



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

**¿Son los parámetros electrocinéticos, constantes con
la composición química?
Influencia de la especiación química en los parámetros
electrocinéticos del sistema Fe(III)/Fe(II) en H₂SO₄**

Tesis que presenta el
M.Q. Adrián Francisco Gil Méndez

Para la obtención del grado de **Doctor en Ciencias**

Diciembre de 1997

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA**

Este trabajo fue desarrollado en las instalaciones del
Área de Electroquímica del Departamento de Química.

División de Ciencias Básicas e Ingeniería.
Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa
bajo la dirección de:

Dra. Laura Galicia Luis
Dr. Ignacio González Martínez

Esta tesis corresponde a los estudios realizados con una beca otorgada por el
Gobierno de México a través de la
Secretaría de Relaciones Exteriores.

Miembros del jurado

Dra. Elsa Miriam Arce Estrada

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
Instituto Politécnico Nacional

Dr. Ignacio Villegas

Department of Chemistry
The University of New México

Dr. Máximo Pech Canul

Departamento de Física Aplicada y Corrosión
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN,
Unidad Mérida

Dr. Alberto Rojas Hernández

Departamento de Química, Electroquímica
Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa

Dr. Ignacio González Martínez

Departamento de Química, Electroquímica
Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa

A mi mami:

Lily Méndez de Gil

Agradecimientos

A la Virgen de Guadalupe, a quien he aprendido a amar en esta tierra suya, y quien siempre ha estado “allí” con su comprensión y cariño.

A mi papá

Carlos Enrique Gil

y mis hermanos. Por todo el apoyo que me brindan.

A mis amigos, que me han acompañado durante todo este proceso, que no siempre ha sido sencillo. Ustedes han sido parte esencial de este trabajo, me han dado su cariño, su comprensión, su paciencia. Tengo que agradecer que cada momento, siempre he encontrado una mano amiga, que me facilite el camino. En especial a Margarita, Rosario, Isabel, Veronica, Paty, Lourdes, Teresita, Lulu, Irma, Soledad, Nacho, Eliceo, Roel, Rene, Eduardo, Jose Luis, Arturo, Gabriel.

A mis amigos de siempre Anaite, Craig, Maynor y Gerardo.

Agradezco profundamente a la Dra. Laura Galicia y al Dr. Ignacio González que hayan aceptado dirigir este trabajo de tesis. Espero que en ella vean el fruto de tantos esfuerzos y discusiones conjuntas, así mismo, espero que en este trabajo vean plasmadas muchas de sus ideas.

En particular le agradezco a la Dra. Galicia permitirme utilizar sus resultados de espectroscopía UV-Vis, mostrados en el capítulo 2 de este trabajo.

Agradezco también a los sinodales por su invaluable disposición para revisar este trabajo y por sus valiosas aportaciones y sugerencias que han permitido mejorar notablemente el escrito original.

Gracias a la Secretaría de Relaciones Exteriores Mexicanos por la beca que hizo posible la realización de estos estudios. En especial deseo manifestar mi agradecimiento a las licenciadas María Luisa Cimbrón, María de la Luz Muñoz, Luz Elena Baños y Rocío González que en todo momento han sabido portarse más que como un funcionario, como verdaderas amigas.

También le agradezco al Rector de la UAM-Iztapalapa Dr. José Luis Gázquez, por su valiosísimo apoyo para solventar la presentación de este trabajo.

Debo agradecerle, también al personal de la Embajada de Guatemala en México, en especial a la licenciada María del Carmen Ranero, por todo el apoyo que me prestaron siempre que fue necesario.

Indice

Resumen	1
Abstract	3
Capítulo 1	
Introducción General	5
Capítulo 2	
Diagramas de Zonas de Predominio, tipo Pourbaix y de Distribución	
2.1 Introducción	9
2.2 Consideraciones preliminares para la construcción de los diagramas	9
2.3 Diagramas de Zonas de Predominio	10
2.4 Diagramas de Distribución	17
2.5 Diagramas tipo Pourbaix	22
2.6 Validación experimental de las predicciones termodinámicas para el sistema Fe(III)/Fe(II)/H ₂ SO ₄ /H ₂ O	27
2.5.1 Caracterización por espectrofotometría	27
2.5.2 Caracterización por voltamperometría	29
2.7 Conclusión	34
Capítulo 3	
Coefficiente de Difusión del Fe(III) y Fe(II) en ácido sulfúrico	
3.1 Introducción	37
3.2 El coeficiente de difusión	38
3.3 Determinación del coeficiente de difusión del hierro	40

3.3.1	Generalidades	40
3.3.2	Sistema a pH variable y $pSO_4' = 0$	41
3.3.3	Sistema con pSO_4' variable y $pH = 0$	48
3.4	Discusión General	50
3.5	Conclusión	51

Capítulo 4

Parámetros Cinéticos del sistema Fe(III)/Fe(II)/H₂SO₄

4.1	Introducción	55
4.2	Conceptos Generales	57
4.2.1	El Régimen de difusión estacionario y la ecuación corriente-sobrepotencial	57
4.2.1.1	Caso especial a sobrepotenciales pequeños	59
4.2.2	La técnica de Electrodo de Disco Rotatorio (EDR)	59
4.2.3	El factor de simetría y el coeficiente de transferencia de carga	61
4.2.4	Adiabaticidad de una reacción electroquímica	63
4.2.5	La corriente de intercambio	64
4.3	Determinación experimental de los parámetros cinéticos del sistema Fe(III)/Fe(II)/H ₂ SO ₄	65
4.3.1	Generalidades	65
4.3.2	Método de Iwasita para el cálculo de los parámetros cinéticos	68
4.3.3	Determinación de los coeficientes de transferencia de Carga	70
4.3.4	Densidades de corriente de intercambio	75
4.4	Conclusiones	82

Capítulo 5

Determinación de las Energías de Activación de los complejos

Hierro-Sulfato en solución

5.1	Introducción	85
	5.1.1 La energía de activación	85
	5.1.2 Influencia de la temperatura en el coeficiente de transferencia de carga	87
	5.1.3 Influencia de la temperatura sobre el potencial de equilibrio	88
5.2	Determinación experimental de las energías de activación	90
	5.2.1 La celda de trabajo	90
	5.2.2 Selección de la técnica	90
	5.2.3 Evaluación experimental del coeficiente de transferencia	92
	5.2.4 Cálculo de la Energía de Activación	96
	5.2.5 Determinación de las Energías de Activación en soluciones con diferente pH	97
5.3	Conclusiones	97

Capítulo 6

Estudio del sistema Fe(III)/Fe(II) por Espectroscopía de Impedancia

Faradaica (EIS)

6.1	Introducción	99
6.2	Generalidades	100
	6.2.1 El régimen de Difusión Estacionario	100
	6.2.2 Métodos de Análisis de la respuesta de Impedancia	101
6.3	Análisis de la respuesta de impedancia del sistema Pt/Fe(III)/Fe(II)/H ₂ SO ₄	104

6.3.1	Estudio de la respuesta de impedancia de la interfase Pt/H ₂ SO ₄	104
6.3.1.1	Análisis de la respuesta de impedancia a la variación de la frecuencia	104
6.3.1.2	Análisis de la respuesta a un barrido de potencial	106
6.3.1.3	Conclusiones	108
6.3.2	Análisis de la respuesta de impedancia del sistema Pt/Fe(III)/Fe(II)/H ₂ SO ₄	109
6.3.3	Determinación de las Energías de Activación para el sistema Fe(III)/Fe(II) sobre un electrodo de Pt	117
6.3.4	Cálculo de la capacitancia de la interfase	122
6.4	Discusión General	125
6.5	Conclusiones	127
Capítulo 7		
	Conclusiones Generales	129
Anexo 1		
	Constantes de formación de los complejos de hierro	133
Anexo 2		
	Consideraciones Experimentales	135
A2.1	Soluciones	135
A2.2	Aparatos	136
A2.3	Electrodos	137
	A2.3.1 Preparación de los Electrodos	138
A2.4	Celda de Trabajo	138
A2.5	Desarrollo Experimental	139

A2.5.4 Experimentos de Impedancia Electroquímica	140
Anexo 3	
Evaluación de constantes de formación a fuerza iónica elevada	141
Referencias	145
Tabla de Símbolos	150

Resumen

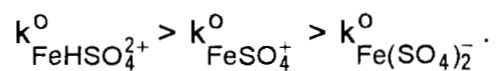
En este trabajo se muestra la influencia de las especies hierro-sulfato predominantes en la solución, sobre los parámetros electrocinéticos del sistema Fe(III)/Fe(II)/H₂SO₄/H₂O. Esto se logró mediante: (a) La construcción de los diagramas de predominio, de distribución y de Pourbaix construidos para este sistema con el método de especies y equilibrios generalizados. (b) La determinación de parámetros como: coeficiente de difusión (D), constantes heterogéneas (k°), coeficientes de transferencia de carga (α) y energía de activación (ΔH°), obtenidos en regiones de predominio de las diferentes especies. (c) la comparación de los resultados experimentales con los diagramas descritos en el inciso (a).

El estudio termodinámico permitió mostrar que con pequeñas variaciones en el pH de la solución, las especies químicas presentes son diferentes; cambiando de FeHSO₄²⁺, FeSO₄⁺, Fe(SO₄)₂⁻. Asimismo, con este estudio se establecieron las condiciones experimentales apropiadas, para asociar las contribuciones de las diferentes especies químicas presentes, a los diferentes parámetros electrocinéticos.

Al estudiar las propiedades difusionales del sistema, se determinó que, contrariamente a lo que se asume normalmente, D no puede considerarse igual cuando la especie química presente es diferente.

Se encontró que el valor de α es independiente para las diferentes especies, cuando el pSO₄' de la solución es constante. Por otro lado se

determinó que k° disminuye al cambiar la especie química presente en el sentido:



Aunque en este estudio no fue posible explicar completamente similitud de ΔH^{\ddagger} para las diferentes especies predominantes, es posible que se deba a un efecto conjunto entre el mecanismo de la reacción y los efectos de rearrreglo del solvente.

Abstract

In this work, the influence of the predominant iron-sulfate species, on the kinetics of the Fe(III)/Fe(II)/H₂SO₄/H₂O redox system, is shown. This was accomplished by: (a) construction of predominance zone, molar fraction and Pourbaix type diagrams, using the generalized species and generalized equilibrium concepts. (b) the experimental determination of the following parameters: diffusion coefficient (D), heterogeneous constant (k^o), charge transfer coefficients (α) and activation energies (ΔH[‡]), from different predominance regions. (c) comparison of the obtained parameters with the diagrams constructed.

The thermodynamic study allowed us to demonstrate that with small changes in solution pH, the chemical species present are different, changing from FeHSO₄²⁺, FeSO₄⁺, Fe(SO₄)₂⁻. This study enables the selection of the appropriated experimental conditions to associate the different contributions of the chemical species present, to the kinetic parameters.

When the diffusion properties of the system were evaluated, it was concluded that conversely to what is the general use, D cannot be considered equal for different species of the same system.

It was found that α is independent for the different species, when pSO₄' is constant. It was also found that k^o is diminished with changes in the chemical species in the following order: $k_{\text{FeHSO}_4^{2+}}^{\text{o}} > k_{\text{FeSO}_4^+}^{\text{o}} > k_{\text{Fe(SO}_4)_2^-}^{\text{o}}$.

Although it was not possible to explain completely the similar values of ΔH[‡] for the different predominant species, this effect may be the result of a conjunction between the reaction mechanism and rearrangements of the solvent molecules.

Capítulo 1

Introducción General



1

Introducción General

Los procesos en los que participa el hierro en la naturaleza son abundantes y comunes. Estos procesos están involucrados en diferentes áreas de la ciencia tales como: la geología, la biología, la catálisis, química ambiental y la corrosión. En muchos de estos procesos el hierro está formando parte de una solución. Un ejemplo de lo anterior es el proceso de fijación de oxígeno en la sangre, que se realiza mediante un proceso catalítico de óxido reducción con la participación de un complejo de hierro. Este proceso, tan eficientemente desarrollado por la naturaleza, ha sido objeto de muchas investigaciones dirigidas a buscar complejos de hierro o de otro metal que puedan simular la potencialidad de este tipo de compuestos como mediadores en los procesos catalíticos. Otro proceso en el que participan las especies de hierro es la corrosión que se lleva a cabo en una interfase constituida por hierro metálico o acero, y soluciones acuosas.

Estos dos ejemplos ilustran la importancia del hierro en solución, en particular en los procesos heterogéneos. Por esta razón este tema ha sido objeto de investigación por diversos autores. Estas investigaciones han sido dirigidas a entender su comportamiento y establecer nuevas alternativas tanto en la aplicación de sistemas de hierro como mediadores, como en la prevención de la corrosión.

Uno de los sistemas estudiados previamente por su potencial aplicación como mediador es el Fe-H₂SO₄-H₂O. El estudio electrocinético de este sistema ha incluido la investigación de su comportamiento electrocinético sobre diferentes sustratos como amalgamas [1], metales (Pt, Au, Pd) [2,3]; electrodos pasivados [4] y electrodos de platino pasivado [5]; también se ha comparado su comportamiento electrocinético con la función trabajo del sustrato [6] y el efecto de la doble capa sobre las características de esta reacción [7].

Una particularidad de los resultados reportados en la literatura para los parámetros cinéticos y termodinámicos, es la poca concordancia que existe entre los valores obtenidos por diferentes autores; por ejemplo el coeficiente de transferencia de carga, para la reducción del Fe(III) a Fe(II), que oscila entre 0.37 a 0.55, el coeficiente de difusión del Fe(III) entre 3.0 a 5.5 ($\times 10^{-6} \text{cms}^{-1}$) en el mismo electrolito soporte, o la constante heterogénea de transferencia de carga, que varía entre 83 a 700 cms^{-1} sobre el mismo electrodo y electrolito soporte.

A pesar de que la falta de concordancia de los valores reportados ha sido notada por otros autores, normalmente las propiedades fisicoquímicas del sistema Fe(III)/Fe(II)/H₂SO₄/H₂O, se generalizan para cualquier condición experimental. Es decir, sin considerar que al cambiar las condiciones de la solución la especie química presente no será necesariamente la misma; incluso sabiendo de antemano que existen diferentes complejos de hierro en la solución [8]. El no considerar la presencia de diferentes especies químicas de hierro, se debe a que éstas se caracterizan por tener constantes de formación pequeñas; sin embargo, la composición del medio puede provocar que su fracción molar sea importante.

Para esclarecer la razón de esta poca concordancia en los resultados electrocinéticos obtenidos para un mismo parámetro, es necesario un análisis de

la razón de estas diferencias; y como consecuencia determinar qué especie química es la responsable del comportamiento del sistema en cuestión.

En este trabajo, se ha propuesto como hipótesis, que las diferencias en los resultados reportados para los parámetros electrocinéticos del sistema Fe(III)/Fe(II)/H₂SO₄/H₂O se deben a la presencia de distintas especies químicas de Fe'-SO₄' las cuales asimismo deben presentar características electrocinéticas diferentes.

Con el fin de comprobar esta hipótesis, se establecieron las zonas de existencia y predominio de las diferentes especies químicas presentes en el sistema Fe(III)/Fe(II)/H₂SO₄/H₂O. A partir de este estudio, se seleccionaron las condiciones experimentales apropiadas, para poder estudiar separadamente la influencia de las distintas especies presentes sobre los parámetros electrocinéticos.

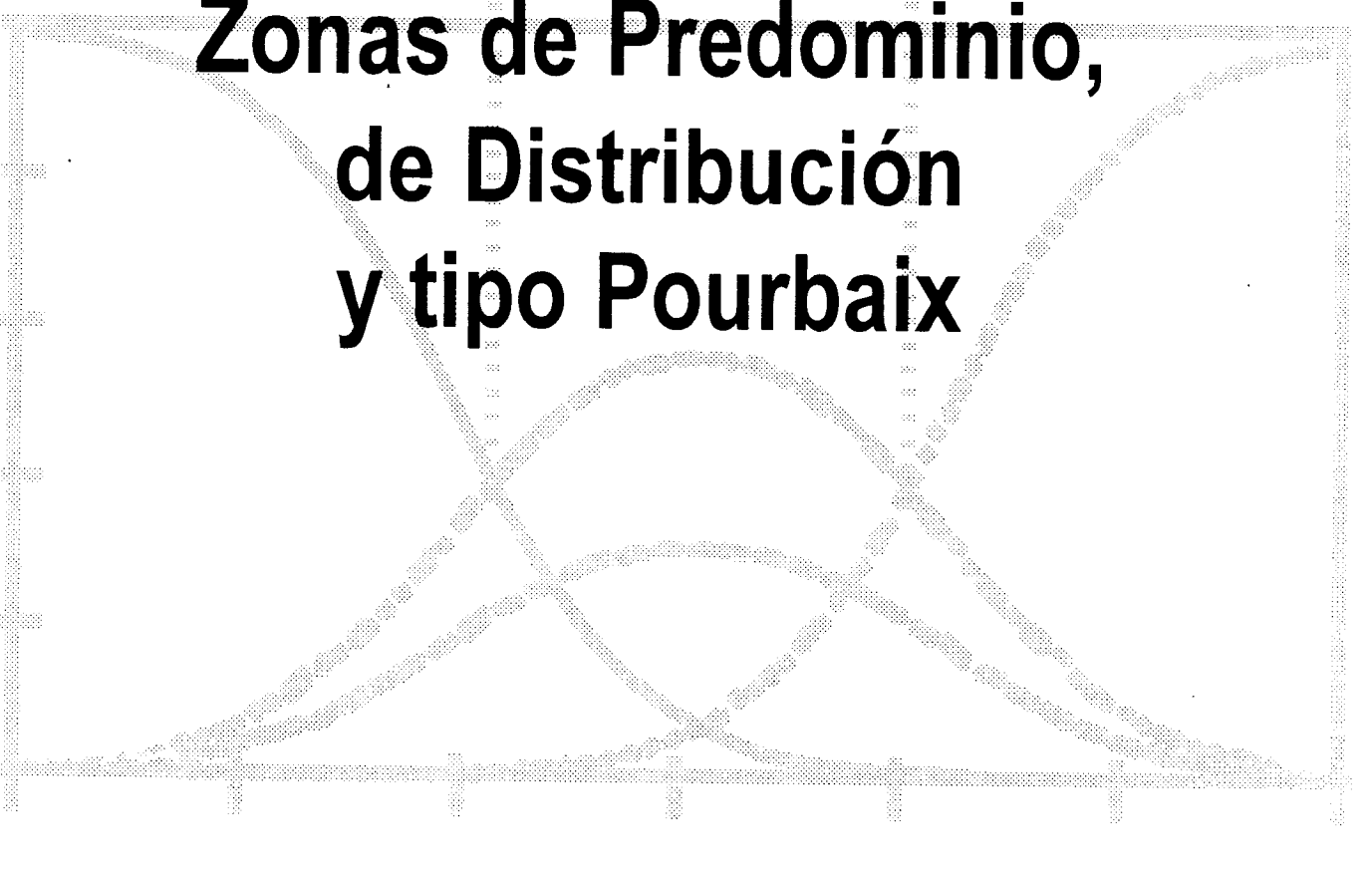
En primer lugar se determinó, el coeficiente de difusión del sistema en diferentes condiciones de pH y concentración de sulfato. Luego se calculó la corriente de intercambio y los coeficientes de transferencia de carga, en las condiciones experimentales seleccionadas para las distintas especies presentes.

La discusión de los resultados, permite proponer una explicación a la disparidad en los resultados mostrados en la literatura. Esta discusión, abre la posibilidad, de poder analizar mejor, varios mecanismos de procesos redox reportados en la literatura en los que interviene el par de Fe(III)/Fe(II). Asimismo, la discusión de los métodos experimentales, para determinar los parámetros electrocinéticos de un par redox en solución, ha sido abordada de manera sistemática. De este modo, es posible identificar, la influencia de las características estructurales de las especies involucradas en la transferencia de carga.

Este trabajo establece la estructura inicial de una nueva línea de investigación dentro del área de electroquímica de la UAM-Iztapalapa, respecto a la investigación de la cinética de los procesos electroquímicos, así como, la mejor comprensión de los fenómenos interfaciales.



Capítulo 2



**Diagramas de
Zonas de Predominio,
de Distribución
y tipo Pourbaix**



2

Diagramas de Zonas de Predominio, tipo Pourbaix y de Distribución.

2.1 Introducción

El estudio del sistema $\text{Fe(III)/Fe(II)/H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ se inicia con la construcción de los diagramas de zonas de predominio, distribución de especies y diagramas tipo Pourbaix. El conocimiento de estos diagramas, es de suma importancia como estudio preliminar en la investigación de un sistema en solución, porque permite visualizar cuales son las especies químicas predominantes en ésta, cuando se cambian las condiciones experimentales. Asimismo, este conocimiento previo sirve para discernir si una propiedad es característica de una especie asociada a un sistema o a la contribución de todas las especies presentes en él.

2.2 Consideraciones preliminares para la construcción de los diagramas

Para la construcción de los distintos diagramas que se muestran en este capítulo, se utilizó el método de *Especies y Equilibrios Generalizados*, descrito en las referencias 1 a 3. Después de haber investigado la información reportada en

la literatura para el sistema Fe(III)/Fe(II)/H₂SO₄/H₂O, se seleccionaron las constantes que están reportadas en el anexo 1.

Puesto que se han considerado las concentraciones molares de las especies involucradas en lugar de sus actividades, uno de los criterios para la selección de las constantes fue la fuerza iónica; en este sentido, los datos utilizados fueron los corregidos a fuerza iónica de cero.

Las especies generalizadas y los equilibrios representativos utilizados se presentan más adelante, cuando se describe la construcción de los diagramas de zonas de predominio. En todos los diagramas se consideró el amortiguamiento en sulfato y en acidez, además la concentración del ion metálico central fue considerada, tanto en la elaboración de los diagramas como en la parte experimental fue mucho menor que la concentración de los ligantes. En todos los casos la relación ligante/metal fue $> 10^2$.

2.2 Diagramas de zonas de predominio

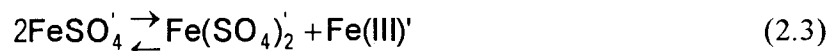
Se muestra en primer lugar la construcción de los diagramas bidimensionales de zonas de predominio (DBZP). Estos diagramas se presentan separadamente para el Fe(III) y el Fe(II) en función del pH y en función del pSO₄'. Cabe aclarar que el pSO₄' fue calculado a partir de la cantidad total del sulfato presente en la solución ($[\text{SO}_4]' = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$). La explicación detallada de la metodología para la construcción de estos diagramas se encuentra en las referencias [1-7].

Se estudió por separado el comportamiento termodinámico de los sistemas Fe(III)/H₂SO₄/H₂O y Fe(II)/H₂SO₄/H₂O. Para el caso del Fe(III), se realizó el

análisis de los equilibrios generalizados de formación sucesiva de las especies químicas de tipo:



así como el equilibrio generalizado de dismutación:



donde Fe(III)' representa todas las especies de Fe(III) complejadas con ligantes diferentes de SO₄' .

Para el caso del Fe(II) el equilibrio generalizado utilizado es el



en este caso, en la literatura sólo se ha reportado la formación de complejos Fe(II)-SO₄' con relación 1:1.

En este capítulo con el fin de facilitar la comprensión de la construcción de estos diagramas, se decidió presentar la construcción de éstos, únicamente a través de los equilibrios representativos [1,8]. A partir de los equilibrios y sus constantes reportados en el anexo 1A, se establecieron los equilibrios representativos, utilizando la metodología descrita por Rojas-Hernández [8]. Los equilibrios representativos se muestran en la tabla 2.1 y se calcularon las funciones correspondientes, para el sistema Fe(III)/H₂SO₄/H₂O en cada uno de los intervalos de pH y pSO₄' mostrados. Así mismo, en la tabla 2.2 se reportan los equilibrios representativos del sistema Fe(II)/H₂SO₄/H₂O.

A partir de las funciones obtenidas, se trazaron las líneas considerando la variación de la acidez y la concentración de sulfato, manteniendo constante la concentración de hierro.

