica Acta, vol 16, 223-243, (1971).
- 44.- P. Delahay. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. vol 1, pag 233. Interscience Publishers N.Y. (1961).
- 45.- P. Delahay. J. Fhis. Chem. 70,2086,(1966).
- 46.- P. Delahay. J. Electroanal. Chem. 17,227, (1968). y J. Electroanal. Chem. 17,289. (1968).
- 47.- P. Delahay. J. Am. Chem.Soc. 75, 1430, (1953).
- 48.- S. Barnartt and C.A. Johnson. Trans. Faraday Soc. 63, 431 (1967).
- 49.- A. Bewick and F. Fleischmann. Formation of Surface Compounds on Electrodes. Topics in Surface Chemistry. E. Kay and P.S. Bagus Editors. Plenum Press N.Y.(1978).

- 50.- M. Fleischmann and H.R. Tiersk. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. Vol III. Ed. P. Delahay. Interscience Publishers Inc. N.Y. (1963).
- 51.- I. Sanghi, S. Visvanathan and S. Ananthanarayanan. *Polarization Studies on Cadmium by Galvanostatic and Potentiostatic Techniques*. *Electrochimica Acta* vol 3, 65-74, (1960).
- 52.- N.F. Mott. *Trans. Faraday Soc.*, 43, 429; (1947).
- 53.- N.F. Mott. del L. Yaung. *Anodic Oxide Films*. (1950).
- 54.- E.J.W. Verwey. *Phisica*, 2, 1059, (1935).
- 55.- E.J.W. Verwey del L. Yaung. *Anodic Oxide Films* (1950).
- 56.- U.R. Evans. *J. Electrochem Soc*, 81, 407, (1942).
- 57.- W. Vermiyee. *J. Electrochem. Soc.* 104, 140 y 427, (1957).
- 58.- W. H. Schwarz and I. Shain, *J. Phys. Chem.* 69, 30, (1965).
- 59.- R.S. Nicholson and I Shain , *J. Anal. Chem.* 36, 706, (1964).
- 60.- H.J.S. Sand. *Phil. Mag.* 1, 45, (1901).
- 61.- S. Srinivasan and E. Gileadi. *Electrochimica Acta* , vol 11, 321, (1966).
- 62.- F.G. Will and C.A. Knorr, *Z. Elektrochem.* 64, 258, (1960).
- 63.- F.G. Will and C.A. Knorr, *Z. Elektrochem.* 64, 270, (1960).
- 64.- K. Ohashi, K. Sasaki and S. Naguara, *Bull. of the Chem. Soc. Japan*, 39, 2066, (1966).

- 65.- Bewick y col en tramites de publicación 1.978
- 66.- Handbock Chemistry and Physics. C.R.C. 57 Edición.
- 67.- Parsons Hand boock of Electrochemical Constans B.P.L.
London 1.959.
- 68.- Vetter K.J. y Schultze J.W. J. Electroanal Chem. Vol. 34
nº 1 - 131 - 1.972.
- 69.- Vetter K.J. y Schultze J.W. J. Electroanal Chem. Vol. 34
Nº 1 - 141 - 1.972.