Tabla 2.1. Funciones de pH, pSO₄' y pFe para los equilibrios representativos del sistema Fe(III)/H₂SO₄/H₂O

Condición / Equilibrio	Función
<p>pH < -0.26</p> $\text{Fe}^{3+} + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{FeHSO}_4^{2+}$ $\text{FeHSO}_4^{2+} + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SO}_4)_2^- + 2\text{H}^+$	<p>pSO₄' = 1.8</p> <p>pSO₄' = 0.12 + 2pH</p>
<p>-0.26 < pH < 1.94</p> $\text{Fe}^{3+} + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{FeSO}_4^+ + \text{H}^+$ $\text{FeSO}_4^+ + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SO}_4)_2^- + \text{H}^+$	<p>pSO₄' = 2.06 + pH</p> <p>pSO₄' = -0.14 + pH</p>
<p>1.94 < pH < 2.03</p> $\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4^+$	<p>pSO₄' = 4</p>
<p>1.94 < pH < 2.77</p> $\text{FeSO}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	<p>pSO₄' = 1.8</p>
<p>2.03 < pH < 2.77</p> $\text{FeSO}_4^+ + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + \text{SO}_4^{2-}$	<p>pSO₄' = 7.41 + pFe - 3pH</p>
<p>pH > 2.77</p> $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^- + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 2\text{SO}_4^{2-}$	<p>pSO₄' = 4.6 - $\frac{3}{2}$pH + $\frac{1}{2}$pFe</p>

Tabla 2.2. Funciones de pH , pSO_4' y pFe para los equilibrios representativos del sistema $Fe(II)-H_2SO_4-H_2O$

Condición / Equilibrio	Función
$pH < 1.94$ $Fe^{2+} + HSO_4^- \rightleftharpoons FeHSO_4^+$	$pSO_4' = 2.2$
$pH > 1.94$ $Fe^{2+} + SO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons FeHSO_4^+$	$pSO_4' = 4.14 - pH$

Los DBZP obtenidos para los sistemas de $Fe/H_2SO_4/H_2O$, se muestran en la fig. 2.1. La figura 2.1a muestra las zonas de predominio para las especies $Fe(III)-SO_4'/H_2O$ en función del pH y el pSO_4' , y la figura 2.1b muestra las especies de $Fe(II)-SO_4'/H_2O$ en función de los mismos parámetros. En estos casos, las líneas sólidas representan los bordes de la variación de las especies dependiendo de la concentración de sulfato y las líneas discontinuas representan el borde de la zona de predominio de las especies con diferente pH .

Para tener una visión general del sistema, en la construcción de estos diagramas se utilizaron límites de pH y pSO_4' un poco mayores de los considerados experimentalmente, aunque en la práctica sea imposible alcanzar esas condiciones (p.ej. $pSO_4' < -0.3$ o $pH < -0.5$).

En el caso del diagrama obtenido para el $Fe(III)$ observamos cuatro especies solubles predominantes. El acuo-complejo de $Fe(III)$ (que será denotado por Fe^{3+}), en la región de baja concentración de sulfato y alta concentración de protones. Para valores intermedios de sulfato se observan dos especies con diferente grado de protonación ($FeHSO_4^{2+}$ y $FeSO_4^+$); y por último, a altas concentraciones de sulfato, la especie de hierro es un complejo con dos sulfatos

($\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$). A valores de pH mayores comienza la formación del precipitado de hidróxido de hierro. Para el Fe(II) únicamente se diferencian dos especies el acuo-complejo y un complejo de sulfato ácido (FeHSO_4^+).

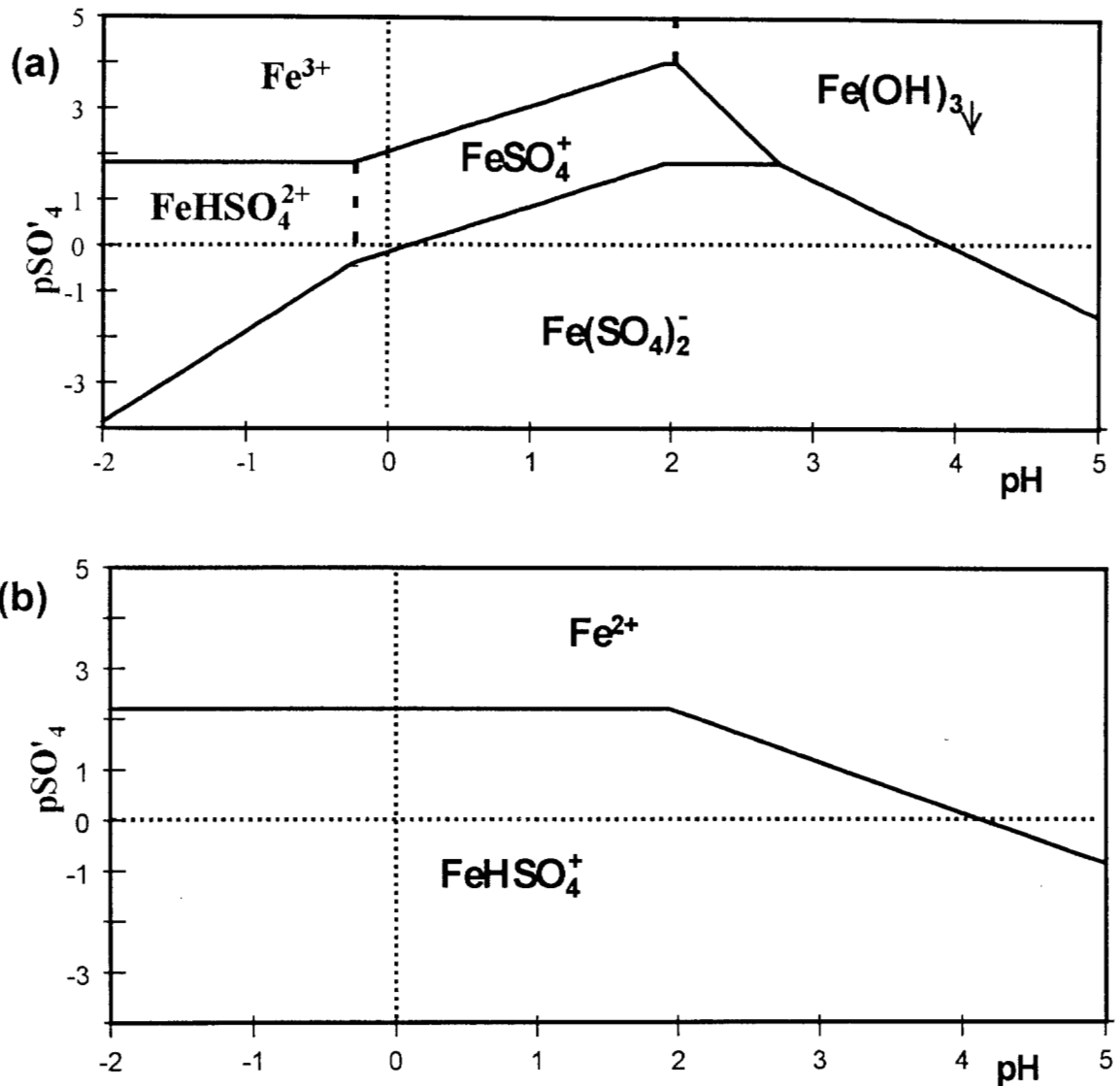


Figura 2.1. Diagramas de zonas de predominio $p\text{SO}_4'$ contra pH para los sistemas (a) Fe(III) y (b) Fe(II). $[\text{Fe}(\text{III})] = [\text{Fe}(\text{II})] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$. Las líneas punteadas (.....) muestran las condiciones de $\text{pH}=0$ y $p\text{SO}_4'=0$ con el fin de identificar las condiciones de amortiguamiento utilizadas experimentalmente.

¿Existen diferencias estructurales entre estos complejos? En la literatura no se encuentran reportadas evidencias de las estructuras de cada una de estas especies; sólo se ha reportado que los acuo-complejos del Fe^{3+} y el Fe^{2+} , contienen 6 moléculas de agua en su primera esfera de coordinación, formando una estructura octahédrica [9] como se muestra en la figura 2.2. Es probable que los iones sulfato o sulfato ácido, sustituyan las moléculas de agua manteniendo una configuración similar al complejo hexahidratado [10].

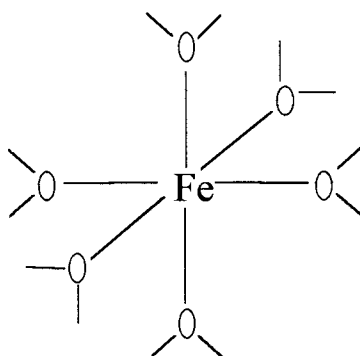


Figura 2.2. Geometría octaédrica para el hierro hexahidratado [11].

El estudio experimental del sistema hierro sulfato, se realizará en las condiciones de pH cero y pSO_4' variable; así como pSO_4' cero y pH variable. Estas condiciones se eligieron debido a las propiedades mostradas por el hierro en esta región [12], y además, porque muchas de las investigaciones acerca del hierro, se han efectuado en condiciones similares de pH o pSO_4' .

En los diagramas mostrados en la figura 2.1 se han señalado con una línea punteada estas dos condiciones. Al observar estas líneas en la figura 2.1a, se aprecia ya una dificultad, puesto que varios trabajos han realizado sus estudios en H_2SO_4 1F, esto significa trabajar en la región de cruce de las dos líneas punteadas, que como se observa en el diagrama, es una condición muy cercana al borde de predominio de tres especies distintas. En la figura 2.3 se muestran los diagramas lineales de zonas de predominio para estas condiciones de amortiguamiento.

Los DZP generalmente permiten identificar de manera rápida, la especie química predominante (cuya fracción molar es mayor), de un sistema multicomponente, en una región de composición dada. Sin embargo, no debe perderse de vista que otras especies químicas también están presentes en la solución, pero en diferente fracción molar.

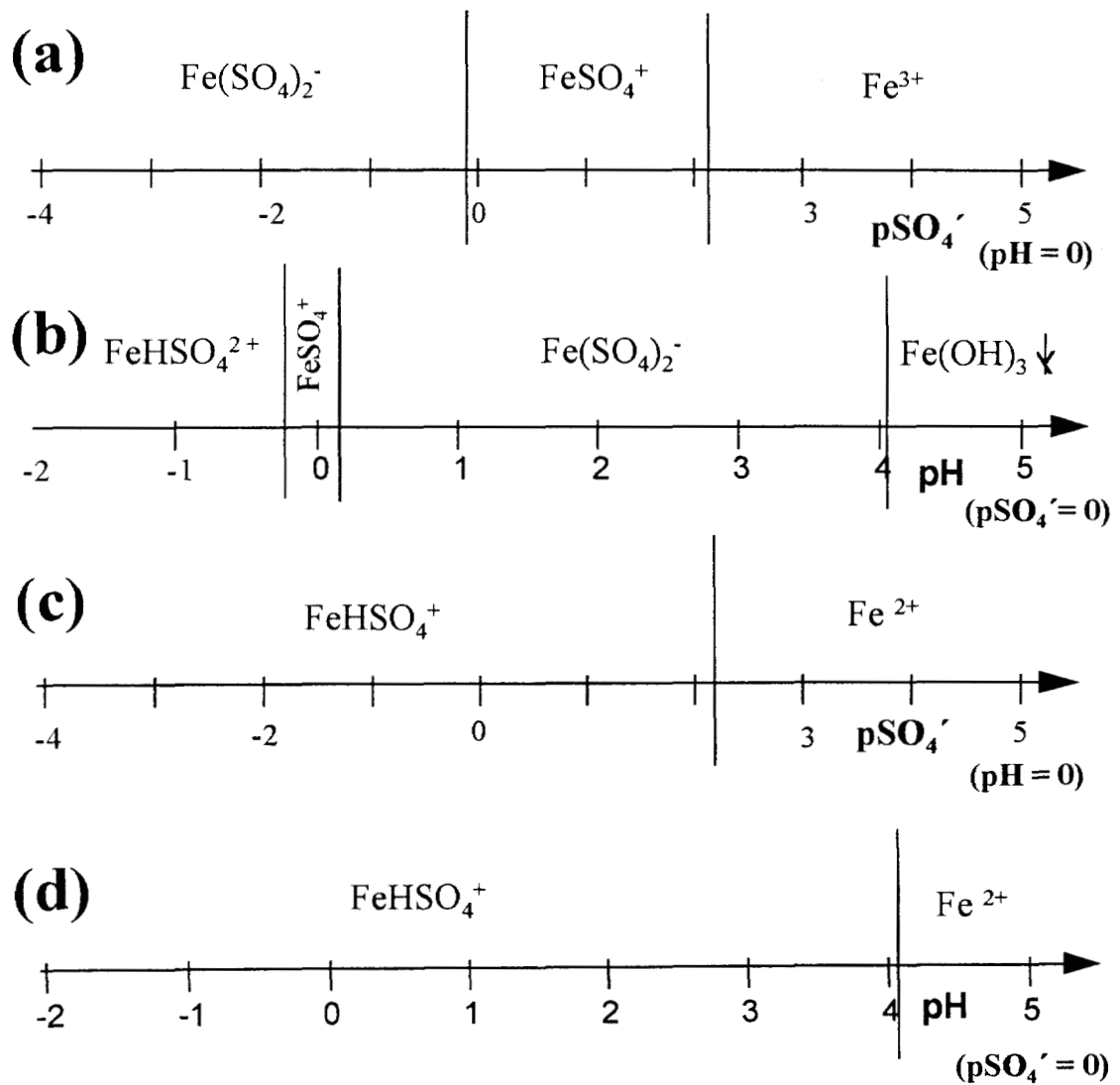


Figura 2.3 Diagramas lineales de las zonas de predominio para las condiciones experimentales propuestas. $[\text{Fe}(\text{III})]=[\text{Fe}(\text{II})]= 2 \times 10^{-3} \text{M}$. (a) y (c) pH constante de cero; (b) y (d) $p\text{SO}_4'$ constante de cero

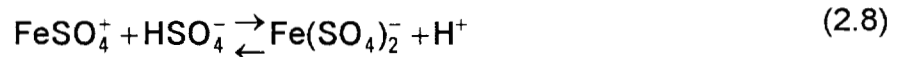
Cuando la región de predominio de una especie es pequeña ($\Delta pL' < 1.5$, donde L' es la concentración de la especie química complejante soluble), aunque la fracción de la especie predominante es la fracción mayor, las otras especies pueden presentar fracciones molares menores pero similares a la de aquélla. En estas condiciones, las propiedades fisicoquímicas de la solución no pueden asociarse a una sola especie química (la especie predominante). En la figura 2.3, es posible detectar que el sistema aquí estudiado presenta especies químicas que varían dentro de un intervalo de pH o pSO_4' muy pequeño. Por esta razón, es necesario completar esta información, con los diagramas de fracción molar de las especies químicas, en las condiciones de amortiguamiento iguales a las de la figura 2.3.

2.3 Diagramas de distribución

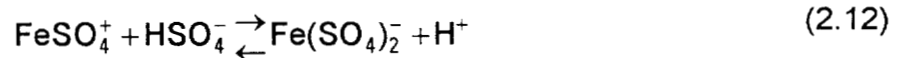
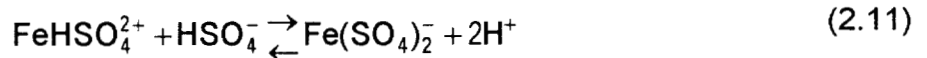
En los diagramas de zonas de predominio, únicamente se visualizan las especies que están en mayor concentración para cada condición; sin embargo, para un mejor análisis de las condiciones del sistema, es conveniente construir los diagramas de distribución correspondientes. En estos diagramas, es posible tener una idea de la proporción de cada especie en cada condición de pH o pSO_4' .

Los diagramas de distribución molar para las especies solubles de los sistemas descritos se construyeron, siguiendo la metodología descrita en [8,13] a partir de las constantes de equilibrio de formación de las especies químicas, reportadas en el anexo 1 y del balance de masa para las especies solubles. Los diagramas obtenidos se muestran en las figuras 2.4 y 2.5. Estos diagramas se construyeron; en un caso, manteniendo constante el pH y variando el pSO_4' ; y en el otro, manteniendo constante el pSO_4' y variando el pH.

Para el sistema Fe(III) con pH variable y pSO_4' constante de cero, (equivalente a una concentración de sulfato 1M), se consideraron los siguientes equilibrios:



y para el sistema con pSO_4' variable, y pH constante igual a cero:



donde las dos últimas reacciones contribuyen a la formación de $Fe(SO_4)_2^-$.

Para el Fe(II) únicamente existe un equilibrio en cada caso; para el sistema con pH variable y pSO_4' constante igual a cero, se tiene:



que será el mismo equilibrio considerado en estas condiciones, para el sistema con pSO_4' variable y pH constante igual a cero.

Los diagramas de distribución permiten evidenciar lo relativamente complicado que es la composición química de este sistema, ya que las diferentes especies de Fe(III) no pueden estudiarse por separado en el intervalo experimentalmente accesible de pH o pSO_4' . Las únicas especies que pueden

estudiarse individualmente es el Fe^{3+} a bajas concentraciones de SO_4^- (Fig. 2.4b), y el $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$, a pH altos (Fig. 2.4a).

En el diagrama 2.4a se observa con más claridad la complejidad para estudiar este sistema en las condiciones usuales de $\text{pH} = 0$ y $\text{pSO}_4^- = 0$. En los DBZP (Fig. 2.1) los bordes de predominio corresponden a la condición en la que las concentraciones de las especies predominantes adyacentes son iguales. Sin embargo, se observa que aunque el FeSO_4^+ es la especie predominante, la fracción de las otras especies presentes es muy alta. Otro aspecto importante es que en la región a pH cero, pequeñas variaciones en el pH provocarán grandes variaciones en la fracción molar de las especies presentes.

En los diagramas para el Fe(II) de la figura 2.5, se observa que en este caso, la fracción molar de la especie predominante es mucho mayor que la de la otra especie presente; por lo que, excepto en la región muy cercana al borde de predominio, las propiedades del sistema se pueden atribuir a sólo una de ellas.

Sobre estos diagramas se ha proyectado con una línea vertical, la condición en la que las concentraciones de las especies predominantes es igual. Esta proyección da como resultado nuevamente la obtención del diagrama unidimensional de zonas de predominio.

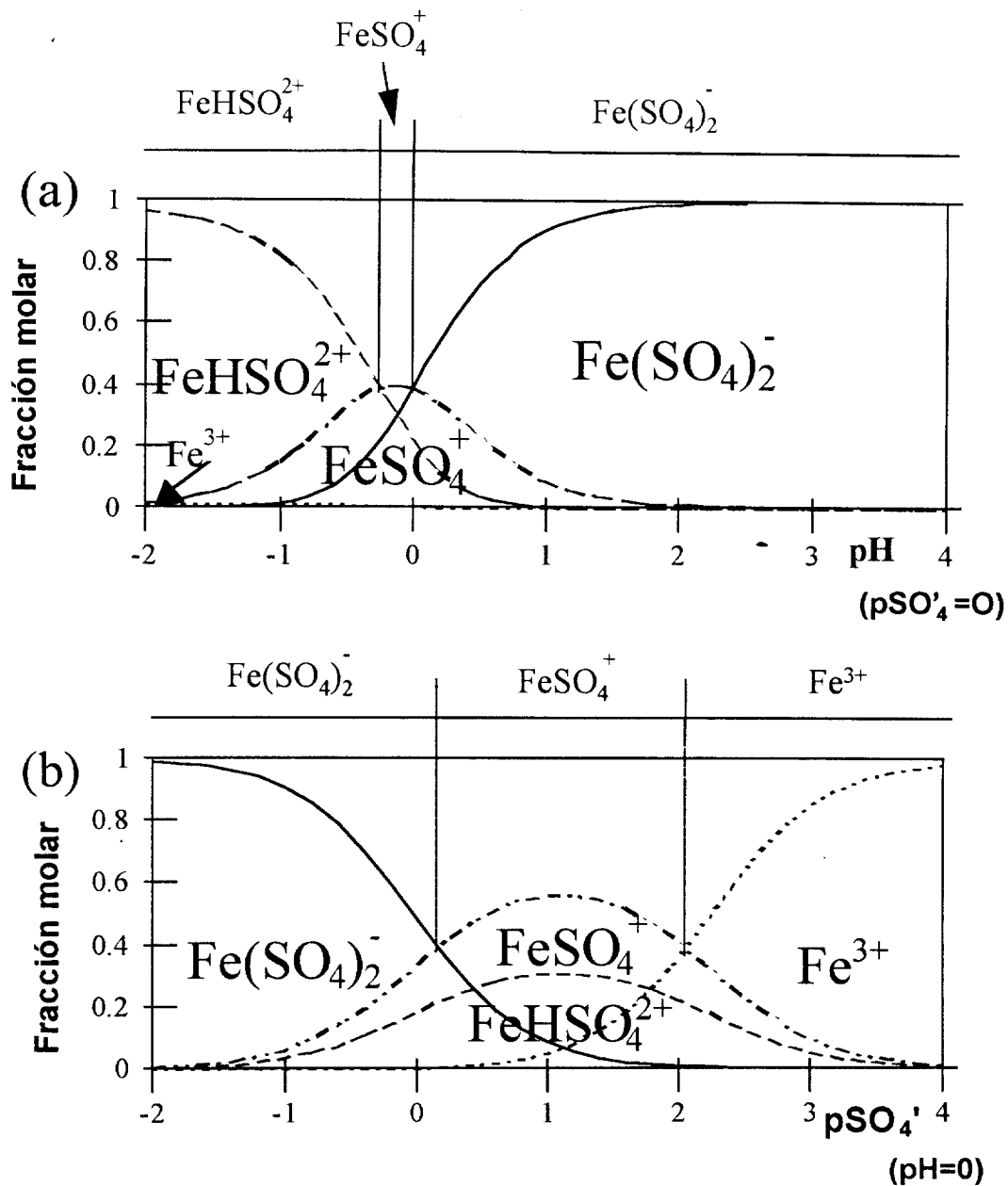


Figura 2.4. Diagramas de distribución de especies químicas para el sistema Fe(III)-SO₄. (a) pH variable, pSO₄' = 0; (b) pSO₄' variable, pH = 0. (—) Fe(SO₄)₂⁻; (-·-) FeSO₄⁺; (- - -) FeHSO₄²⁺; (····) Fe³⁺. En la parte superior se proyecta el diagrama lineal de zonas de predominio.

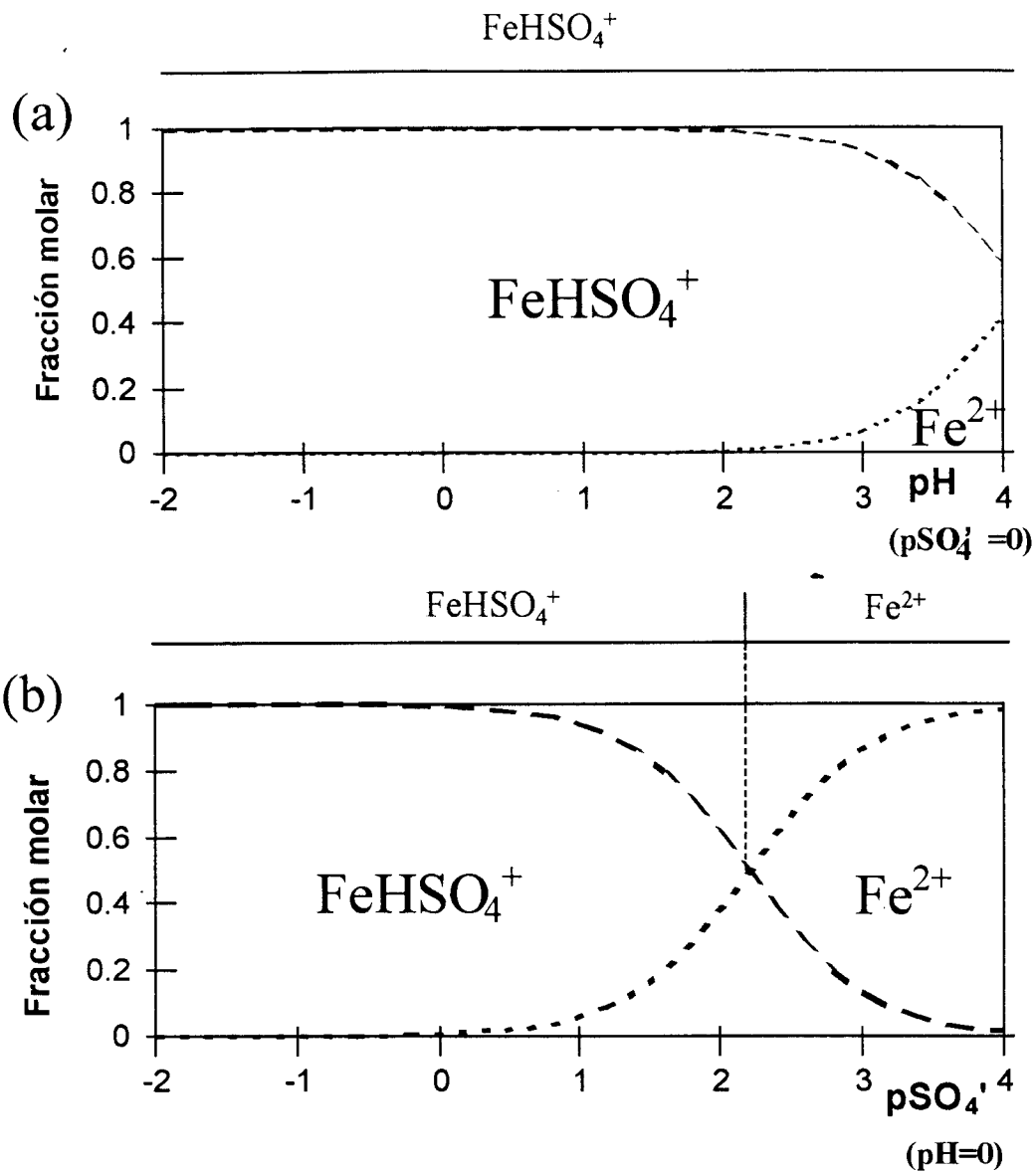


Figura 2.5. Diagramas de distribución para el sistema Fe(II)-SO₄'. (a) pH variable SO₄' = 0, (b) pSO₄' variable, pH=0. (- - -) FeHSO₄⁺; (.....) Fe²⁺. En la parte superior se proyecta el diagrama lineal de zonas de predominio.

2.4 Diagramas tipo Pourbaix.

Los diagramas tipo Pourbaix permiten visualizar la relación entre la especie oxidada y su correspondiente especie reducida. Puesto que existen diferentes especies en la solución, no es posible considerar únicamente la reducción del hierro como si fuera una especie hidratada. Es importante conocer cual es la especie que se reduce y cual es la especie de Fe(II) formada como producto.

Aunque es posible construir un diagrama tridimensional de Pourbaix, $E^{\circ}/pSO_4'/pH$, para mayor claridad se presentan separadamente: el diagrama E°/pSO_4' y el E°/pH , manteniendo constante la otra variable en cada caso. En estas expresiones, E° es el potencial formal condicional, el cual, es función de las condiciones de pSO_4' , pH y pFe .

Los diagramas se construyeron considerando el equilibrio electroquímico generalizado para el sistema Fe/H₂SO₄/H₂O [14].



$$E^{\circ'} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe(III)']}{[Fe(II)']} \quad (2.15)$$

donde $[Fe(III)']$ representa la concentración generalizada de las especies de Fe(III) complejadas con SO_4' , OH^- y H^+ .

Para la construcción de estos diagramas, también se utilizó la metodología basada en la determinación de los equilibrios redox representativos. En la tabla 2.3 se muestran las funciones para el potencial en función del pH , pSO_4' y pFe ; para cada equilibrio representativo, separadas por los diferentes intervalos de pH .

Tanto en las tablas como en los diagramas se han referido los potenciales al electrodo estándar de sulfato mercurioso $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$ (sat), el cual tiene un valor de 0.658 V respecto del electrodo estándar de hidrógeno.

Tabla 2.3 Funciones del potencial para los equilibrios representativos del sistema $\text{Fe(III)/Fe(II)} - \text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ a diferentes intervalos de pH. Los potenciales están referidos al ESM.

Condición / Semireacción	Función de potencial
pH < -0.26 $\text{FeHSO}_4^{2+} + e^- \rightarrow \text{FeHSO}_4^+$	$E^0 = 0.136$
-0.26 < pH < 0.14 $\text{FeSO}_4^+ + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{FeHSO}_4^+$	$E^0 = 0.120 - 0.059\text{pH}$
0.14 < pH < 1.94 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{FeHSO}_4^+ + \text{HSO}_4^-$	$E^0 = 0.129 + 0.059\text{pSO}_4' - 0.118\text{pH}$
1.94 < pH < 4.14 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^- + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{FeHSO}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$E^0 = 0.014 - 0.059\text{pSO}_4' - 0.059\text{pH}$
4.14 < pH < 7.8 $\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 3\text{OH}^-$	$E^0 = -2.168 + 0.059\text{pFe} + 0.177\text{pOH}$
pH > 7.8 $\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow + \text{OH}^-$	$E^0 = -0.0415 + 0.59\text{pOH}$

En la figura 2.6 se presentan los diagramas tipo Pourbaix para el sistema Fe(III)/Fe(II) en función del pH y el pSO_4' . En este caso, las líneas sólidas corresponden a la variación del potencial formal del Fe(III)/Fe(II) con el pH, manteniendo el pSO_4' constante igual a cero; o con el pSO_4' , manteniendo el pH igual a cero. Las líneas discontinuas corresponden a los bordes entre las zonas

de predominio de las diferentes especies con el mismo grado de oxidación, como una función del pH o del pSO_4' .

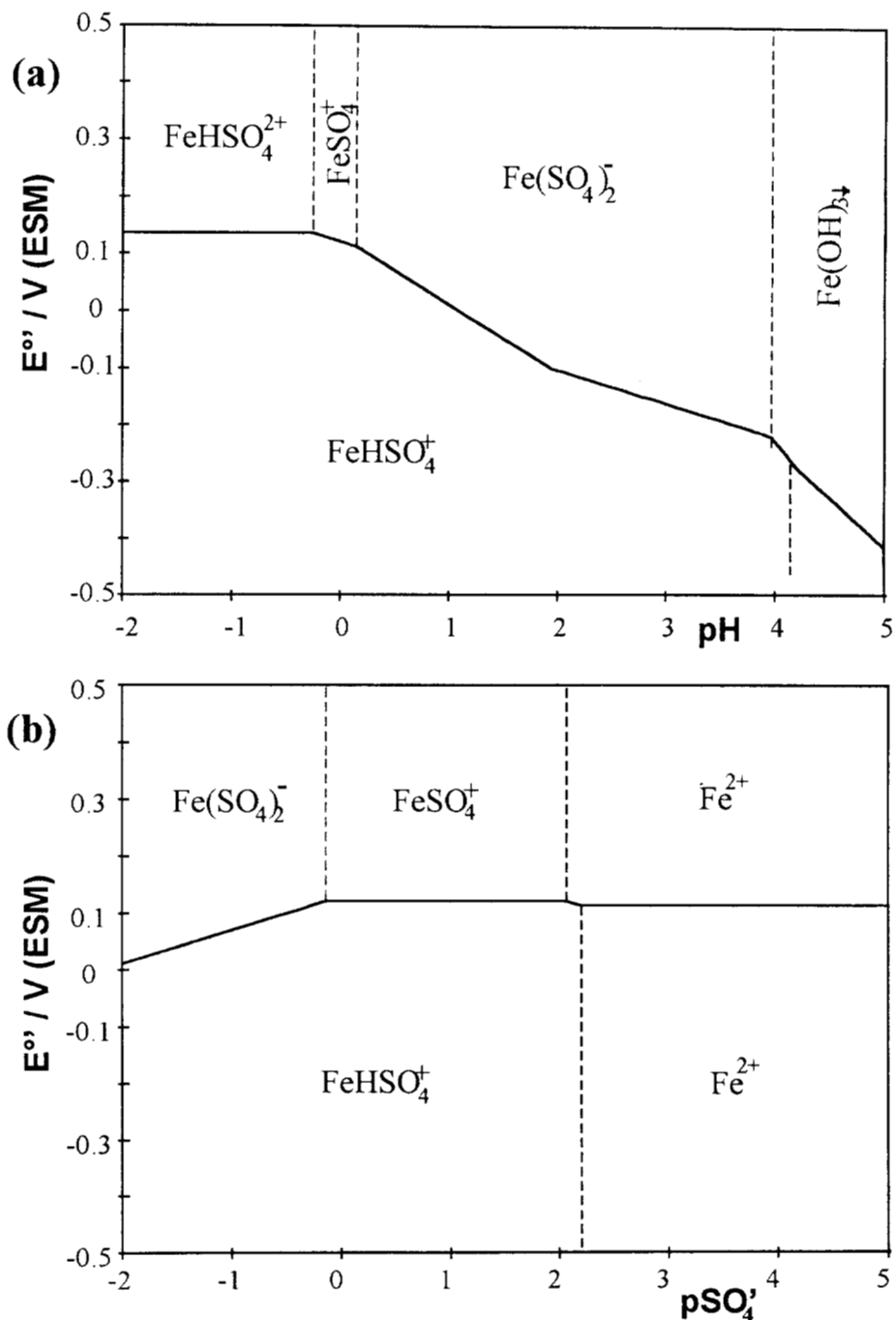


Figura 2.6. Diagrama tipo Pourbaix para el sistema $Fe(III)/Fe(II)$ (a) en función del pH con $pSO_4' = 0$ y (b) en función del pSO_4' y $pH = 0$. $[Fe(III)] = [Fe(II)] = 2 \times 10^{-3} M$

En estos diagramas se puede observar que en el intervalo de pH y de pSO_4' , en el que experimentalmente se puede trabajar, la especie de Fe(III) predominante cambia cuando se varía el pH o la concentración de sulfato. Sin embargo, la especie de Fe(II) es la misma en casi todo este intervalo.

En general, podemos observar que los equilibrios donde la estequiometría entre las dos especies involucradas es diferente, respecto del parámetro que se varía, su función de potencial es dependiente de ese mismo parámetro. En cambio, es constante, cuando el parámetro que se varía no está involucrado en los cambios estequiométricos de las especies.

Un caso particularmente interesante, es el observado en la figura 2.6b, donde el potencial asociado al equilibrio del par $FeSO_4^+ / FeHSO_4^+$, es muy similar al del par Fe^{3+} / Fe^{2+} . Esta similitud debe estar asociada fundamentalmente al poco cambio en la estructura de las especies involucradas. Esta constancia puede ser también una de las razones por las que algunos autores consideran que la especie de hierro es la misma, independientemente de la concentración de sulfato.

Por otro lado, se observa que cuando las especies que participan en el equilibrio redox tienen diferente estequiometría, la diferencia entre $E^{\circ'}$ y E° es mayor. De manera análoga, la diferencia en la estequiometría de las especies involucradas, puede ser uno de los orígenes de las diferencias encontradas en los parámetros electrocinéticos.

La discusión presentada hasta este momento se refiere a una estimación termodinámica de la distribución de las especies químicas en el sistema multicomponente Fe(III)/Fe(II)/H₂SO₄/H₂O. Esta estimación se lleva a cabo

utilizando el modelo de equilibrios representativos y el concepto de especie generalizada.

Es importante poder contar con un método experimental que pueda mostrar la validez del estudio termodinámico utilizado para estas predicciones, así como de los valores reportados en la literatura de las constantes termodinámicas para las diferentes especies químicas. En este trabajo, se utilizó la espectrofotometría visible-ultravioleta y la voltamperometría de barrido cíclico como técnicas de caracterización de las diferentes especies químicas presentes en el sistema, así como para verificar las predicciones propuestas en los DBZP y diagramas de distribución presentados en este capítulo; como se muestra a continuación.

2.5 Validación experimental de las predicciones termodinámicas para el sistema Fe(III)/Fe(II)/H₂SO₄/H₂O

2.5.1 Caracterización por espectrofotometría

Para verificar los cambios químicos en la esfera de coordinación predichos por el DBZP (fig 2.2), se realizaron estudios de absorbancia como función del pSO₄'. No fue posible realizar estudios similares para el Fe(II) debido a que presentan coeficientes de extinción molar muy pequeños en solución acuosa en la región UV-Vis [9,15].

Los espectros UV-Visible de los diferentes complejos Fe(III)-sulfato, son similares entre sí y presentan picos de absorción en la región de 320-350 nm [9,16]. Por esta razón, con esta técnica, es muy difícil identificar a cada uno de los diferentes complejos. Sin embargo, es posible distinguirlos por sus diferentes coeficientes de extinción.

En la figura 2.6 se muestra la variación de la absorbancia a $\lambda = 358\text{nm}$ como función del pSO₄' para una solución de pH 0.5. La disminución en la absorbancia con el aumento de pSO₄', indica un cambio en la esfera de coordinación de las especies de Fe(III). Evidentemente, la absorbancia experimental corresponde a la suma de las absorbancias de todas las especies Fe(III)- pSO₄' en solución. Para valores de pSO₄' bajos, la absorbancia es constante. Si este comportamiento espectroscópico, se compara con los diagramas de distribución, se puede atribuir a las especies de Fe(SO₄)₂⁻ que predominan en esa zona. En la región intermedia, la absorbancia disminuye

aunque la fracción molar del FeSO_4^+ aumenta; este efecto es causado porque el coeficiente de extinción del FeSO_4^+ , es menor que el del $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ [15]. Para valores de pSO_4' mayores de 2.2 la absorbancia prácticamente no cambia porque en esta zona, la fracción del Fe^{3+} aumenta, y esta especie absorbe muy poco a esta longitud de onda [15].

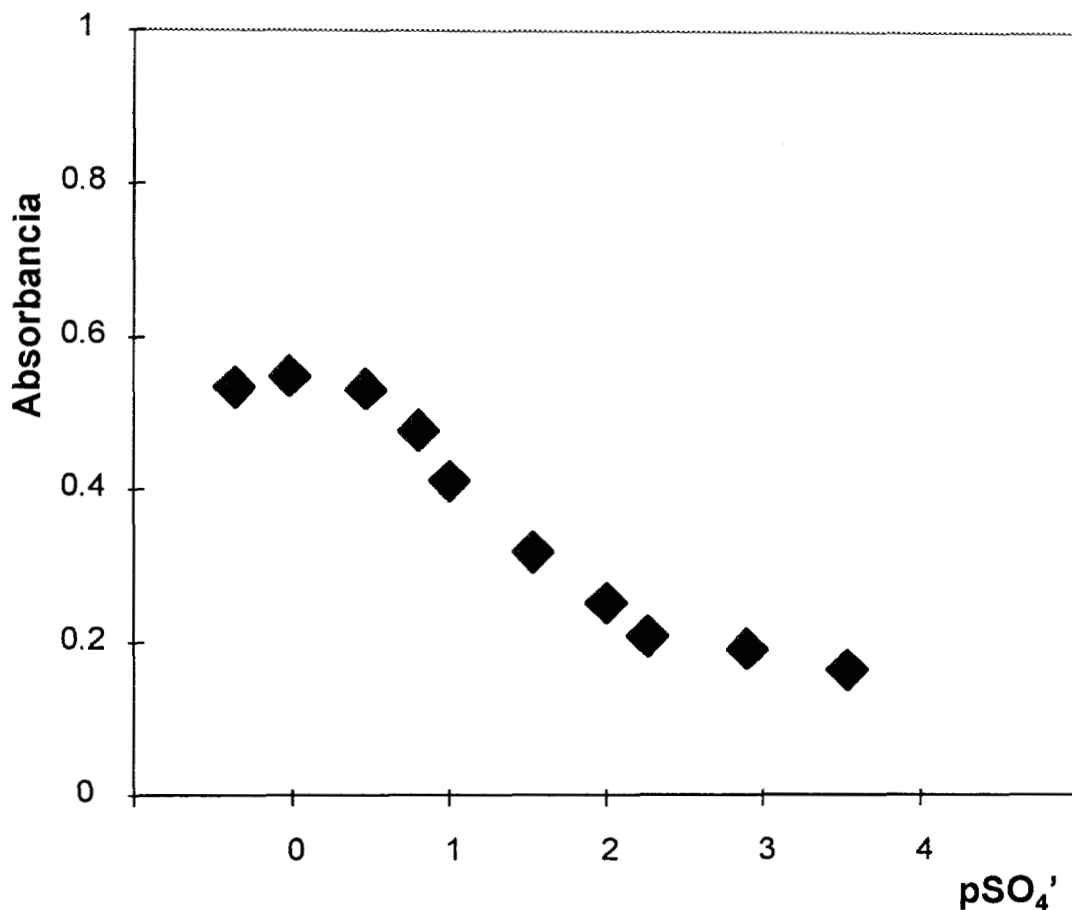


Figura 2.6 Variación de la absorbancia ($\lambda = 318\text{nm}$) como función del pSO_4' , para una solución que contiene $\text{Fe}(\text{III}) 2 \times 10^{-4} \text{ M}$. y $\text{pH } 0.5$.

El comportamiento espectrofotométrico observado, no es una prueba definitiva de la presencia de los diferentes complejos de $\text{Fe}(\text{III})-\text{SO}_4'$ en solución; sin embargo, la variación de la absorbancia con el pSO_4' se puede asociar a la

existencia de especies químicas con propiedades espectroscópicas diferentes, como se predice a partir de los diagramas termodinámicos.

2.5.2 Caracterización voltamperométrica

Para analizar la influencia del cambio en la esfera de coordinación del Fe(III) en el comportamiento electroquímico de los pares redox considerados, se realizó un estudio voltamperométrico de la reducción del Fe(III). En este estudio se eligieron dos regiones de pH (a) pH = 0 y (b) pH >1.

Estos experimentos se realizaron sobre cuatro electrodos de disco estacionario (Pt, Au, Carbón Vítreo (C.V) y Pasta de Carbón (PC)), aplicando diferentes velocidades de barrido de potencial ($20 < \nu < 200 \text{ mVs}^{-1}$) para cada valor de pH. En la figura 2.8 se muestra un voltamperograma típico obtenido para la reducción de Fe(III), sobre un electrodo de platino.

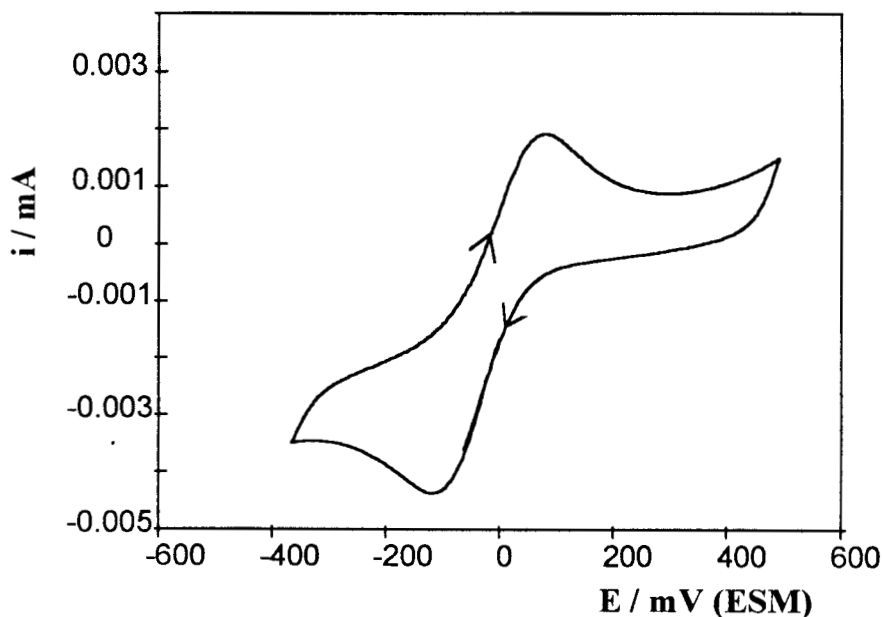


Figura 2.8 Voltamperograma típico obtenido para el Fe(III)-H₂SO₄ a pH = 0. sobre un electrodo de platino a $\nu = 75 \text{ mVs}^{-1}$.

A partir de las curvas potenciodinámicas obtenidas, se midieron los potenciales de pico catódico (E_{pc}) y anódico (E_{pa}) y las corrientes de pico asociadas a los procesos anódico y catódico (I_a e I_c). La determinación de los parámetros voltamperométricos se realizó utilizando voltamperogramas estabilizados.

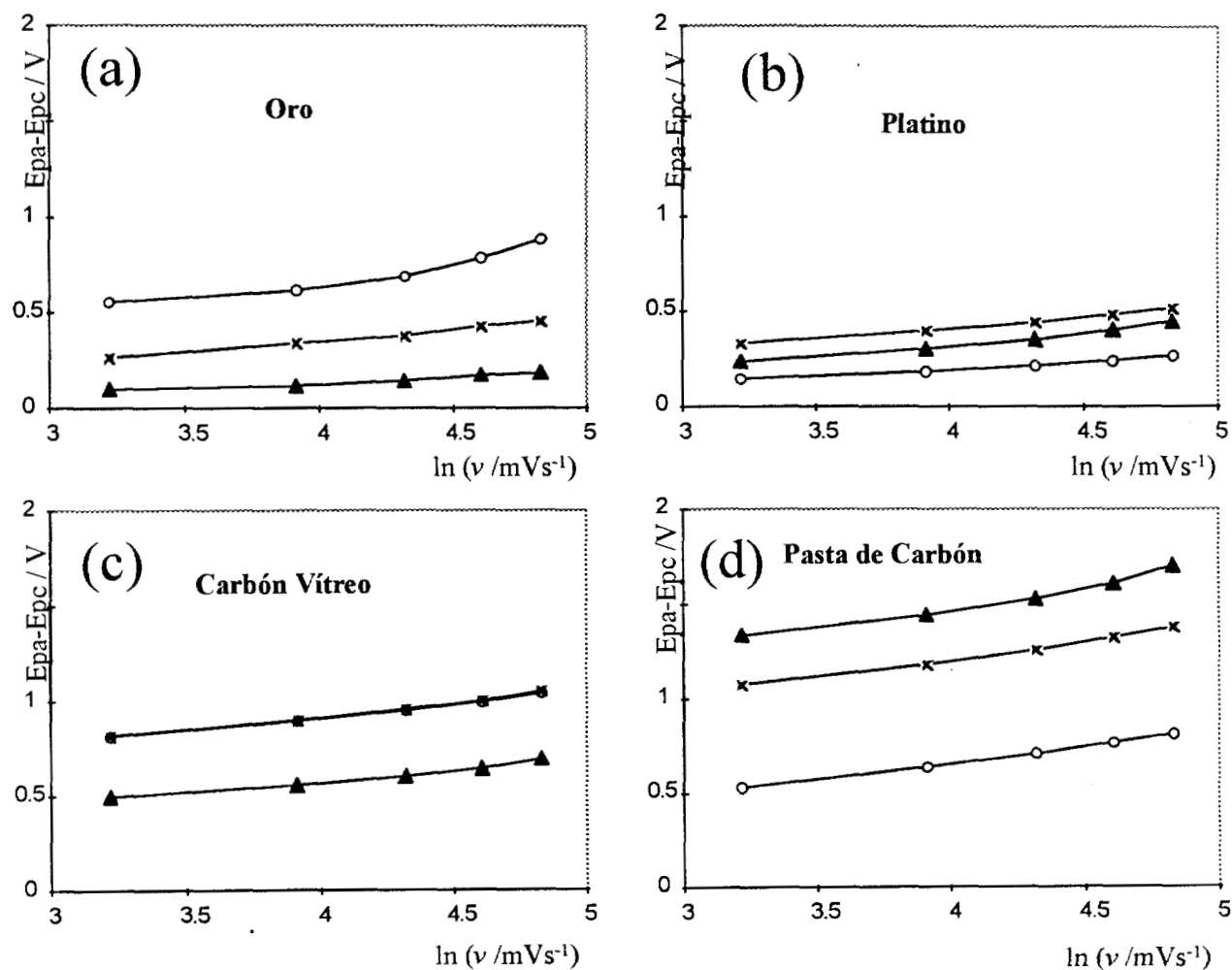


Figura 2.9. Variación del $E_{pa} - E_{pc}$ con el pH y material del electrodo, a diferente velocidad de barrido de potencial. $[Fe(III)] = 2 \times 10^{-3} M$ en H_2SO_4 1F. Sobre diferentes electrodos (a) Oro; (b) Platino; (c) Carbón Vítreo; (d) Pasta de Carbón (O) pH 0; (x) pH 1; (▲) pH 1.8.

En la figura 2.9 se muestra la variación de ΔE_p ($E_{pa} - E_{pc}$) como función del $\ln v$ (v = velocidad de barrido de potencial) para el proceso electroquímico de Fe(III)/Fe(II) en H_2SO_4 1F sobre los cuatro electrodos utilizados en este trabajo. Para una reacción química y electroquímicamente reversible, este parámetro debe ser constante, independiente de la velocidad de barrido y aproximadamente igual a $0.06/n$ [17].

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.06}{n}$$

Sin embargo, en la figura 2.9 se observa que el ΔE_p cambia con el material del electrodo a un mismo pH y velocidad de barrido, lo que significa que la constante heterogénea (k_s) para el proceso Fe(III)/Fe(II), cambia con el material del electrodo. Este hecho indica que la transferencia de electrones del Fe(III)/Fe(II) en ácido sulfúrico se realiza mediante un mecanismo de esfera interna, como ya ha sido reportado por otros autores [18,19]. Además, es importante observar que la variación de ΔE_p es diferente para un mismo electrodo, cuando se cambia el pH de la solución, lo que manifiesta que existen diferencias en las especies que participan en la reacción electroquímica.

Por otro lado, el punto medio de los potenciales de pico (generalmente asociado con el potencial formal aparente),

$$\frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} = E^\circ$$

no cambia con la velocidad de barrido y su valor es prácticamente independiente del material del electrodo, en las soluciones a $pH = 0$, como se puede observar en la figura 2.10. Mientras que este mismo factor cambia dependiendo del electrodo en las soluciones con $pH > 1$. Estos resultados indican que el mecanismo electrocinético es diferente en las dos regiones de pH, probablemente debido a las diferentes especies de Fe(III) presentes.

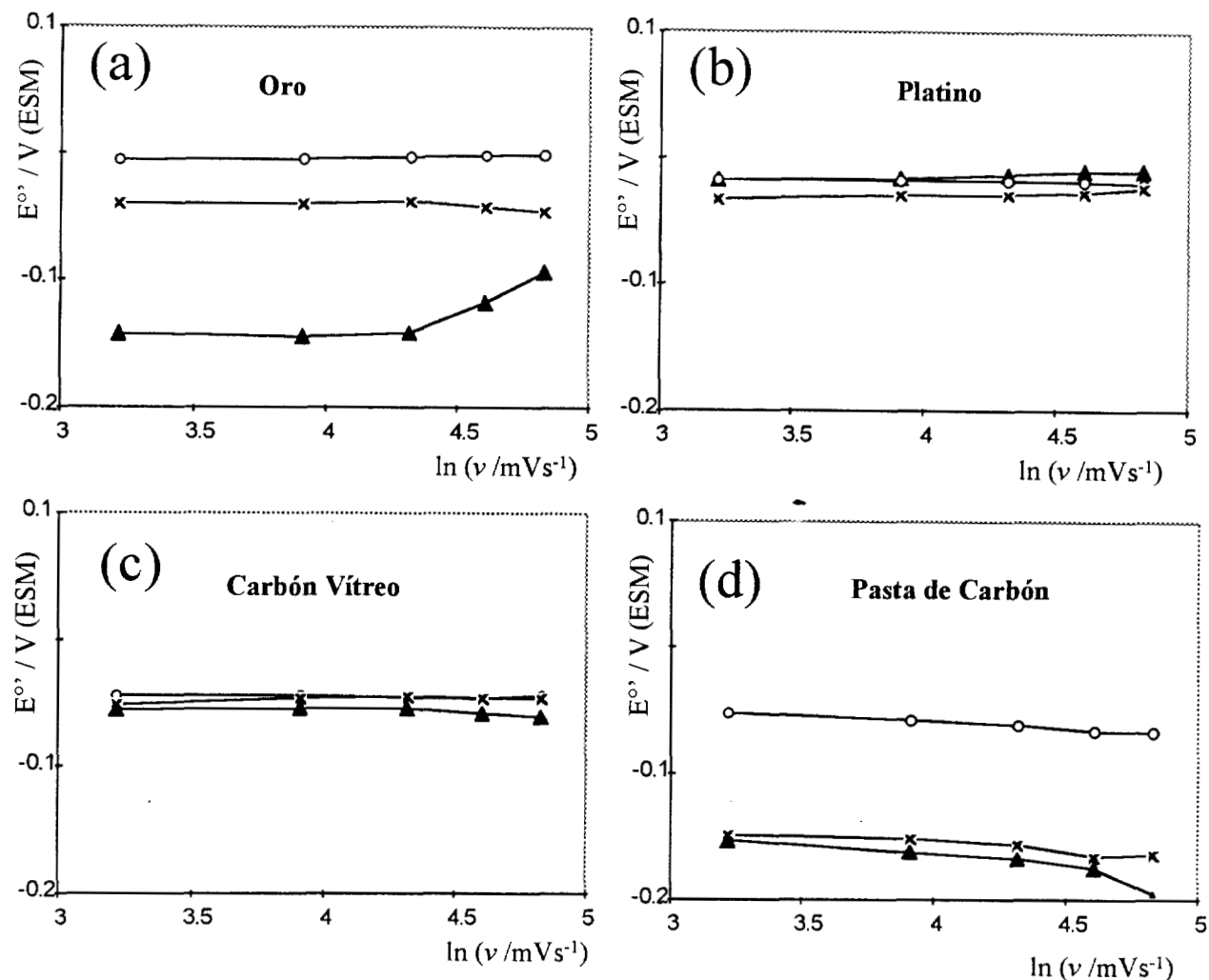


Figura 2.10. Variación del $E^{\circ'}$ con el pH y material del electrodo, a diferente velocidad de barrido de potencial. $[Fe(III)] = 2 \times 10^{-3} M$ en H_2SO_4 1F. (a) Oro; (b) Platino; (c) Carbón Vítreo; (d) Pasta de Carbón. (O) pH = 0; (x) pH = 1; (▲) pH = 1.8.

Aunque se ha reportado previamente que la constante heterogénea disminuye cuando el pH de la solución aumenta [18], este comportamiento no ha sido asociado a diferentes las especies químicas involucradas en el mecanismo de óxido-reducción.

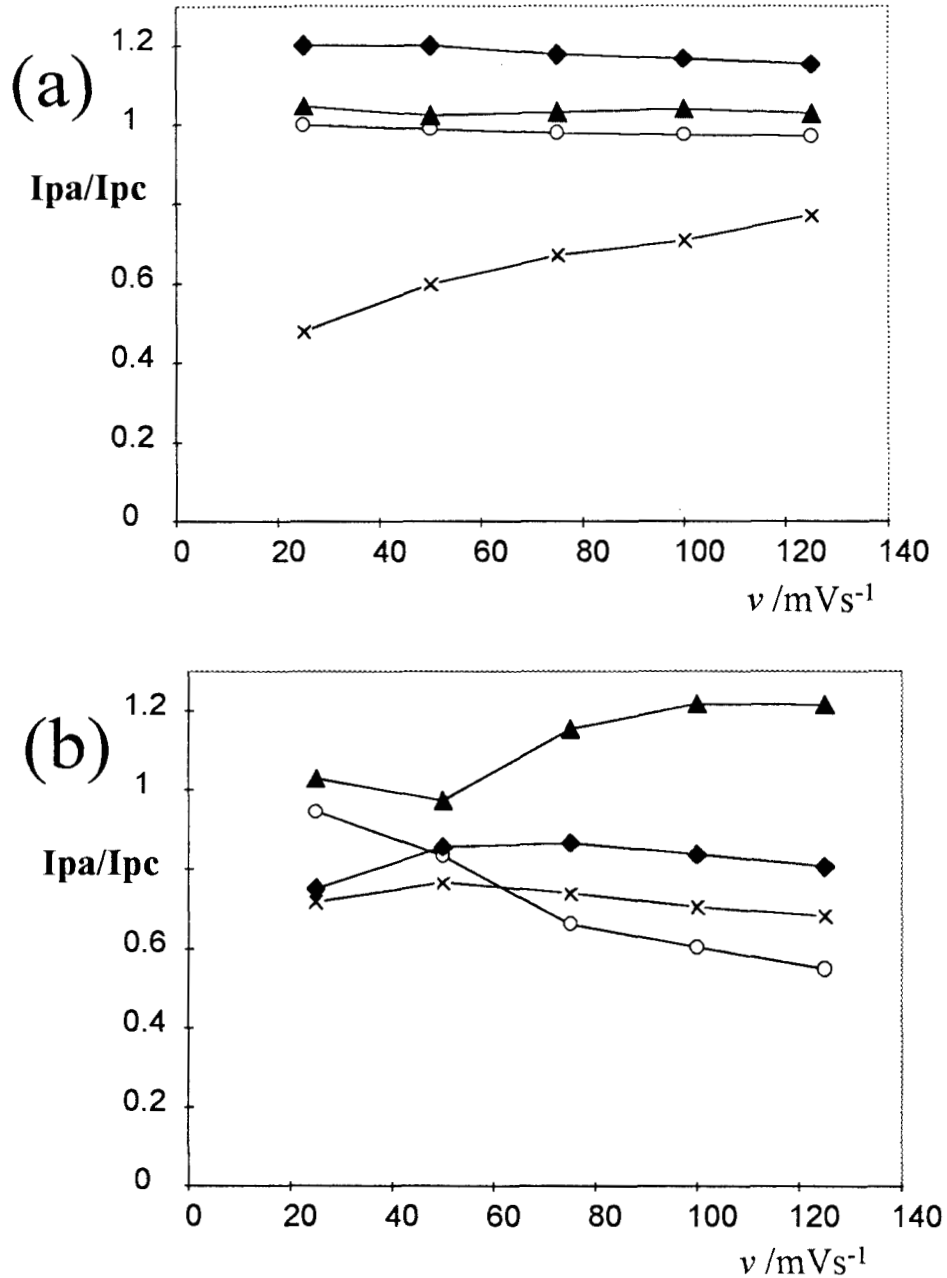


Figura 211. Variación del I_{pa}/I_{pc} con la velocidad de barrido para tres electrodos.

(O) Oro; (▲) Platino; (×) Carbón Vítreo; (◆) Pasta de Carbón;

(a) $pH=0$; (b) $pH=1.8$

La figura 2.11 muestra una variación típica de i_a/i_c como función de v . Para el $pH = 0$ (figura 2.9a), la relación i_a/i_c cambia ligeramente con v , y es

esencialmente igual a la unidad para el Pt, Au y PC, no así para el CV, en el intervalo considerado. Sin embargo para valores de $\text{pH} > 1$, la relación i_a/i_c es diferente de la unidad y varía dependiendo del material del electrodo.

Las diferencias observadas en el comportamiento electroquímico al variar el pH de la solución para la reducción de Fe(III), pueden atribuirse a la presencia de diferentes especies electroactivas de Fe(III) en solución.

Los resultados voltamperométricos no son suficientes para establecer el mecanismo redox; sin embargo, es posible observar la modificación en el mecanismo de transferencia de electrones con el cambio en el pH de la solución.

2.6 Conclusión

En esta parte podemos concluir que con pequeñas modificaciones en el pH o el pSO_4 ; la especie predominante en la solución cambia; además se modifica la relación de proporción con las otras especies presentes. Puesto que la estequiometría de los diferentes complejos formados no es la misma, es de esperar que cada especie tenga características electrocinéticas diferentes.

En las condiciones en que habitualmente se estudia el comportamiento del hierro en un medio con sulfato, la diferencia entre la fracción de la especie predominante y otras especies en solución es muy pequeña, por lo que las características de la solución no pueden atribuirse únicamente a la especie de mayor fracción molar.

De manera similar, cuando hay cambios en el estado de oxidación del hierro, la especie de hierro oxidado tiene diferente estequiometría que la correspondiente especie reducida, excepto en el caso del ión sulfato ácido de

hierro; esto nuevamente puede originar diferencias en el comportamiento del sistema.

Los resultados obtenidos en el estudio espectrofotométrico, ponen en evidencia la existencia de diferentes especies químicas para el Fe(III), en el intervalo de $-0.3 < \text{pH} < 4$. De manera similar, el comportamiento observado con los estudios voltamperométricos, confirmaron que la transferencia de electrones en el sistema Fe(III)/Fe(II)/H₂SO₄/H₂O se realiza a través de un mecanismo de esfera interna, porque el comportamiento electroquímico es diferente para los tres electrodos utilizados.

Parte de los resultados presentados en este capítulo, están reportados en las referencias [20, 21].

Una vez que se han establecido las especies químicas presentes en las diferentes condiciones experimentales del sistema Fe(III)/Fe(II)/H₂SO₄/H₂O, se establecerá la relación entre estas especies químicas y los valores experimentales obtenidos para el coeficiente de difusión de las especies químicas de Fe(III) (capítulo 4), así como los parámetros electrocinéticos del Fe(III)/Fe(II) (capítulo 5).

Capítulo 3

**Coeficiente de Difusión
del Fe(III) y Fe(II)
en ácido sulfúrico**

3

Coeficiente de difusión del Fe(III) y Fe(II) en ácido sulfúrico

3.1 Introducción

El cálculo del coeficiente de difusión (D) es de suma importancia no solamente porque permite establecer cual es el flujo de las especies al electrodo sino porque otros parámetros son función de este coeficiente y por lo tanto varias ecuaciones lo incluyen. Por esta razón, se realiza en esta sección, el cálculo de D en las dos condiciones descritas en el capítulo anterior, a pH constante y pSO_4' variable y a pSO_4' constante y pH variable.

Se expone en primer lugar, una breve discusión del significado de este parámetro y la validez del método utilizado, para luego mostrar los resultados obtenidos experimentalmente. La determinación del coeficiente de difusión se realizó utilizando tres electrodos diferentes: Platino, Oro y Carbón Vítreo. Los resultados permiten establecer que existe una relación entre el coeficiente de difusión y los complejos de hierro presentes en la solución; así como, la independencia de este parámetro con el sustrato.

3.2 El coeficiente de difusión

La difusión se puede considerar como el proceso que es causado por el movimiento molecular que tiene como resultado final la mezcla total del sistema [1]. Este proceso tiene una fuerza impulsora que es la diferencia en el potencial químico, la cual, podemos aproximar en general, con el gradiente en concentración.

El proceso de difusión es muy importante al estudiar cualquier sistema que tenga una interfase, puesto que va a limitar el flujo de las especies a la interfase. En este caso la interfase es la zona electrodo/solución donde se realiza la reacción. Por esta razón, es indispensable un buen conocimiento de las propiedades difusionales de las especies que se estudian.

Posteriormente se hará una exposición más detallada de las ecuaciones que relacionan la corriente y el potencial, así como las técnicas utilizadas. Por ahora únicamente se describe el proceso de difusión.

De manera muy general, la relación entre el flujo de las especies y la difusión se puede describir de la siguiente manera :

$$-J = D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.1)$$

donde J es el flujo, c es la concentración, x la distancia al electrodo, y D es el coeficiente de difusión característico de cada especie en un medio en particular. Este coeficiente es la constante de proporcionalidad entre el flujo y la relación concentración distancia. Para la determinación del coeficiente de difusión, la técnica más utilizada es la de disco rotatorio (RDE), con la cual se realizan mediciones de corriente en una región de potencial donde el proceso electroquímico está limitado únicamente por el flujo de las especies al electrodo. Este proceso, limitado únicamente por la transferencia de masa, da origen a una

región donde la corriente (llamada "corriente límite") es independiente del potencial como se aprecia en la figura 3.1.

La corriente límite (i_l), se relaciona con la velocidad angular de rotación del electrodo mediante la ecuación de Levich (3.2). Esta ecuación es una expresión derivada de la resolución de la ecuación convección-difusión para el caso en que la concentración de la especie en la superficie del electrodo es cero e independiente del tiempo:

$$I_l = 0.62nFAcD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (3.2)$$

donde ω es la velocidad angular del disco ($\omega = 2\pi N/60$, N es el número de revoluciones por minuto), ν es la viscosidad cinemática de la solución, y c es la concentración en moles por centímetro cúbico.

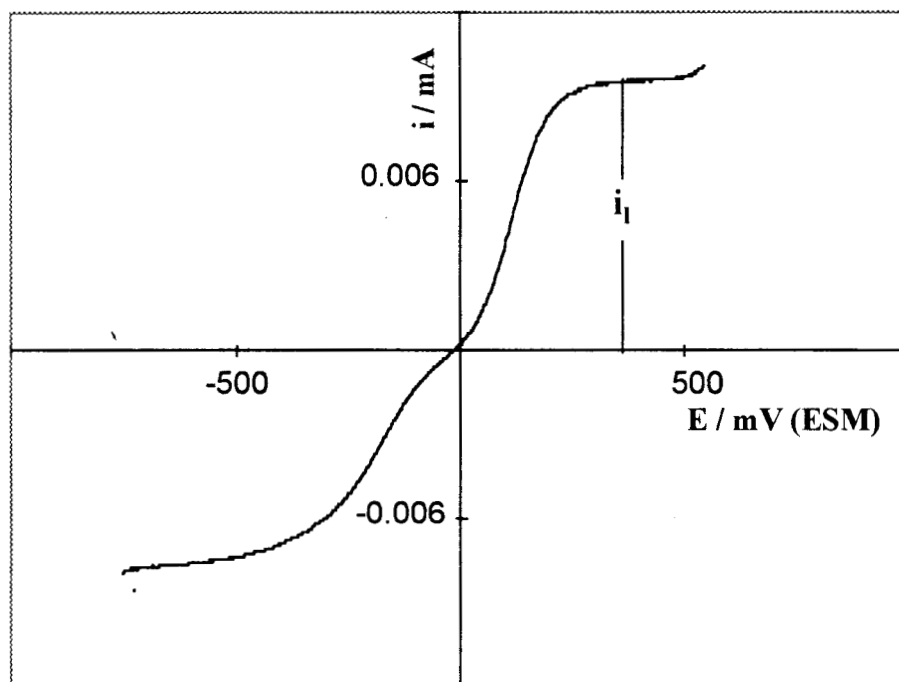


Figura 3.1. Curva corriente-potencial mostrando la corriente límite.

Sistema $Fe(III)/Fe(II)/H_2SO_4$ pH -0.15. Electrodo de oro. $\nu = 5$ mVs⁻¹; velocidad de rotación de 100 rpm.

El realizar diversos experimentos con diferente velocidad de rotación permite cambiar el grosor de la capa de difusión de Nernst que está relacionada inversamente con la velocidad de rotación según la ecuación 3.2.

$$\delta = 161D_O^{1/3}\omega^{-1/2}\nu^{1/6} \quad (3.2)$$

donde δ es la capa de difusión de Nernst. Cuando se imponen velocidades de rotación mayores, la capa de difusión será más pequeña con lo que se obtendrá un flujo mayor de las especies electroactivas.

3.3 Determinación del coeficiente de difusión del Hierro

3.3.1 Generalidades

Justamente el coeficiente de difusión es una de las propiedades en la cual hay una gran disparidad en los valores reportados, como se observa en la tabla 3.1. Los valores obtenidos para esta propiedad son muy diferentes entre los reportados por distintos autores, aunque se utilice el mismo electrolito soporte a la misma concentración. Esto puede deberse, por ejemplo, a que el pH de la solución no fue controlado.

Como se puede observar, en los diagramas de distribución, las fracciones molares de las especies químicas de hierro cambian con pequeñas variaciones en el pH. A fin de comparación, en la tabla 3.1 se presenta también un resultado obtenido en ácido perclórico. En este medio, el hierro no forma complejos con el ClO_4^- , encontrándose completamente como el hexaacuo complejo; esto explica el valor elevado del coeficiente de difusión en este medio.

En esta sección se estudiará la influencia de la concentración de sulfato y el pH de la solución en el coeficiente de difusión tanto para el Fe(III) como para el Fe(II).

Tabla 3.1. Valores reportados en la literatura para el coeficiente de Difusión del Fe(III) en solución acuosa.

Electrolito Soporte	D x 10 ⁶ / cm ² s ⁻¹	Referencia
H ₂ SO ₄ 0.5 F	5.5	2
H ₂ SO ₄ 0.5 F	3.3	3
H ₂ SO ₄ 1 F	3.8	4
H ₂ SO ₄ 1 F	4.8	5
HClO ₄ 1 F	6.5	6

3.3.2 Sistema a pH variable y pSO₄' = 0

Para la determinación del coeficiente de difusión del Fe(III) ($D_{Fe(III)}$) se realizaron experimentos de voltamperometría lineal con la técnica de disco rotatorio con electrodos de Platino, Oro y Carbón Vítreo. Se utilizó una velocidad de barrido de 5 mVs⁻¹ para asegurar el estado estacionario; y diferentes velocidades de rotación. Para las soluciones con pH variable, ν se tomó constante con un valor de 0.0105 cm²s⁻¹. Se debe mencionar que para alcanzar los valores de pH más bajos se añadió ácido perclórico con el objeto de mantener constante la concentración de sulfato.

En las gráficas 3.2, 3.3 y 3.4 se muestran familias de curvas típicas obtenidas sobre los diferentes electrodos. Curvas similares fueron obtenidas a diferentes valores de pH. La figura 3.2 corresponde a curvas corriente-potencial típicas obtenidas sobre el electrodo de platino. Se observa la presencia de dos

regiones en cada curva, especialmente a bajas velocidades de rotación: a bajos sobrepotenciales se presenta la región controlada por la transferencia de carga, la cual es independiente de la velocidad de rotación. Esto se comprueba al observar que todas las curvas se superponen en esa región.

Para sobrepotenciales mayores, se observa la región limitada por la transferencia de masa, que es dependiente de la velocidad de rotación. En esta última región es donde se mide la corriente límite, para el cálculo del coeficiente de difusión aplicando la ecuación de Levich (3.2). Además es posible observar que el punto de cruce con el eje de potencial es el mismo para todas las curvas. Este potencial corresponde al potencial formal de este par redox.

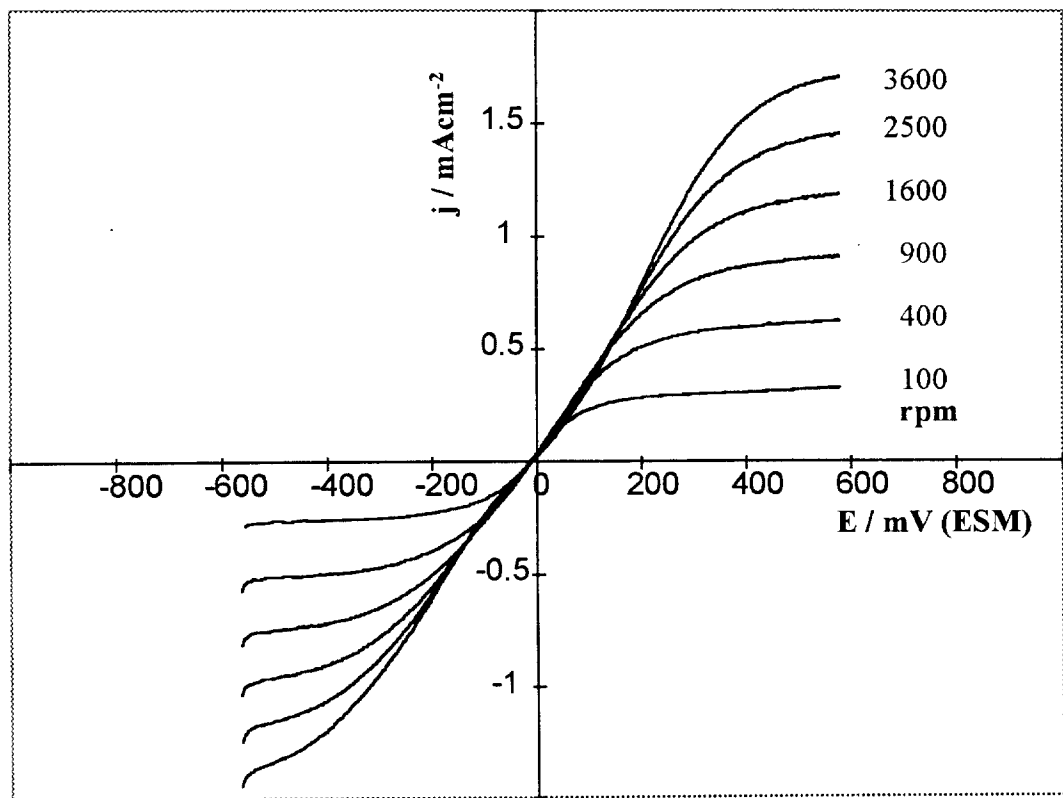


Fig. 3.2. Curvas I-E típicas obtenidas a pH 0 y $pSO_4 = 0$ a diferente velocidad de rotación como se indica en la figura. Electrodo de platino.

$$[Fe(III)] = [Fe(II)] = 2 \times 10^{-3} M. \quad v = 5 \text{ mVs}^{-1}.$$

La figura 3.3, corresponde a las curvas I-E obtenidas sobre el electrodo de Au, se observa, además de las dos regiones mostradas para el electrodo de platino; una tercera región a potenciales positivos altos. Esta región puede asociarse a la adsorción de oxígeno sobre este electrodo [7]. Así mismo, en este gráfico, se observa una desviación de la curva obtenida a menor velocidad de rotación, pues la región a bajos sobrepotenciales, no se superpone a las demás curvas.

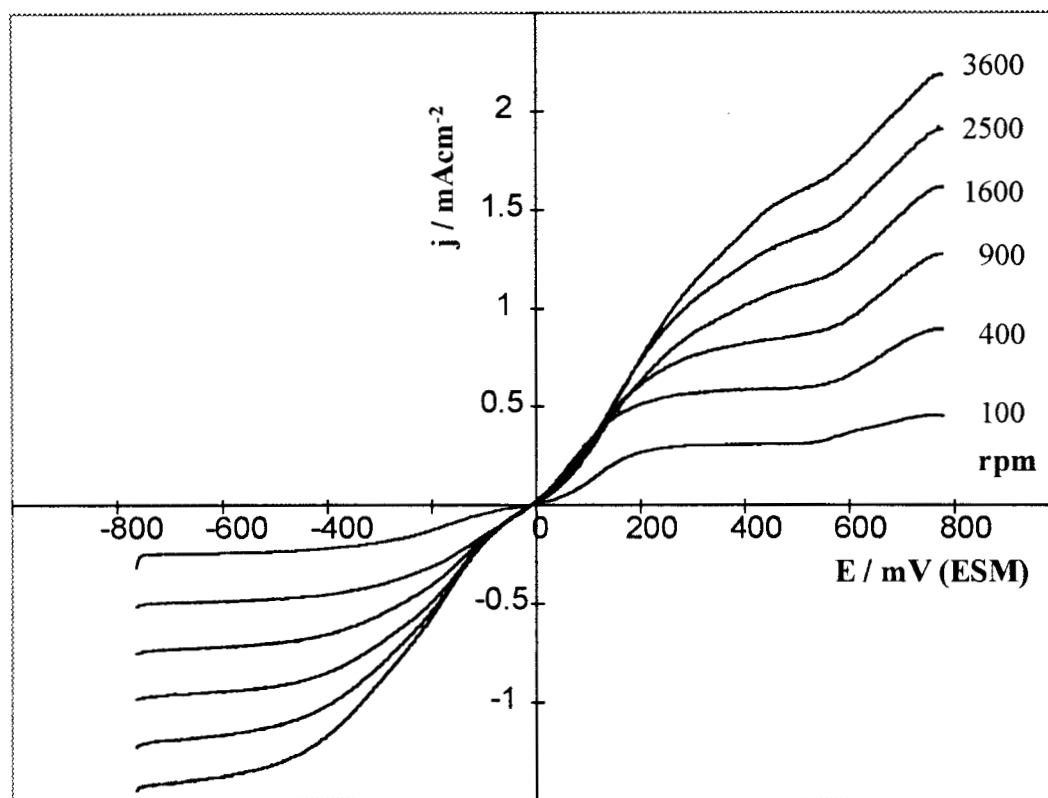


Fig. 3.3. Curvas I-E típicas obtenidas a pH 0 y $pSO_4 = 0$ a diferente velocidad de rotación como se indica en la figura. Electrodo de oro.

$$[Fe(III)] = [Fe(II)] = 2 \times 10^{-3} \text{ M. } \nu = 5 \text{ mVs}^{-1}.$$

Por último, en la figura 3.4 para el electrodo de carbón vítreo, se observa una amplia región de sobrepotencial donde no hay evidencia de ningún proceso faradaico. Esto indica que la reacción electroquímica sobre este electrodo, es

más lenta que sobre el platino y oro, por lo que se debe imponer un mayor sobrepotencial para que la reacción de oxidación o reducción, se lleve a cabo. Este sobrepotencial es llamado sobrepotencial de activación. Después de esta región de sobrepotencial, se observan las dos regiones limitadas por transferencia de carga y por transferencia de masa. Las características cinéticas de estos sistemas asociadas con las diferencias observadas en la forma de las curvas para cada electrodo, será descrito en el siguiente capítulo.

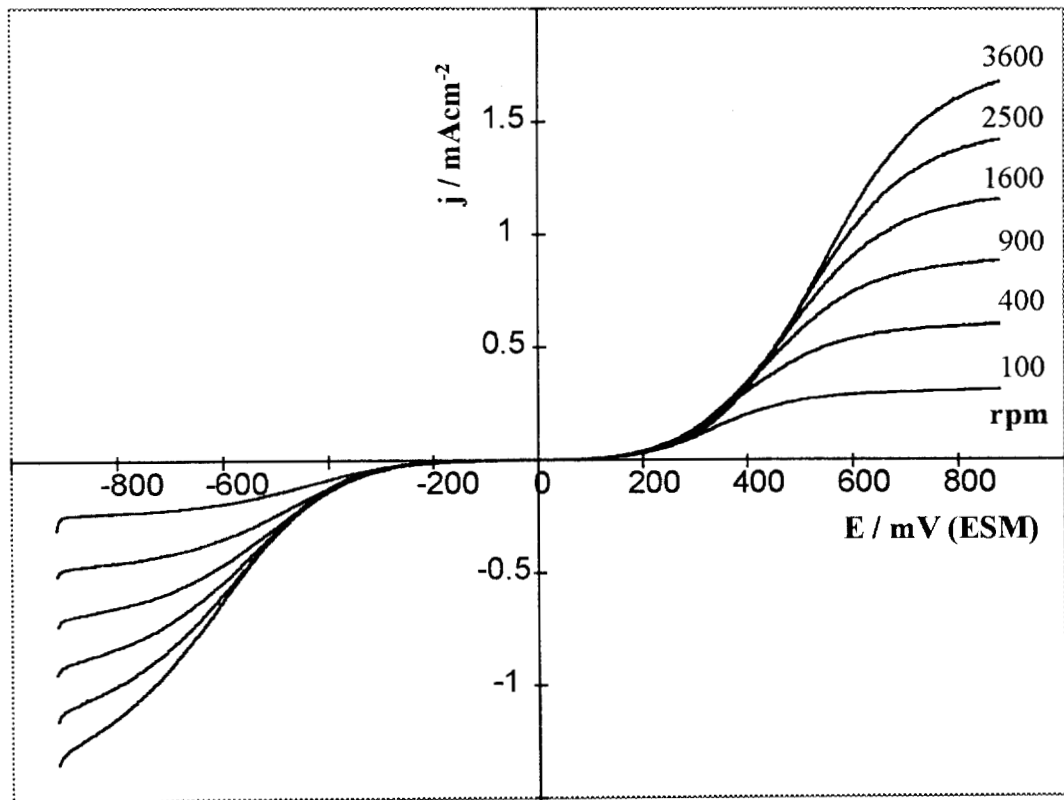


Fig. 3.4. Curvas I-E típicas obtenidas a pH 0 y $p\text{SO}_4 = 0$ a diferente velocidad de rotación. como se indica en la figura. Electrodo de Carbón Vítreo.

$$[\text{Fe(III)}]=[\text{Fe(II)}]= 2 \times 10^{-3} \text{ M. } v = 5 \text{ mVs}^{-1}.$$

A partir de curvas corriente-potencial como las mostradas arriba, se obtuvieron las corrientes límite correspondientes y estos valores se relacionaron con la velocidad de rotación mediante la ecuación de Levich (eq.3.2).

En la figura 3.5 se muestra un ejemplo de las curvas i_{lim} vs. $\omega^{1/2}$ obtenidas a diferente pH con cada uno de los electrodos. Mediante el análisis por mínimos cuadrados se encontró que son lineales con coeficientes de correlación $r > 0.99$ e intersección =0. Estudios similares se llevaron a cabo para diferentes valores de pH manteniendo constante la concentración de sulfato sobre los tres electrodos mencionados.

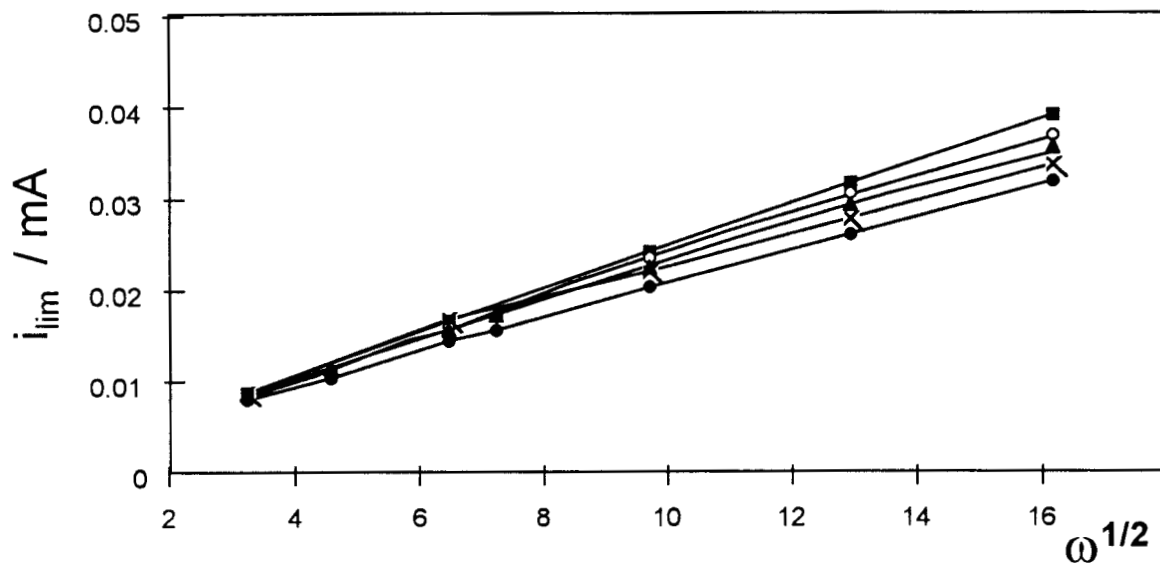


Fig. 3.5. Gráficos de Levich típicos para las corrientes límite del sistema $Fe(III)/Fe(II)$ a diferente pH sobre un electrodo de platino. pH = (X) -0.6; (■) -0.31; (○) -0.15; (▲) -0.06; (●) 0.43.

En la tabla 3.2 se reportan los coeficientes de difusión obtenidos sobre los electrodos de oro y platino obtenidos para diferentes valores de pH manteniendo el $pSO_4 = 0$ constante. Los valores del coeficiente de difusión obtenidos sobre el electrodo de carbón vítreo no están tabulados, porque debido al alto sobrepotencial requerido, la zona de corriente límite no se define apreciablemente. De manera similar, para el electrodo de oro no fue posible

calcular los $D_{\text{Fe(II)}}$ porque cuando aumenta el pH de la solución, en la región de la corriente límite, se presenta la influencia del proceso de adsorción del oxígeno.

Tabla 3.2. Coeficiente de Difusión del Fe(III) y Fe(II) en H_2SO_4 1M con pH variable. $[\text{Fe(III)}]=[\text{Fe(II)}]= 2 \times 10^{-3} \text{M}$

		$D_{\text{Fe(III)}} \times 10^6$ cm^2s^{-1}		$D_{\text{Fe(II)}} \times 10^6$ cm^2s^{-1}	
		Electrodo			
Especies	pH	Pt	Au	Pt	Au
FeHSO_4^{2+}	-0.60	3.5	5.0	4.2	6.4
	-0.31	4.9	5.3	6.3	5.7
FeSO_4^+ + FeHSO_4^{2+} + $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	-0.15	4.4	4.8	5.9	5.7
	-0.06	4.0	4.8	5.5	5.2
	0.04	3.8	3.6	4.7	
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	0.43	3.5	4.0	4.6	
	0.74	3.4	3.1	3.3	
	0.95	3.7	3.5	3.7	
	1.23	3.6	3.0	3.6	
	1.38	3.2	3.4	3.2	
	1.92	2.2	3.3	2.5	

Contrariamente a lo que se esperaba, el coeficiente calculado para el hierro (II) no es constante al variar el pH sino que cambia de manera similar con la variación observada para el hierro (III). Esto puede ser debido a la interacción entre las dos especies de diferente grado de oxidación presentes en la misma solución, por lo que la variación en el coeficiente D, debe estar asociado a la presencia de los complejos de hierro (III). Esto se ve apoyado por el hecho que la

variación de D corresponde a las distintas regiones de predominancia de las diferentes especies de hierro (III).

Con fines de comparación, en la figura 3.6 se han graficado los coeficientes de difusión para el Fe(III) sobrepuestos al diagrama de distribución de las especies presentes. Se observa que $D_{\text{Fe(III)}}$ es mayor cuando los complejos presentes son el FeHSO_4^{2+} y el FeSO_4^+ , en cambio disminuye cuando la especie es $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$.

El comportamiento observado manifiesta la diferencia de los coeficientes de difusión de las distintas especies del hierro presentes. Esta diferencia puede atribuirse a la variación en el tamaño de los iones implicados, lo cual se confirma claramente al comparar los coeficientes encontrados a distintos valores de pH, con las diferentes especies presentes en cada pH (tabla 3.2).

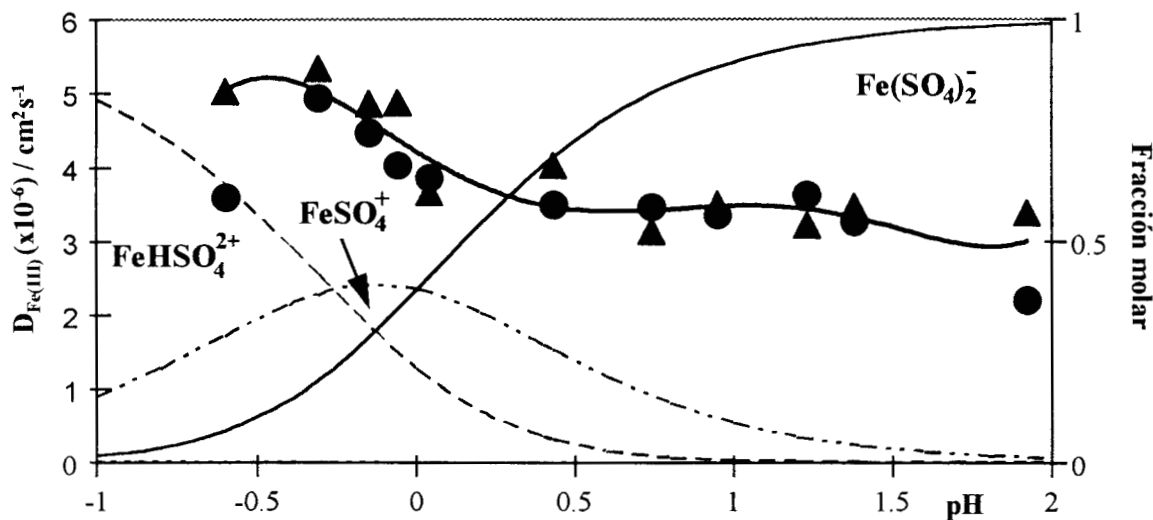


Fig. 3.6. Variación del coeficiente de difusión del Fe(III) con el pH de la solución, comparado con el diagrama de distribución de las especies químicas en el sistema Fe(III)/Fe(II)/H₂SO₄. $p\text{SO}_4' = 0$. (●) electrodo de platino, (▲) electrodo de oro.

En el apartado siguiente se efectuará un análisis similar pero manteniendo constante el pH y cambiando la concentración de sulfato.

3.3.3 Sistema con pSO_4' variable y $pH = 0$

Se realizaron experimentos de disco rotatorio para determinar el coeficiente de difusión, manteniendo el pH constante y variando la concentración de sulfato. En la tabla 3.3, se muestran los resultados obtenidos para el coeficiente de difusión, junto con las especies químicas asociadas a las diferentes zonas de predominio. En este caso para la velocidad cinemática ν se utilizaron los valores reportados para soluciones de H_2SO_4 de similar composición a las utilizadas en este trabajo [8]. Estos valores se muestran junto con los valores del coeficiente de difusión.

Tabla 3.3 Coeficientes de difusión para el Fe(III) obtenidos en solución con $pH = 0$ y pSO_4' variable. Electrodo de platino.

Especies	pSO_4'	$D_{Fe(III)} \times 10^6 /$ cm^2s^{-1}	$\nu \times 10^3 /$ $cm^2s^{-1} **$
$Fe(SO_4)_2^-$	-0.2	2.38	11.35
$FeSO_4^+$ + $FeHSO_4^{2+}$	0.0	3.41	10.50
	0.5	4.18	9.65
	1.0	4.78	9.48
	1.5	4.82	9.43
	2.0	4.75	9.41
Fe^{3+}	2.5	4.60	9.40
	*	5.89	9.40

* valor en ausencia de sulfato

** valores reportados para una solución de H_2SO_4 de similar composición ref. [8]

Para una mejor visualización se presentan los coeficientes de difusión obtenidos, sobrepuestos al diagrama de distribución de especies químicas correspondiente (figura 3.7).

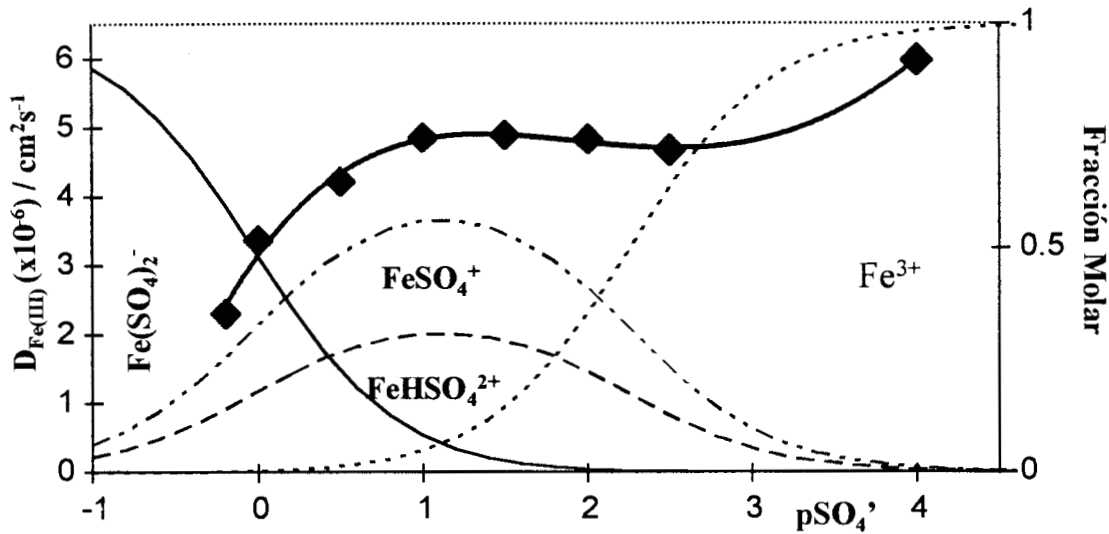


Fig. 3.7. Coeficientes de difusión experimentales obtenidos para una solución de Fe(III) con pSO_4 variable. Electrodo de Platino

En este sistema, existe una región relativamente amplia (aprox. 2 unidades de pH) donde el $FeSO_4^+$ es la especie predominante. Sin embargo, a pesar del hecho que el $FeSO_4^+$ es la especie predominante, la fracción molar del complejo protonado $FeHSO_4^{2+}$ es también importante en el mismo intervalo de pH. Por esta razón los valores obtenidos para $D_{Fe(III)}$ pueden asociarse con la suma ponderada de los coeficientes de difusión de las dos especies involucradas. La Tabla 3.3 muestra un valor prácticamente constante para $D_{Fe(III)}$ obtenido en esta región. Esto se debe probablemente, a que la razón de la fracción molar de estas especies es constante en esta región.

En la figura 3.7, también se puede observar que cuando aumenta la concentración de sulfato, existe una disminución del $D_{\text{Fe(III)}}$. Este comportamiento se atribuye a que la fracción de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ se hace más importante a valores de pSO_4 menores. Por otra parte, si se considera que la constante de formación del $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ aumenta con la variación de la fuerza iónica modificada al aumentar el pSO_4 ; esta fracción será mucho mayor (ver anexo 3).

Por el contrario, el valor obtenido para el hierro en ausencia de sulfato, es muy alto comparado con los obtenidos para los complejos con sulfato. Este valor es similar al reportado en la literatura para $D_{\text{Fe(III)}}$ obtenido en ácido perclórico, el cual no forma complejos con el hierro, por lo que podemos concluir que efectivamente tenemos únicamente el acuo-complejo en esa condición.

3.4 Discusión General

El cambio en el coeficiente de difusión dependiendo de la especie presente, puede explicarse en parte a la diferencia entre los radios de los distintos complejos del hierro. Si consideramos que la ecuación de Stokes-Einstein (eq. 3.3) es aplicable al sistema aquí analizado, entonces es posible utilizarla para comparar los valores del coeficiente de difusión obtenidos para las diferentes especies en solución:

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\mu r_o} \quad (3.3)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, μ es la viscosidad del medio y r_o es el radio del soluto. Esta es una relación aproximada puesto que considera el soluto como esferas moviéndose en un solvente de la misma geometría.

En nuestro caso podemos utilizar esta aproximación para comparar los diferentes coeficientes de difusión, asumiendo que las especies de hierro son mucho más grandes que las moléculas de agua. Puesto que, el coeficiente de difusión es inversamente proporcional al radio de las especies, y si consideramos que los iones sulfato sustituirán moléculas de agua en la esfera de coordinación, manteniendo aproximadamente la misma geometría; el tamaño del $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ será mayor que el del FeSO_4^+ o del FeHSO_4^{2+} , y el menor radio lo tendrá la especie hexahidratada. Por lo tanto, considerando únicamente la influencia del radio, el coeficiente de difusión del $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ será menor que el de las otras especies consideradas.

3.5 Conclusión

En esta parte se ha mostrado que pequeñas variaciones en el pH o el pSO_4' de la solución provocan cambios en las especies presentes. Estos cambios son importantes puesto que cada una de las especies formadas muestra diferentes características difusionales al electrodo.

Con los resultados experimentales obtenidos, fue posible asociar los coeficientes de difusión con los diferentes complejos presentes en solución. Contrariamente a lo que es asumido normalmente en la literatura, el valor del coeficiente de difusión no puede considerarse igual cuando la especie presente es diferente.

En el caso del Fe(II), no se entiende completamente la variación del coeficiente de difusión, pero posiblemente su comportamiento es debido a la interacción existente con las especies del Fe(III) puesto que las variaciones de

$D_{\text{Fe(II)}}$, se encuentran en la misma zona donde se presentan las diferentes especies de Fe(III).

La variación en los coeficientes de difusión no es probable que se deba a cambios en la viscosidad o fuerza iónica del medio, puesto que en la solución a pH variable, la fuerza iónica se mantiene constante; además, en los resultados obtenidos cuando se varía la concentración de sulfato en la solución, en la cual la fuerza iónica cambia por la adición de sulfato, los valores del coeficiente de difusión son similares.

Tabla 3.4. Resumen de los coeficientes de difusión para los diferentes complejos Fe(III)-SO₄ en medio ácido.

Especies	$D_{\text{Fe(III)}} \times 10^6 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$
Fe^{3+}	5.98
FeHSO_4^{2+}	*
FeSO_4^+	4.42 ± 0.3
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	3.26 ± 0.19

En la tabla 3.4 se muestran los valores promedio de los coeficientes de difusión obtenidos para cada una de las especies químicas predominantes del Fe(III). Los valores reportados en esta tabla, presentan una alta desviación estándar porque en su cálculo se utilizaron todos los valores obtenidos para cada intervalo de predominio. Por esta razón estos valores no deben tomarse como definitivos.

Sin embargo, es importante observar que los coeficientes de difusión encontrados, son mayores cuando el grado de complejación disminuye. Esta es

una evidencia electroquímica de la presencia de los diferentes complejos de hierro en solución y una posible explicación para que en la literatura exista una diversidad en los datos reportados. Los resultados presentados en este capítulo se han reportado en la referencia [9].

Capítulo 4

**Parámetros Cinéticos
del sistema**

Fe(III)/Fe(II)/H₂SO₄

4 Parámetros cinéticos del sistema Fe(III)/Fe(II)-H₂SO₄

4.1 Introducción

La reacción redox del par Fe(III)/Fe(II) /H₂SO₄/H₂O es un sistema que se lleva a cabo por un mecanismo de esfera interna [1]. En este tipo de transferencia de carga, el sustrato juega un papel muy importante en el proceso, por esta razón en este capítulo se estudia la influencia del sustrato sobre los parámetros electrocinéticos para el par Fe(III)/Fe(II) en ácido sulfúrico, como son la corriente de intercambio y el coeficiente de transferencia de carga. Estos parámetros permiten una mejor comprensión del mecanismo de reacción del sistema estudiado. Los parámetros electrocinéticos determinados en este capítulo servirán para efectuar el cálculo de la energía de activación de este sistema, en los siguientes capítulos.

En la figura 4.1 se muestran curvas típicas trazadas con la técnica de disco rotatorio para tres electrodos diferentes. En esta figura, se observa para cada electrodo, una región limitada por la difusión, a sobrepotenciales altos. Esta región se manifiesta por la independencia de la corriente con el potencial

impuesto. Además, se observa otra región, a sobrepotenciales bajos, donde la reacción está limitada por la transferencia de carga.

En el caso del carbón vítreo, observamos una tercera región a bajos sobrepotenciales donde no se observa ningún proceso faradaico, es la región de sobrepotencial de activación. Es notorio que las tres curvas se cruzan en un mismo punto de potencial, que corresponde al potencial formal del par Fe(III)/Fe(II) . Sin embargo, la forma de cada una de las curvas es diferente a pesar que la reacción que se lleva a cabo es la misma.

En primer lugar se hará una breve revisión de algunos conceptos que se utilizarán para el cálculo de los parámetros cinéticos de la reacción electroquímica.

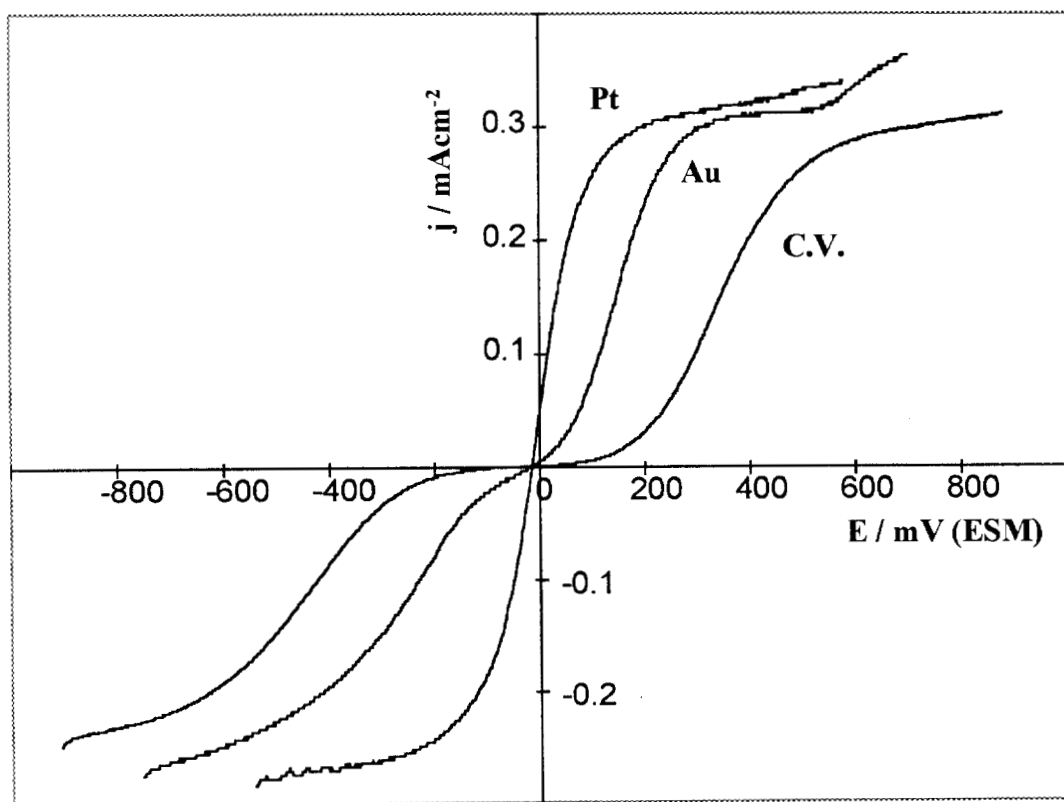


Figura 4.1. Influencia del material del electrodo en las curvas j - E para el sistema Fe(III)/Fe(II) en H_2SO_4 a $\text{pH} -0.31$. Velocidad de rotación = 100 rpm

4.2 Conceptos generales

4.2.1 El régimen de difusión estacionario y la ecuación corriente - sobrepotencial

Los procesos electroquímicos son descritos de manera amplia por la ecuación general de corriente-sobrepotencial:

$$i = i_0 \left\{ \frac{C_O(0, t)}{C^{\circ}_O} e^{-\alpha n F \eta / RT} - \frac{C_R(0, t)}{C^{\circ}_R} e^{(1-\alpha) n F \eta / RT} \right\} \quad (4.1)$$

en esta ecuación, C° es la concentración de la especie en el seno de la solución y $C(0, t)$ es la concentración de la especie en la superficie del electrodo. Cuando se efectúan estudios de la cinética de una reacción redox, se elige hacerlo en condiciones que permiten separar completamente, el estudio de la transferencia de carga del estudio del proceso limitado por difusión. Generalmente esta condición se logra a través de la imposición de un estado de difusión estacionario y en condiciones en que la concentración superficial de la especie en el electrodo ($C(0, t)$) sea similar a la concentración en el seno de la solución C° .

Como régimen de difusión estacionario, nos referimos a la condición en la cual el flujo de las especies electroactivas al electrodo no cambia con el tiempo; y como consecuencia, la corriente es independiente del tiempo. Esto se logra manteniendo constante la capa de difusión de Nernst, como se describió en el capítulo anterior.

Además, para la determinación de los parámetros cinéticos, se debe trabajar en condiciones donde la concentración en la superficie del electrodo es esencialmente la misma que en el seno de la solución; por lo que los términos $C(0, t)/C^{\circ}$, se consideran aproximadamente iguales a la unidad. De esta manera la ecuación 4.1 queda de la siguiente manera:

$$i = i_0 \left\{ e^{-\alpha n F \eta / RT} - e^{(1-\alpha) n F \eta / RT} \right\} \quad (4.2)$$

esta expresión se denomina ecuación de Butler-Volmer. Una simplificación importante de esta ecuación, es la que se obtiene considerando sobrepotenciales suficientemente altos, negativos o positivos. En esas condiciones, en cada caso, la reacción contraria es tan pequeña que puede despreciarse, con lo que la ecuación 4.2 se reduce a:

$$i = i_0 [e^{-\alpha n F \eta / RT}] \quad (4.3)$$

o más familiarmente, en la forma de la ecuación de Tafel:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i \quad (4.4)$$

teniendo presente que debe cumplirse la condición de que $C(0,t)/C^\circ \approx 1$. La condición de igualdad para la concentración, se puede satisfacer de dos maneras:

- (a) cuando el sobrepotencial impuesto es pequeño o,
- (b) a sobrepotenciales altos, siempre que la corriente de intercambio i_0 sea pequeña.

Sin embargo la ecuación de Tafel no se cumple en todo el intervalo de potencial. La linealidad de la ecuación de Tafel se cumple cuando el proceso inverso de la reacción es despreciable, y esta condición es válida a partir de sobrepotenciales mayores de 118mV [2].

El límite inferior de potencial, en el que la ecuación de Tafel es lineal, es una limitante para su aplicación cuando la corriente de intercambio es alta. En estos sistemas la corriente de la reacción es importante a bajos sobrepotenciales, y la limitación por transferencia de masa se alcanza a sobrepotenciales relativamente bajos. Por esta razón, la ecuación (4.4) no puede utilizarse como tal en estos casos. Una manera de evitar este problema y poder evaluar los parámetros cinéticos de reacciones rápidas es el uso de la ecuación de Tafel pero modificada de la forma siguiente [3]:

$$\log \frac{i}{1 - e^{nF\eta/RT}} = \log i_o - \frac{\alpha nF\eta}{2.3RT} \quad (4.4)$$

expresión que permite el cálculo de los parámetros a bajos sobrepotenciales.

4.2.1.1 Caso especial a sobrepotenciales pequeños

La consideración de la ecuación corriente-sobrepotencial, a sobrepotenciales pequeños, es sumamente importante como se verá más adelante, en la utilización de la Espectroscopía de Impedancia Faradaica. Al trabajar con sobrepotenciales muy pequeños, la ecuación 4.1 se puede escribir linealizada mediante una serie de Taylor:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \left\{ \frac{C_o(0,t)}{C^o_o} - \frac{C_R(0,t)}{C^o_R} + \frac{i}{i_o} \right\}, \quad (4.5)$$

aplicando la condición de estado estacionario, la ecuación anterior se reduce a:

$$\frac{\eta}{i} = \frac{RT}{nFi_o} = R_{TC} \quad (4.6)$$

lo que se manifiesta como un comportamiento lineal a pequeños sobrepotenciales debidos únicamente a la resistencia de transferencia de carga (R_{TC}).

4.2.2 La técnica de electrodo de disco rotatorio (EDR)

Una de las técnicas más utilizadas para establecer la condición de estado estacionario, es la de electrodo de disco rotatorio. También son posibles otras geometrías del electrodo, como por ejemplo, sistemas de flujo constante en un tubo donde el electrodo tiene forma de anillo; también, se ha empleado el electrodo fijo con agitación de la solución, aunque actualmente esta metodología es poco utilizada.

Lo importante es lograr, mediante cualquiera de estas técnicas, que el flujo de la especie al electrodo sea constante. La ventaja del disco rotatorio o de los sistemas de flujo es que es posible caracterizar con precisión el régimen hidrodinámico; haciendo posible la aplicación de las ecuaciones desarrolladas para este régimen.

Como ejemplo de los resultados logrados con EDR, que es la técnica utilizada en este trabajo, en la figura 4.2 se muestran curvas *i*-*E* típicas obtenidas para una solución que contiene Fe(III) y Fe(II) en ácido sulfúrico sobre un electrodo de platino.

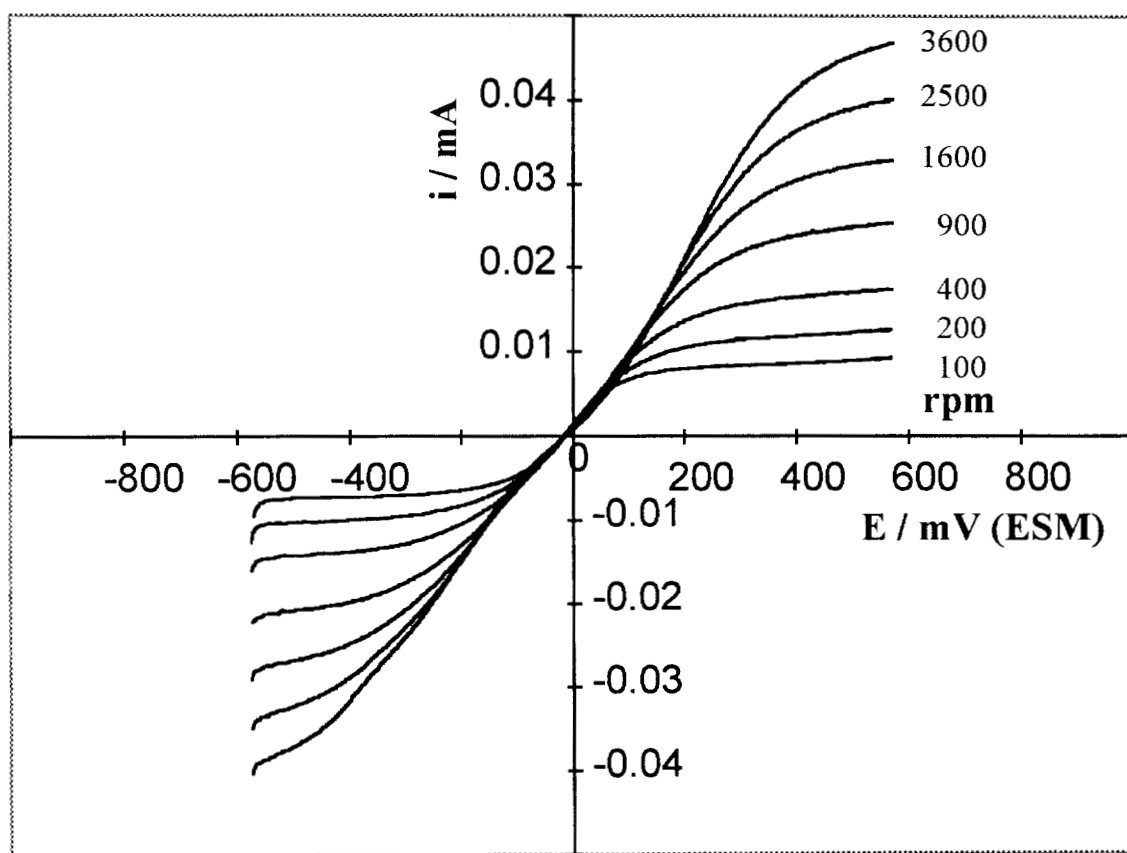


Fig. 4.2 Curvas *i*-*E* típicas obtenidas por RDE a diferentes velocidades de rotación; mostrando la zona limitada por la transferencia de carga y la zona limitada por el flujo de la especie electroactiva. Electrodo de Pt. Sistema Fe(III)/Fe(II)/H₂SO₄/H₂O a pH 0. [Fe(III)]=[Fe(II)] = 2x10⁻³ M

En estas curvas, se observa la región a altos sobrepotenciales, donde la corriente depende de la velocidad de rotación, puesto que está limitada por el flujo de la especie electroactiva; y la zona a bajos sobrepotenciales, donde la corriente está limitada por la transferencia de carga, y por lo tanto es independiente de la velocidad de rotación. En esta última región, las curvas están sobrepuestas confirmando su independencia del diferente flujo de la especie.

Esta técnica es particularmente sensible a otros procesos acoplados debidos a adsorciones o problemas difusionales de las especies. Estos procesos pueden provocar que la región donde se puede aplicar la ecuación de Tafel muestre una ambigüedad muy grande. Para corregir esto, Iwasita *et al* [4] han propuesto un método de ajuste que permite evaluar los parámetros cinéticos evitando la influencia de problemas difusionales, este método es descrito con detalle en la sección 4.3 de este capítulo.

4.2.3 El factor de simetría y el coeficiente de transferencia de carga

Un aspecto importante en la caracterización de un sistema electroquímico es la evaluación de sus parámetros cinéticos: coeficientes de transferencia de carga, y densidades de corriente de intercambio para la rama anódica y catódica. Estos términos están contenidos básicamente en la ecuación de Butler-Volmer (ec. 4.2)[2].

$$i = i_0 \left\{ e^{-\alpha n F \eta / RT} - e^{(1-\alpha) n F \eta / RT} \right\} \quad (4.2)$$

En esta ecuación i_0 es la corriente de intercambio y β es el factor de simetría o coeficiente de transferencia de carga designado también como α . Actualmente la convención es designar β como el factor de simetría de la reacción y α como el coeficiente de transferencia de carga, en el caso de una

reacción en un solo paso, o cuando el paso inicial es una transferencia de carga y al mismo tiempo es el paso limitante, entonces $\beta \equiv \alpha$.

En estudios previos [6], se ha reportado que en la reacción electroquímica del par Fe(III)/Fe(II), el paso limitante es la transferencia de electrones, y ésta es de primer orden. Por esa razón, en este trabajo, nos referiremos al coeficiente de transferencia de carga como α .

Existen dos definiciones del coeficiente de transferencia: una propuesta por Hush [7], que lo describe como la fracción de energía necesaria para alcanzar la configuración del complejo activado; haciendo analogía con la manera de explicar la transferencia de carga, en las reacciones químicas homogéneas. La otra [8] interpreta α como una medida fraccional de qué tan lejos de la coordenada de reacción se obtiene el estado de transición; y por lo tanto, en qué fracción de la diferencia de potencial a través de la capa de Helmholtz, se transfiere la carga a este estado de transición. Actualmente, la segunda es más aceptada.

Durante mucho tiempo se consideró que el coeficiente de transferencia era un parámetro constante, aproximadamente igual a 0.5; además, se consideraba que la suma del coeficiente calculado para la reacción catódica (α_c), y el calculado para la reacción anódica (α_a), era siempre igual a la unidad. Sin embargo, actualmente se sabe que α tiene valores entre 0 y 1, y la sumatoria de α_c y α_a no necesariamente es igual a la unidad [9].

Las razones para la variación del coeficiente de transferencia de carga deben buscarse en todos los procesos implicados, directa o indirectamente en la transferencia de carga; como son adsorciones de especies no electroactivas y adsorción específica de la especie electroactiva. Además, se debe tomar en consideración, que modificaciones en la energía libre del estado catódico inicial o

del estado final de un proceso anódico, asociadas con un cambio de potencial, se atribuyen al cambio en el nivel de Fermi de los electrones:

$$\Phi_V = \Phi_{V=0} \pm eV \quad [4.5]$$

y estos cambios, pueden tener efectos en la estructura y el ambiente de solvatación de los reactantes; que se reflejarán a su vez, en modificaciones en cambios en la entropía del sistema [10], los cuales a su vez modificarán los valores de los coeficientes de transferencia.

4.2.4 Adiabaticidad de una reacción electroquímica

Los términos de adiabaticidad o no adiabaticidad de un mecanismo de transferencia de electrones, se refieren a la probabilidad de que una reacción dada efectúe la transferencia de electrones, luego de que ha alcanzado el estado de transición.

En sistemas donde la interacción entre la especie electroactiva y el electrodo es fuerte, la probabilidad de este evento, es igual a 1, el proceso es considerado adiabático. Normalmente este es el comportamiento esperado para procesos con alta interacción con el electrodo. Por el contrario cuando el reactivo tiene una débil interacción con el electrodo se espera que el proceso sea no-adiabático.

Una consecuencia importante es que cuando existe una fuerte interacción entre la especie y el electrodo, la energía de activación será menor que cuando esta interacción es débil.

Estos conceptos pueden ser asociados en parte a los mecanismos de esfera interna y externa de una reacción electroquímica; cuando el proceso sigue un mecanismo de esfera externa, se espera que la interacción especie electroactiva/electrodo sea débil. En cambio cuando el mecanismo es de mecanismo de esfera interna, aunque es posible que la interacción sea fuerte, esto dependerá de la fuerza de la interacción especie-electrodo [11].

4.2.5 La corriente de intercambio

La corriente de intercambio expresa la velocidad de una reacción electroquímica. Su magnitud corresponde a la magnitud de la corriente catódica o anódica en el potencial de equilibrio, cuando la corriente neta es cero. La corriente de intercambio (i_o), se expresa también respecto al área del electrodo como la densidad de corriente de intercambio (j_o). La velocidad de la reacción también está expresada como la constante heterogénea (k_o), como parámetro característico de la reacción.

$$i_o = nFAk^o C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha} \quad [4.6]$$

La corriente de intercambio es característica de una reacción electroquímica dada, donde participan tres elementos fundamentales: la especie electroactiva, el solvente y el electrodo. La i_o es muy sensible a los cambios en alguno de estos elementos, por lo que se verá afectada; por ejemplo, con los cambios en la energía de reorganización del solvente, o adsorciones en el electrodo.

4.3 Determinación experimental de los parámetros cinéticos del sistema Fe(III)/Fe(II)-H₂SO₄/H₂O

4.3.1 Generalidades

Para este estudio, se efectuaron experimentos de voltamperometría lineal con electrodo de disco rotatorio (EDR) y una velocidad de barrido de 5 mVs⁻¹, para asegurar el estado estacionario. Los experimentos se realizaron utilizando los electrodos de Platino, Oro y carbón vítreo en soluciones con diferente pH.

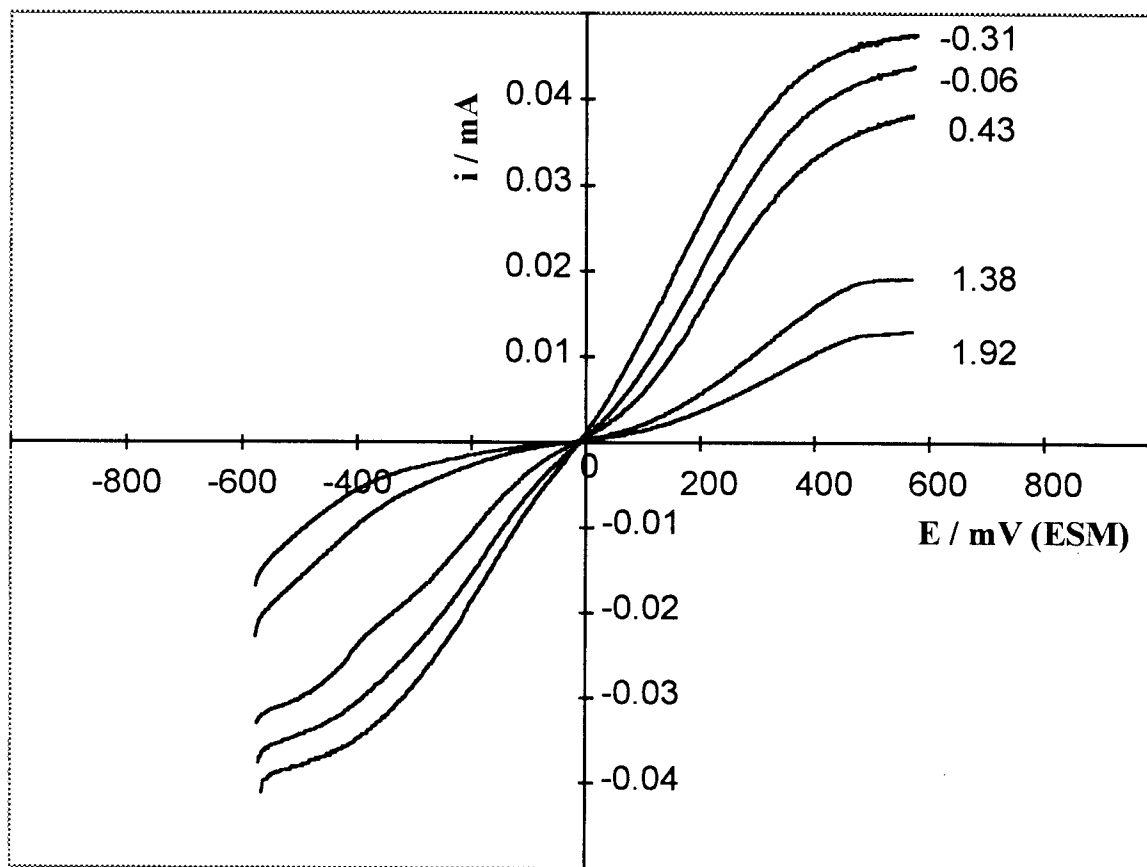


Fig. 4.3. Familia de curvas corriente-potencial del sistema Fe(II)/Fe(II) en medio de sulfato sobre electrodo de platino a los diferentes pH mostrados en la figura.

$$\omega = 2500 \text{ rpm. } [\text{Fe(III)}] = [\text{Fe(II)}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

En la fig. 4.3 se presenta una familia de curvas obtenidas sobre el electrodo de Platino, a diferentes valores de pH. Se observa la disminución de la corriente límite conforme se aumenta el pH. Este comportamiento es debido al cambio en las especies predominantes en la solución, que como se indicó en el capítulo anterior, tienen diferentes propiedades difusionales.

Por otra parte, en la misma figura, se observa que las curvas no se sobreponen en la región limitada por la transferencia de carga, sino que la pendiente es diferente en cada caso. Este comportamiento, manifiesta que la cinética de la transferencia de carga se ve modificada por el pH de la solución, haciendo que la reacción sea más lenta cuando el pH aumenta.

En la figura 4.4, se muestran las respuestas obtenidas sobre los diferentes electrodos, a distinto pH y velocidad de rotación. Es notoria la disminución en la corriente límite en las curvas obtenidas en el sistema a pH alto, debido al menor coeficiente de difusión de las especies presentes. Por otro lado, se observa la gran diferencia en la región controlada por transferencia de carga, indicando que el proceso se hace más difícil cinéticamente a altos valores de pH.

Cuando se trazaron las curvas de $\log(i)$ contra el sobrepotencial, en algunos casos se encontró una gran ambigüedad para elegir la zona lineal que cumple la ecuación de Tafel, sobre todo cuando el pH aumenta. Especial dificultad se encontró en los electrodos de oro y carbón vítreo. Por esta razón, los resultados obtenidos fueron tratados matemáticamente utilizando el método descrito por Iwasita *et al* [4], el cual se expone en la siguiente sección.

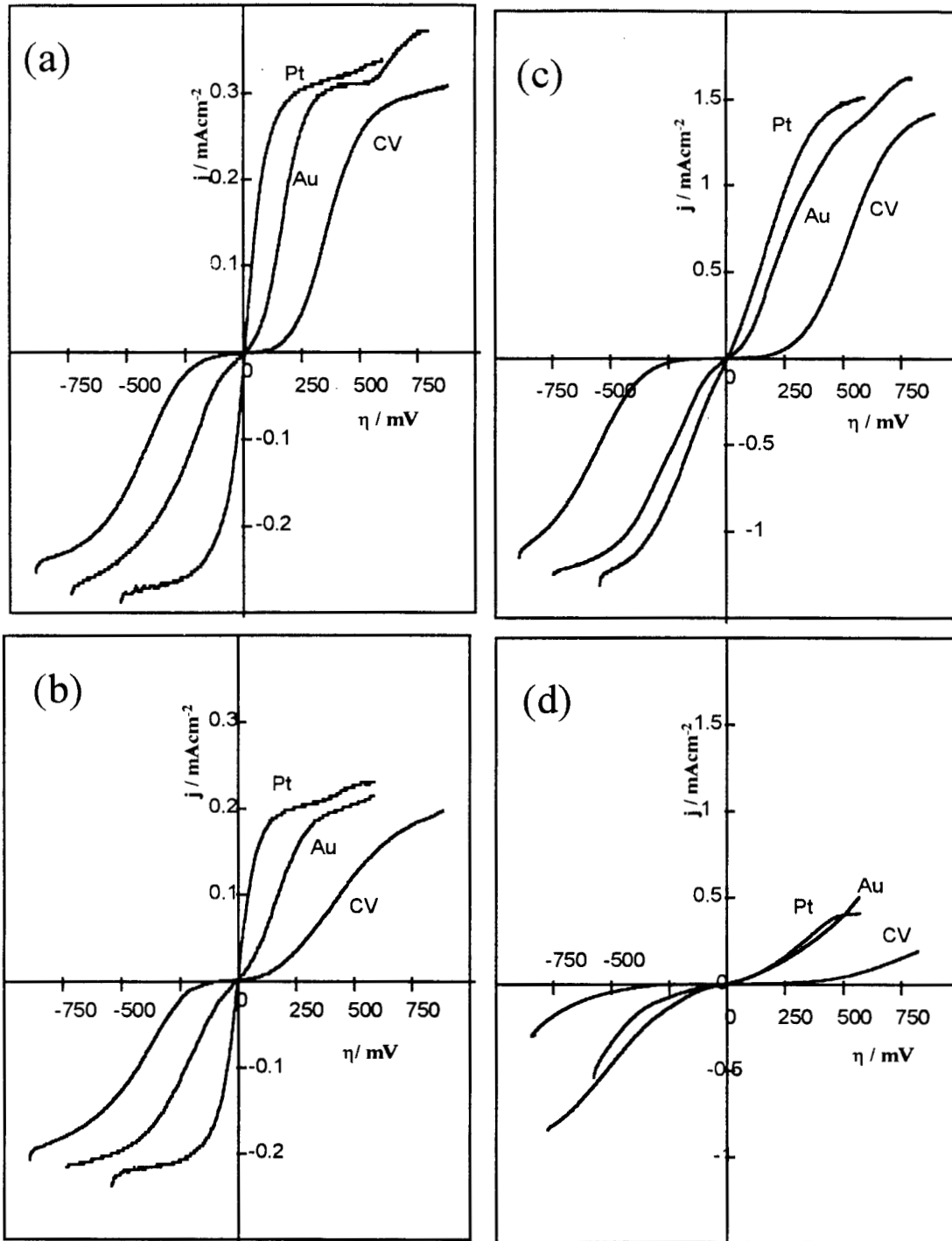


Figura 4.4 Curvas corriente sobrepotencial obtenidas con EDR mostrando la distinta respuesta obtenida sobre tres electrodos diferentes, Oro, Platino y Carbón Vítreo como se indica en la figura. Para una solución de $[Fe(III)]=[Fe(II)]=2 \times 10^{-3} M$
 (a) $pH = -0.15$, 100 rpm; (b) $pH = 1.92$, 100 rpm;
 (c) $pH = -0.15$, 2500 rpm; (d) $pH = 1.92$, 2500 rpm

4.3.2 Método de Iwasita para el cálculo de los parámetros cinéticos [4].

Para el uso de esta metodología, se considera en primer lugar una reacción con una velocidad de transferencia de carga infinita. Esta reacción, es descrita en términos de una corriente reversible (I_{rev}) determinada exclusivamente por los parámetros que afectan la transferencia de masa:

$$I_{rev} = \frac{I_{lim^a} [1 - \exp(-nF\eta / RT)]}{1 + (I_{lim^a} / I_{lim^c}) \exp(-nF\eta / RT)} \quad (4.6)$$

Este método utiliza la relación entre las corrientes reversible y la experimental (I_{rev} e I respectivamente), mediante la introducción del parámetro adimensional "u" definido para la técnica de EDR:

$$u = \frac{I_{rev}}{I} - 1 \quad (4.7)$$

Para reacciones con corriente de intercambio finita, el parámetro u se define como:

$$u = \frac{I_{lim^a} / A}{j_o \exp(\alpha n F \eta / RT) [1 + \frac{I_{lim^a}}{I_{lim^c}} \exp(-n F \eta / RT)]} \quad (4.8)$$

donde η es el sobrepotencial y A es el área del electrodo. Los subíndices a y c corresponden a los procesos anódico y catódico respectivamente.

Con fines de mostrar la gran influencia de la corriente de intercambio sobre la forma de las curvas corriente-sobrepotencial, en la figura 4.5 se muestra una familia de curvas generadas a partir de las ecuaciones descritas arriba, comparándolas con la curva idealmente reversible (I_{rev}). En este caso se ha

asumido una constante de transferencia de carga de 0.5 constante para todas las curvas variando las corriente de intercambio.

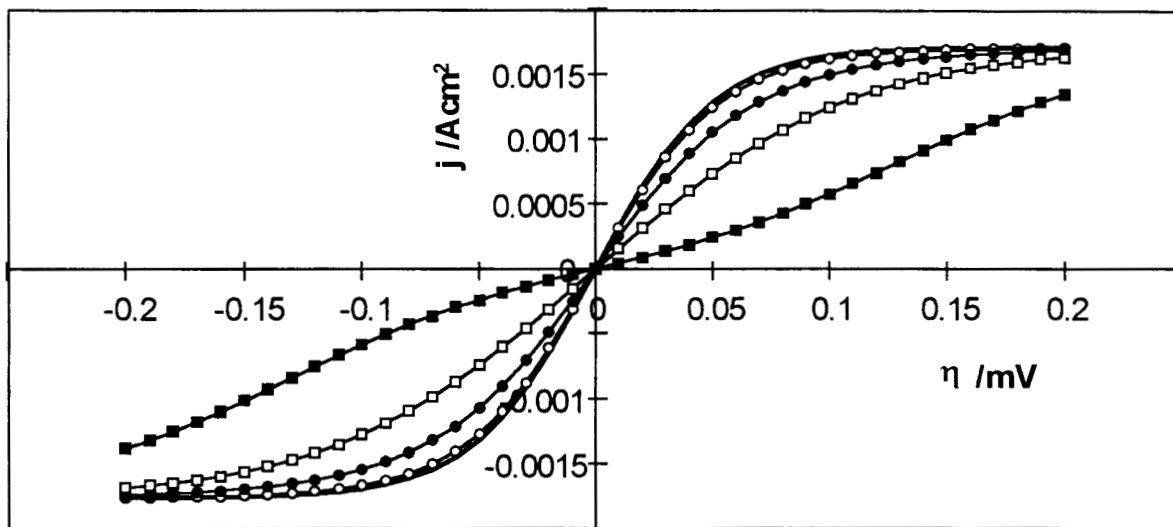


Figura 4.5. Influencia de la corriente de intercambio en la forma de las curvas $j-\eta$. Curvas generadas a partir de las ecuaciones 4.6, 4.7 y 4.8, para un sistema con $\alpha=0.5$, y las siguientes corrientes de intercambio: (—) ∞ ; (○) 6; (□) 3; (●) 1; (■) 0.007 Acm^2 .

La corriente reversible y el parámetro u fueron calculados para los sobrepotenciales experimentales. Los parámetros cinéticos α_a , α_c y j_0 (la densidad de corriente de intercambio) se calcularon considerando altos sobrepotenciales, tanto anódicos como catódicos [4]:

$$-\ln u = -\ln \frac{i_{\text{lim}^a}}{A_{j_0}} + \frac{\alpha_a n F \eta}{RT} \quad \text{para } \eta \gg \frac{RT}{F} \quad (4.9)$$

y

$$-\ln u = -\ln \frac{i_{\text{lim}^c}}{A_{j_0}} + \frac{\alpha_c n F \eta}{RT} \quad \text{para } \eta \gg -\frac{RT}{F} \quad (4.10)$$

A sobrepotenciales altos estas ecuaciones dan líneas rectas cuando se representa $\ln(u)$ contra el sobrepotencial η ; el coeficiente de transferencia se obtuvo a partir de la pendiente y el valor de j_0 se obtuvo de la intersección de las curvas con el sobrepotencial cero.

4.3.3 Determinación de los coeficientes de Transferencia de Carga

En la Tabla 4.1 se muestran algunos valores obtenidos para los coeficientes de transferencia de carga, reportados en la literatura, para el sistema de hierro en ácido sulfúrico sobre distintos electrodos. También se presentan como comparación, algunos valores para el sistema en ácido perclórico. La diversidad de valores reportados, es una manifestación de la variabilidad de este parámetro con diferentes condiciones experimentales.

Desafortunadamente, no en todos los estudios cinéticos se reporta el coeficiente de transferencia de carga; en muchas ocasiones se reporta únicamente la corriente de intercambio. Es notorio también que los datos reportados por un mismo autor, para el sistema Fe(III)/Fe(II), son diferentes en distintas condiciones de pH y pSO_4' .

Tabla 4.1. Valores reportados en la literatura para los coeficientes de transferencia del para Fe(III)/Fe(II)

[Fe(III)] = [Fe(II)] (x 10 ⁻³ M)	Electrolito soporte /	pH	Electrodo	Temp./ ° C	α_a	α_c	$\alpha_a + \alpha_c$	Ref.
2.5	H ₂ SO ₄ 0.4F/H ₂ SO ₄ 0.01F	2	Au	20	0.37 ± 0.03			12
1	H ₂ SO ₄ 1F		Pt		0.46	0.53	0.99	13
1	H ₂ SO ₄ 0.1F		Pt		0.60	0.39	0.99	13
1	H ₂ SO ₄ 4 F		Pt		0.44	0.55	0.99	13
1	H ₂ SO ₄ 1F/Na ₂ SO ₄ 2.8F		Pt		0.55	0.45	1.00	13
2.5	K ₂ SO ₄ 0.4F/H ₂ SO ₄ 0.01F	2	Pt	20	0.34 ± 0.02	0.37 ± 0.02	0.71	12
4 - 25	HClO ₄ 0.5F		Ag/Au		0.41	0.61	1.02	14
4 - 25	HClO ₄ 0.5F		Bi/Pt			0.59		14
4 - 25	HClO ₄ 0.5F		Cu/Au		0.41	0.59	1.00	14
50	H ₂ SO ₄ 0.05F/Na ₂ SO ₄ 0.1F		Fe	40	0.69	0.23	0.92	15
50	H ₂ SO ₄ 1F	2.2	Fe-Cr		0.36	0.40	0.76	15
50	H ₂ SO ₄ 1F/ H ₂ SO ₄ 0.01F		Ni	30	0.41	0.49	0.90	15
2.5	H ₂ SO ₄ 0.01F	2	Pd	20	0.35 ± 0.03	0.34 ± 0.02	0.69	12
50	H ₂ SO ₄ 1F/ H ₂ SO ₄ 0.05F		Ti	20	0.47	0.16	0.64	15

En la tabla 4.2 se reportan los coeficientes de transferencia obtenidos experimentalmente para una solución de pH variable y $pSO_4' = 0$ sobre tres electrodos. Para el cálculo de estos parámetros, se utilizó el método descrito en la sección anterior. Algunos de los valores para este parámetro sobre el electrodo de carbón vítreo, no fue posible evaluarlos ya que existía demasiada ambigüedad en las curvas experimentales

Tabla 4.2 Coeficientes de transferencia obtenidos para el sistema Fe(III)/Fe(II)/H₂SO₄. pH indicado en la tabla; pSO₄' constante de cero.

pH	Platino		Oro		Carbón Vítreo	
	α_c	α_a	α_c	α_a	α_c	α_a
-0.6	0.4	0.34	0.34	0.46	0.29	0.29
-0.31	0.31	0.32	0.39	0.41	0.39	0.39
-0.15	0.32	0.33	0.41	0.41	0.39	0.36
-0.06	0.34	0.33	0.45	0.31	0.4	0.35
-0.04	0.33	0.34	0.41	0.26	0.38	0.31
0.43	0.36	0.35	0.41	0.28	0.31	0.3
0.74	0.33	0.35	0.47	0.34	0.38	
0.95	0.34	0.38	0.41	0.35	0.38	
1.23	0.34	0.35	0.39	0.32	0.36	0.18
1.38	0.37	0.27	0.33	0.3	0.5	0.19
1.92	0.3	0.33	0.36	0.33	0.33	0.18
<i>prom</i>	0.34	0.34	0.40	0.34	0.37	0.28
<i>desv est</i>	0.03	0.03	0.04	0.06	0.05	0.08

Se puede observar, que los valores de los coeficientes de transferencia son aproximadamente constantes independientemente del pH de la solución. Sin embargo, se observa que ambos coeficientes de transferencia cambian cuando

cambia el material de electrodo, este hecho ya se ha observado con anterioridad [12], y es el comportamiento esperado para un mecanismo de reacción de esfera interna como el caso presente de hierro en medio sulfato.

Se muestran en la figura 4.6, los coeficientes de transferencia obtenidos para el electrodo de platino en función del pH donde se manifiesta una mayor independencia de este parámetro, especialmente a pH mayores de cero. Además es de hacer notar que los valores promedio obtenidos son muy similares a los reportados por Boschmann [12]. El hecho de que los coeficientes sean diferentes cuando cambia el material del electrodo, puede deberse a una diferente interacción de la especie electroactiva con el electrodo.

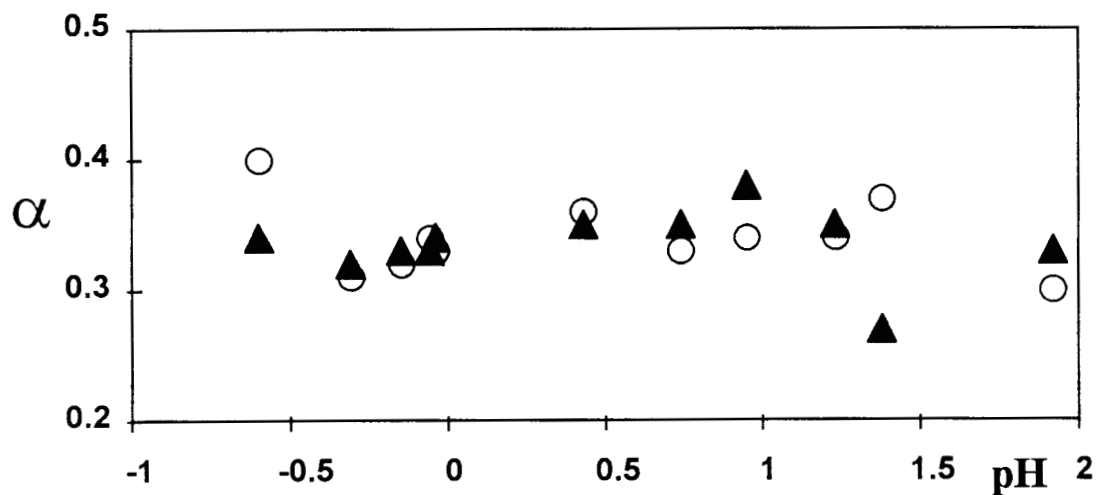


Figura 4.6. Coeficientes de transferencia de carga para el sistema $Fe(III)/Fe(II)$ sobre electrodo de Pt a diferentes valores de pH. α_c (O); α_a (▲)

Por otro lado en la figura 4.7 se muestra la suma de los coeficientes de transferencia para los electrodos de Pt, Au y C.V. Observamos que los valores son aproximadamente constantes y cercanos a 0.8, para el oro y platino; en cambio los obtenidos para carbón vítreo son un poco, menores. Además tanto para el Pt como para el CV, se observa una ligera tendencia a disminuir con el pH

de la solución. El bajo valor obtenido para la suma de estos coeficientes, nos indica que no toda la energía que se aplica a través de la diferencia de potencial, está siendo utilizada para llevar a cabo la reacción. Sin embargo, su casi independencia del pH, nos indica que el proceso utiliza la misma fracción de energía para alcanzar el estado de transición independientemente de la especie de hierro involucrada en el proceso, aunque es dependiente del sustrato en donde se lleva a cabo la reacción.

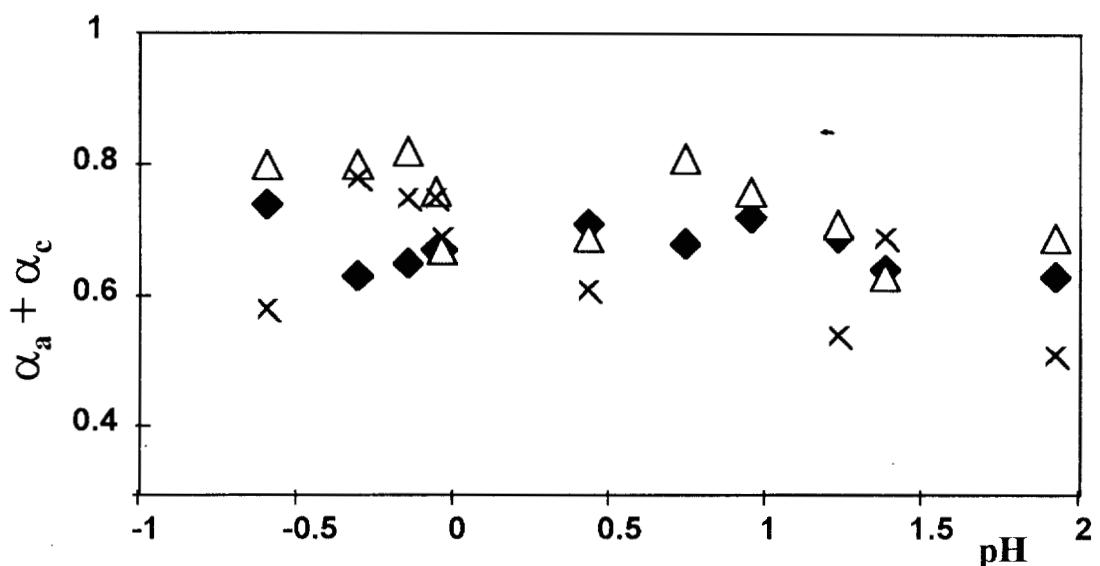


Figura 4.7. Sumatoria de los coeficientes de transferencia anódico y catódico para los electrodos de platino (Δ), oro (\blacklozenge) y carbón vítreo (\times)

Una de las razones para que el valor de la suma de los coeficientes de transferencia anódico y catódico no sea igual a la unidad, es posiblemente la adsorción de iones sobre la superficie del electrodo; el sulfato adsorbido en este caso participaría en el proceso de transferencia de carga durante la reacción Fe(III)/Fe(II). Se ha reportado que la adsorción de aniones en los electrodos de oro y platino sucede principalmente en medio ácido y especialmente sobre electrodo de oro [16]

4.3.4 Densidades de Corriente de Intercambio

Se calcularon a continuación las densidades de corriente de intercambio para los sistemas trabajados. Este es otro de los parámetros, en los que se encuentra poca concordancia en la literatura como se puede apreciar a partir de la tabla 4.3 y 4.4 donde se han tabulado resultados reportados. En la tabla 4.3 se muestran los valores reportados sobre platino y en la tabla 4.4, los reportados sobre oro y otros electrodos. Para que los datos sean comparables entre si, se muestran en forma de la constante heterogénea puesto que está normalizada con el área de los electrodos y la concentración de la especie. En los artículos donde únicamente se reporta la corriente de intercambio, ésta se calculó con datos del mismo trabajo, mediante la ecuación:

$$i_o = nFAk^o C_O^{\alpha_c} C_R^{\alpha_a} \quad (4.11)$$

Una de las razones para la poca concordancia entre los resultados obtenidos es que la corriente de intercambio es especialmente sensible a cambios en el área real del electrodo. En todos los datos reportados es el área utilizada en los cálculos es el área geométrica y no el área activa. Por otro lado, la técnica de pretratamiento físico y electroquímico de los electrodos, también juega un papel muy importante respecto al área, puesto que modificara la rugosidad de los electrodos. Por esta razón, normalmente los resultados para la corriente de intercambio pueden servir de comparación dentro de un mismo laboratorio y grupo de resultados pero rara vez entre otros laboratorios.

Tabla 4.3. Corrientes de intercambio para el Fe(III)/Fe(II) en ácido sulfúrico reportados en la literatura sobre electrodo de Platino

[Fe(III)] = [Fe(II)] (x 10 ⁻³ M)	Electrolito soporte	k ₀ 10 ⁵ cms ⁻¹	Ref.
0.001	H ₂ SO ₄ 0.1F	430	13
2.25	H ₂ SO ₄ 0.5F	300	17
0.01	H ₂ SO ₄ 0.5F	700	6
0.1	H ₂ SO ₄ 1F	83.35	18
0.001	H ₂ SO ₄ 1F	430	13
0.001	H ₂ SO ₄ 1F	530	19
0.05	H ₂ SO ₄ 1F	300	20
0.001	H ₂ SO ₄ 4F	310	13
0.01	H ₂ SO ₄ F/ Na ₂ SO ₄ 0.5F	500	6
0.001	NaHSO ₄ 1F/ Na ₂ SO ₄ 1F	140	19
0.001	H ₂ SO ₄ 1F/ Na ₂ SO ₄ 2.8F	140	13
0.0025	H ₂ SO ₄ 0.01F/ K ₂ SO ₄ 0.4F	1.2	12
2.25	H ₂ SO ₄ 0.5F / H ₂ SO ₄ 1x10 ⁻⁴ F	56	17
2.25	H ₂ SO ₄ 0.5F / H ₂ SO ₄ 3x10 ⁻⁵ F	13	17
0.001	NaHSO ₄ 1F	270	19
2.25	HClO ₄ 0.5F	0.9	17
0.01	HClO ₄ 1F	900	6
1	HClO ₄ 1F	500	21

Tabla 4.4. Corrientes de intercambio para el Fe(III)/Fe(II) en ácido sulfúrico reportados en la literatura

[Fe(III)] = [Fe(II)] (x 10 ⁻³ M)	Electrolito soporte	Electrodo	k _o 10 ⁵ cms ⁻¹	Ref.
4 a 25	H ₂ SO ₄ 0.5F	Ag/Au	3.25	14
2.25	H ₂ SO ₄ 0.5F	Au	5	17
2.25	H ₂ SO ₄ 0.5F	Au	1000	17
0.01	H ₂ SO ₄ 0.5F	Au	1000	6
0.1	H ₂ SO ₄ 1F	Au	7.51	18
0.001	H ₂ SO ₄ 1F	P. C.	5.4	13

A partir de las curvas corriente potencial obtenidas con electrodo de disco rotatorio, se calcularon las densidades de corriente de intercambio mediante las ecuaciones 4.6 a 4.8. A partir de los valores calculados para las densidades de corriente de intercambio, se calcularon las correspondientes constantes heterogéneas utilizando la ecuación 4.11.

En la tabla 4.5 se muestra el comportamiento de la constante heterogénea de transferencia de carga con el pH para los electrodos de Pt, Au y CV. Aunque es difícil hacer una correlación entre los valores obtenidos en este trabajo con los reportados en la literatura, se observa que los valores obtenidos en este trabajo son menores que los reportados por otros autores. Esta diferencia puede ser atribuida en parte al pretratamiento de los electrodos. Es difícil reproducir las mismas condiciones que otros laboratorios, como se observa en la gran diversidad de valores reportados.

Tabla 4.5 Valores obtenidos de las constantes heterogéneas, para la reacción Fe(III)/Fe(II) a diferentes valores de pH y pSO_4' constante de cero.

pH	$k_o \times 10^6 / \text{cms}^{-1}$		
	Pt	Au	C.V.
-0.6	58.70	31.52	
-0.31	34.68	20.30	0.33
-0.15	30.22	37.23	0.29
-0.06	21.60	23.57	0.28
-0.04	22.61	8.82	0.46
0.43	11.99	9.91	0.56
0.74	5.82	27.43	
0.95	2.82	4.42	
1.23	2.03	4.47	0.55
1.38	1.47	5.36	0.23
1.92	2.15	5.44	0.24

Por otra parte, es importante hacer notar que algunos de los valores reportados en la literatura, asumen un valor de 0.5 para el coeficiente de transferencia. En la tabla 4.6 se muestran los valores de k_o calculados asumiendo un valor de $\alpha = 0.5$; se observa que los valores se aproximan más a los reportados; excepto los obtenidos sobre el electrodo de carbón vítreo, que son bastante menores que los calculados para los otros electrodos.

Tabla 4.6 Valores calculados de las constantes heterogéneas, para la reacción Fe(III)/Fe(II) a diferentes valores de pH y pSO_4 constante de cero, utilizando el valor de 0.5 para ambas constantes de transferencia de carga..

pH	$k_o / 10^6 \text{cms}^{-1}$ utilizando $\alpha_c = \alpha_a = 0.5$		
	Pt	Au	C.V
-0.6	122.82	30.00	
-0.31	72.55	19.33	1.02
-0.15	63.22	35.45	0.90
-0.06	45.19	22.44	0.88
-0.04	47.31	8.40	1.43
0.43	25.08	9.43	1.74
0.74	12.18	26.12	
0.95	5.91	4.21	
1.23	4.25	4.26	1.69
1.38	3.07	5.10	0.70
1.92	4.51	5.18	0.73

En la figura 4.8 se reporta el comportamiento de k^o con el pH de la solución sobre los diferentes electrodos. En esta figura las líneas sólidas muestran la tendencia aproximada de este parámetro para cada electrodo; esta línea se obtuvo mediante una regresión polinomial de orden 3. Para el electrodo de oro y platino, existen dos regiones: en las regiones de pH menores, la constante heterogénea es mayor y disminuye al aumentar el pH de la solución, luego a pH superiores de cero el valor se mantiene aproximadamente constante. Por otra parte, se observa que, en la primera región ($\text{pH} < 0$) los valores de k_o para el Au y Pt son bastante diferentes, en cambio cuando el pH aumenta, los valores son similares.

Los valores obtenidos cuando se utiliza carbón vítreo como sustrato, son diferentes que los obtenidos sobre oro y platino. En este caso los valores de k° son menores los obtenidos sobre los otros electrodos, además su valor no difiere mucho cuando se cambia el pH.

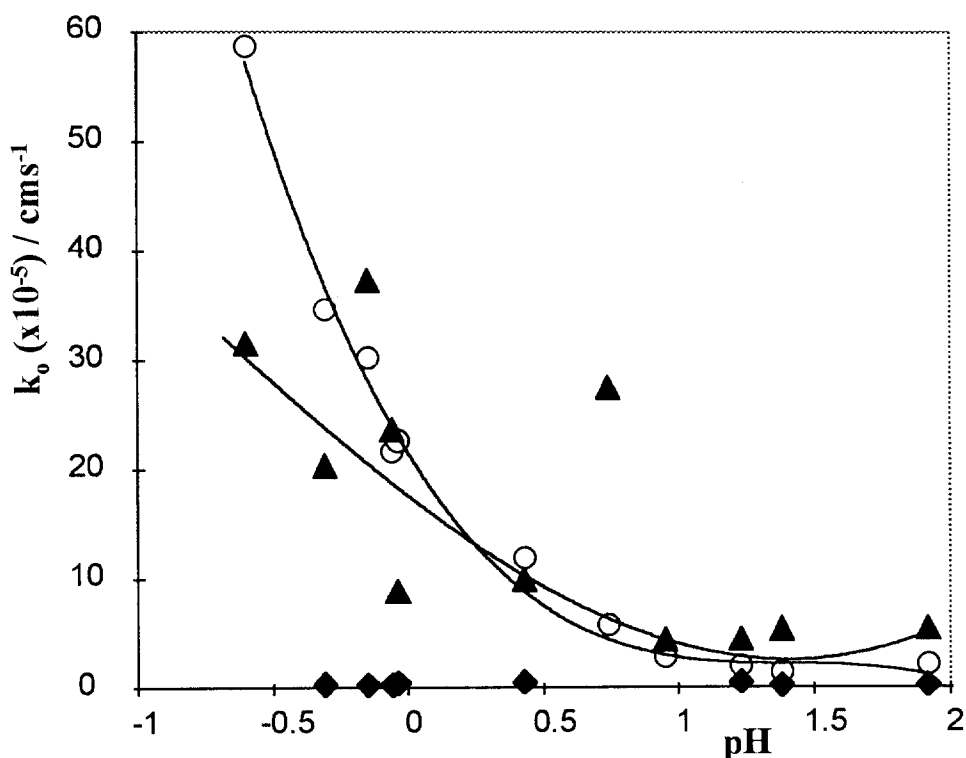


Figura 4.8 se muestran las constantes heterogéneas de transferencia de carga para el sistema $Fe(III)/Fe(II)$ a diferentes valores de pH, manteniendo la concentración de sulfato constante. ($pSO_4 = 0$). $[Fe(III)] = [Fe(II)] = 2 \times 10^{-3}$. Electrodo utilizado: (○) platino; (▲) Oro; (◆) Carbón Vítreo.

Cuando se comparan los diagramas de fracción molar (fig 2.3a), con los resultados obtenidos para el k_0 del $Fe(III)/Fe(II)$ sobre platino; se tiene una clara evidencia de que la fracción de $Fe(SO_4)_2^-$ presente en la solución, tiene una gran influencia en la corriente de intercambio, y es responsable de los cambios observados. Este comportamiento sugiere que cuando el complejo aniónico predomina en la solución, la k° disminuye.

El diferente comportamiento de la corriente de intercambio de la reacción electroquímica del hierro sobre diferentes sustratos, sobre todo a pH muy ácido, indica que la especie electroactiva interacciona fuertemente con el electrodo, característica de una reacción con mecanismo de esfera interna.

Sin embargo, cuando el pH de la solución aumenta, al parecer, la corriente de intercambio se hace independiente del electrodo al menos para el oro y platino. Esto sugiere que a valores más altos de pH la interacción entre la especie y el electrodo es débil, característica de un mecanismo de esfera externa.

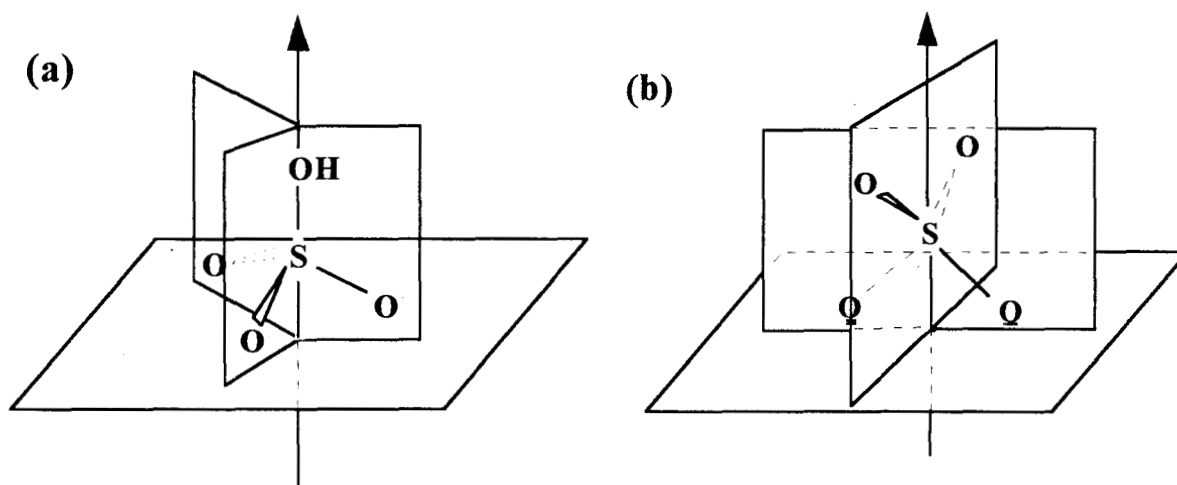


Figura 4.9. a) El HSO_4^- adsorbido con simetría C_{3v} ; b) El SO_4^{2-} adsorbido con simetría C_{2v} , ambos sobre platino.

El hecho que la corriente de intercambio disminuye cuando el pH se incrementa, ya ha sido reportado por otros autores [17], y se ha atribuido al efecto del sulfato adsorbido en la superficie del electrodo. La adsorción del sulfato en platino ha sido probada recientemente con la técnica STM *in-situ* sobre Pt (111) [22], y por FTIR [23] sobre platino policristalino. Utilizando la teoría de grupos para la interpretación de los resultados obtenidos con esta última técnica

se ha demostrado que la especie predominantemente adsorbida en la superficie del electrodo en una solución de ácido sulfúrico es el HSO_4^- triplemente coordinado con el metal, y a pH 3.1, la especie principal adsorbida es el SO_4^{2-} doblemente coordinado con el metal, presentando una simetría tetrahédrica [24].

La influencia de la adsorción de iones sobre la velocidad de la reacción puede estar asociada, sobre todo a valores de pH altos, a una gran repulsión coulombica cuando los iones reactantes y el electrodo tienen cargas del mismo signo [25] como el presente caso, donde el ion $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ debe acercarse a una superficie en la que los átomos de oxígeno del ion sulfato están expuestos.

4. 4 CONCLUSIONES

En esta parte se ha estudiado la influencia que tiene los diferentes complejos formados en solución sobre los parámetros cinéticos de una reacción electroquímica. Se encontró que el coeficiente de transferencia de carga es independiente de los complejos presentes a temperatura ambiente, esto sugiere que el complejo activado puede ser muy similar independientemente de las especies presentes en este sistema. Un resumen de los coeficientes de transferencia de carga encontrados se reporta en la tabla 4.7

Por otra parte la velocidad de la reacción es afectada por las variaciones en el pH siendo dependiente de las diferentes especies predominantes en la solución. La disminución de la corriente cuando cambia la especie presente tiene dos razones, los cambios estructurales que se deben llevar a cabo para pasar a la especie reducida y al efecto de las interacciones coulombicas entre los reactivos y el electrodo.

Tabla 4.7. Coeficientes de transferencia de carga para el par Fe(III)/Fe(II) en H₂SO₄ 1F y diferentes valores de pH entre -0.3 y 1.4. La concentración del Fe(III) y Fe(II) es 2x10⁻³.

Electrodo	α_a	α_c	$\alpha_a + \alpha_c$
Pt	0.34 ± 0.03	0.34 ± 0.03	0.68
Au	0.40 ± 0.04	0.34 ± 0.06	0.74
C. V.	0.37 ± 0.05	*	

* no calculado



Capítulo 5

**Determinación de las
Energías de Activación
de los complejos Hierro-
Sulfato en solución**

5

Determinación de las Energías de Activación de los Complejos Hierro-Sulfato en Solución.

5.1 Introducción

5.1.1 La Energía de Activación

El concepto de energía de activación de procesos electroquímicos (ΔH^\ddagger) fue introducido a partir de una analogía con la ecuación de Arrhenius para la cinética química [1]. Para reacciones electroquímicas simples, se ha propuesto que la energía de activación está asociada esencialmente con la energía de reorganización de las moléculas del solvente alrededor de la especie que participa en la transferencia de carga [2]. En estos procesos, los cambios en la energía de activación se estudian en el estado de equilibrio, como el estado de referencia. Una amplia revisión de los artículos sobre el tema se encuentra en el trabajo de Šepa [3].

En esta sección, se pretende calcular la energía de activación para la reacción de Fe(III)/Fe(II), a diferentes condiciones de pH; con el objeto de evaluar el efecto de cada especie sobre el valor de ΔH^\ddagger . Esto, considerando que, los cambios en la energía de activación serán indicativos de cambios en la estructura de las especies que participan en la reacción electroquímica.

A pesar de la importancia que tiene ΔH^\ddagger en el análisis de los mecanismos de reacción, la información que existe, acerca de la determinación de la energía de activación para especies en solución, es escasa; y respecto al sistema que nos interesa (Fe(III)/Fe(II)/H₂SO₄) únicamente se ha reportado a pH cero. En la tabla 5.1 se muestran las energías de activación para la reacción electroquímica del Fe(III)/Fe(II) reportadas en la literatura. Observamos que los valores reportados para este parámetro son del mismo orden de magnitud para los diferentes materiales estudiados.

Tabla 5.1 valores reportados en la literatura para la energía de activación para la reacción electroquímica del Fe(III)/Fe(II) sobre diversos electrodos.

[Fe(III)]=[Fe(II)]	Electrolito	Electrodo	ΔH^\ddagger /kJmol ⁻¹	Ref
0.1	H ₂ SO ₄ 1F	Pt	49.14	4
0.1	H ₂ SO ₄ 1F	Au	50.89	4
0.1	H ₂ SO ₄ 1F	Rh	59.73	4
0.1	H ₂ SO ₄ 1F	Ir	52.98	4
0.1	H ₂ SO ₄ 1F	Pd	23.12	4
0.1	H ₂ SO ₄ 1F	Ru	50.10	5
0.1	H ₂ SO ₄ 1F	Ta	23.33	5
0.001	HClO ₄ 1F	Pt	86.71	6

La ΔH^\ddagger se calcula mediante la ecuación 5.1 [7]

$$-R \frac{\partial \ln i_0}{\partial (1/T)} = \Delta E^\ddagger = \Delta H^{\circ\ddagger} - \alpha \Delta H^\circ \quad (5.1)$$

en esta ecuación R es la constante de los gases. En esta expresión se considera que el coeficiente de transferencia es constante con la temperatura, sin embargo esto no es totalmente cierto como se discutirá a continuación.

5.1.2 Influencia de la temperatura en el coeficiente de transferencia de carga

Durante mucho tiempo, se consideró que el coeficiente de transferencia era independiente de la temperatura, sin embargo, actualmente se sabe que tiene una fuerte dependencia con ella [8]. Existen, diversas ecuaciones que se han desarrollado para los diferentes casos donde el coeficiente de transferencia o la pendiente de Tafel dependen de la temperatura [9]. Aunque aún no hay un acuerdo general acerca de la razón por la cual el coeficiente de transferencia depende de la temperatura, hay diversas opiniones sobre casos particulares, por ejemplo se ha sugerido que en el caso de la reacción de evolución de hidrógeno sobre Hg, α depende de la temperatura debido a la expansión de la región interna de la doble capa [10].

Conway [8] ha mostrado experimentalmente la gran cantidad de reacciones en las que el coeficiente de transferencia depende de la temperatura desviándose del comportamiento típico de Tafel. Sin embargo, en general las reacciones redox iónicas simples parecen ser la excepción. En los casos en que se observa una dependencia del coeficiente de transferencia con la temperatura, posiblemente se debe al tipo de interacción entre la especie electroactiva y el electrodo, y la manera como se modifica la esfera de coordinación durante el proceso de transferencia de carga. Esta dependencia se explica separando en dos componentes, el coeficiente de transferencia de carga, una componente entálpica y otra entrópica de la manera siguiente:

$$\alpha = \alpha_H + \alpha_S T \quad (5.2)$$

en este caso α_H contiene la variación de la entalpía con el potencial y α_S la variación de la entropía con el potencial (E).

en el caso que:

$\alpha_H = \text{constante}; \alpha_S = 0$ $\Delta \bar{S}^{0\neq}$ es constante e independiente de E

$\Delta \bar{H}^{0\neq}$ cambia linealmente con E

$\alpha_H = 0; \alpha_S = \text{constante}$ $\Delta \bar{S}^{0\neq}$ cambia linealmente con E

$\Delta \bar{H}^{0\neq}$ es constante e independiente de E.

Aunque se asume que $\Delta \bar{S}^{0\neq}$ y/o $\Delta \bar{H}^{0\neq}$ son constantes, es posible que estén variando; sin embargo, sus efectos se cancelen en la energía de activación por un efecto de compensación. En el caso de que existan los dos efectos y que no se cancelen, no necesariamente se obtendrá una gráfica lineal de $\ln i$ vs $1/T$ [11].

Por esta razón, los casos en los que uno de los dos parámetros es cero y el otro es constante pueden definirse claramente, no así los casos que se desvían de este comportamiento.

5.1.3 Influencia de la temperatura sobre el potencial de equilibrio

Se ha discutido la manera en la que la influencia de las variaciones en la entropía o entalpía de la reacción, se pueden diferenciar mediante el comportamiento del coeficiente de transferencia y la de pendiente de Tafel. En esta sección, se explica la razón por la que, en algunas reacciones el potencial de equilibrio se ve afectado por cambios en la temperatura mientras que en otros casos permanece constante.

Considerando una reacción electroquímica sencilla de primer orden, se puede escribir su ecuación de velocidad de la siguiente manera:

$$j_c = j_o e^{-\alpha_c F \eta_c / RT} \quad (5.3)$$

que es la expresión para la reacción catódica donde j_o es la densidad de corriente de intercambio, y η es la diferencia de potencial respecto del electrodo de referencia, en el equilibrio ($\eta = \Delta\phi_{ET} - \Delta\phi_{ER}$). La ecuación 5.3 se puede escribir de la siguiente manera (5.4) para determinar si α tiene mayor contribución de su componente entrópica o entálpica, mediante el comportamiento del potencial de equilibrio

$$\eta_c' = \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{j_c}{j_o}\right) \quad (5.4)$$

en esta ecuación α es el coeficiente de transferencia que incluye los términos entálpico y entrópico, como fue definido en la ecuación 5.2. En estas expresiones el sobrepotencial se ha expresado como η' , como la desviación del potencial de equilibrio debido a la temperatura, y diferenciarlo de la desviación de sobrepotencial de equilibrio, originado por la aplicación de una diferencia de potencial. Cuando el coeficiente de transferencia depende únicamente de una variación del componente entálpico, $\alpha = \alpha_H$. Por lo tanto, se tiene que:

$$\eta_c' = \frac{RT}{\alpha_H F} \ln\left(\frac{j_c}{j_o}\right) \quad (5.5)$$

en este caso, η se verá afectado con variaciones de la temperatura. Sin embargo cuando el componente entálpico es cero y el coeficiente de transferencia es afectado únicamente por el componente entrópico, tenemos que $\alpha = \alpha_S T$, por lo que:

$$\eta_c' = \frac{R}{\alpha_S F} \ln\left(\frac{j_c}{j_o}\right) \quad (5.6)$$

En este caso, η es independiente de la temperatura.

5.2 Determinación experimental de las energías de activación

5.2.1. La celda de trabajo

La celda que es utilizada en estos experimentos tiene una configuración no isotérmica en relación con el electrodo de referencia por lo que las energías calculadas en este trabajo son las energías ideales de activación.

Cuando se utiliza con arreglo no isotérmico con transferencia [12], se mide la diferencia de potencial interno del electrodo de trabajo ($\Delta\phi_{ET}$) respecto a la diferencia de potencial interno del electrodo de referencia ($\Delta\phi_{ER}$), el cual se mantiene a temperatura constante. Para la diferencia de potencial medible:

$$fem = \eta = \Delta\phi_{ET} - \Delta\phi_{ER} \quad (5.7)$$

donde ET=electrodo de trabajo y ER= electrodo de referencia. Esto indica, que cualquier cambio en la *fem* con la temperatura, es debido a cambios en $\Delta\phi_{ET}$.

5.2.2 Selección de la técnica

Para la determinación de los parámetros cinéticos de una reacción al electrodo se han empleado sobre todo la técnicas galvanostáticas y de barrido de potencial. Con el objeto de comparar los resultados de cada técnica para establecer la más apropiada para la obtención de las curvas corriente-potencial. Se construyeron las curvas corriente potencial a partir de experimentos de cronoamperometría, cronopotenciometría y voltamperometría. Cada una de estas técnicas se realizó bajo régimen de difusión estacionario.

En la técnica de cronoamperometría se aplicaron diversos pulsos de potencial con diferencia de 15 mV entre cada pulso durante 10 segundos seguido de un pulso igual al potencial de corriente nula. En los experimentos de cronopotenciometría, se aplicaron pulsos de corriente con una diferencia de 0.5×10^{-5} A y entre dos pulsos se intercaló un pulso a corriente cero. En ambas técnicas la magnitud del pulso, fue establecido a partir de las curvas I-E obtenidas inicialmente con voltamperometría lineal.

Se seleccionó la cronopotenciometría para construir las curvas I-E por ser la que presentó menos ruido y mayor reproducibilidad. En cambio las curvas obtenidas por cronoamperometría son las que presentan más ruido en comparación con las obtenidas con los otros dos métodos

De los experimentos de cronopotenciometría se construyeron las curvas corriente-potencial como la mostrada en la figura 5.1. A partir de estos resultados, se calcularon las corrientes de intercambio y los coeficientes de transferencia de carga, a las diferentes temperaturas consideradas. Esta determinación se realizó mediante la ecuación de Tafel en la forma propuesta por Allen y Hickling (eq. 4.4) [13], que permite analizar estos parámetros en sistemas relativamente rápidos. La razón para aplicar la ecuación 4.4 se observa en la figura 5.1, pues a pequeños sobrepotenciales la corriente es importante y la ecuación de Tafel no puede usarse como tal.

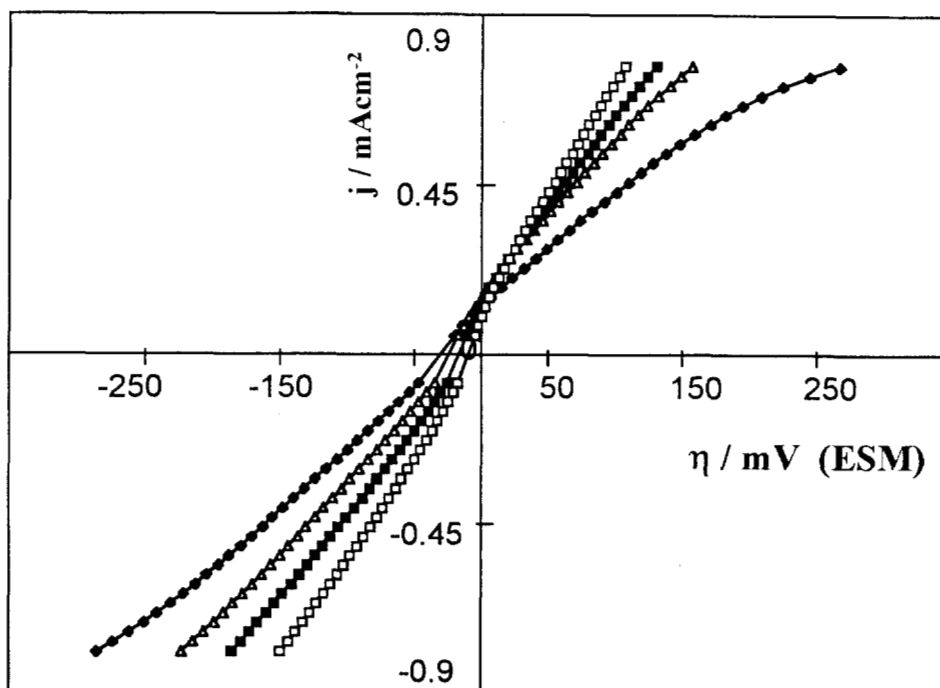


Figura 5.1 Relaciones η - j obtenidas galvanostáticamente con el electrodo de platino en $\text{Fe(III)/Fe(II)} 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ en $\text{H}_2\text{SO}_4 1\text{M}$. Temperatura: (\blacklozenge) 10°C ; (\triangle) 20°C ; (\blacksquare) 30°C ; (\square) 40°C .

5.2.3. Evaluación experimental del coeficiente de transferencia

Con el objeto de analizar la dependencia del coeficiente de transferencia de carga con la temperatura, en el sistema $\text{Fe(III)/Fe(II)/H}_2\text{SO}_4$, se calculó este coeficiente para una solución a pH cero y pSO_4' cero a diferentes temperaturas mediante la técnica de cronopotenciometría. En la gráfica 5.2 se aprecia la constancia de α con la temperatura para el sistema de $\text{Fe(III)/Fe(II)/H}_2\text{SO}_4$ a pH cero para diferentes temperaturas.

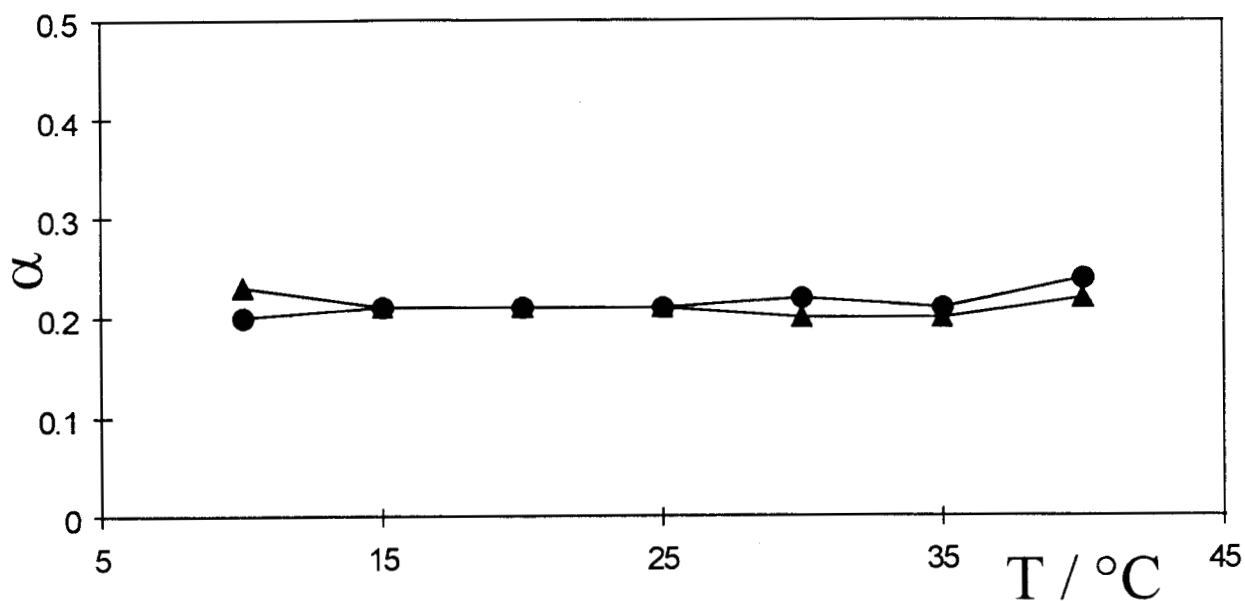


Figura 5.2. Comportamiento del coeficiente de transferencia de carga del sistema Fe(III)/Fe(II) a pH = 0 a diferentes temperaturas (▲) = α_c ; (●) = α_a .

El comportamiento constante del coeficiente de transferencia nos permite utilizar la ecuación 5.1 para el cálculo de la energía de activación.

Por otra parte en la figura 5.1 es notorio el desplazamiento de la intersección de las curvas I-E con el eje de las abscisas, cuando se cambia la temperatura. En la figura 5.3 se muestra una ampliación de la región a bajo sobrepotencial, para apreciar con más detalle este desplazamiento. Cuando se graficó el sobrepotencial de equilibrio con la temperatura, se obtuvo una línea recta, como lo predice la ecuación 5.5. Esta gráfica se muestra en el recuadro de la figura 5.3. Este comportamiento indica que a pH cero, el coeficiente de transferencia de carga depende de su componente entálpica.

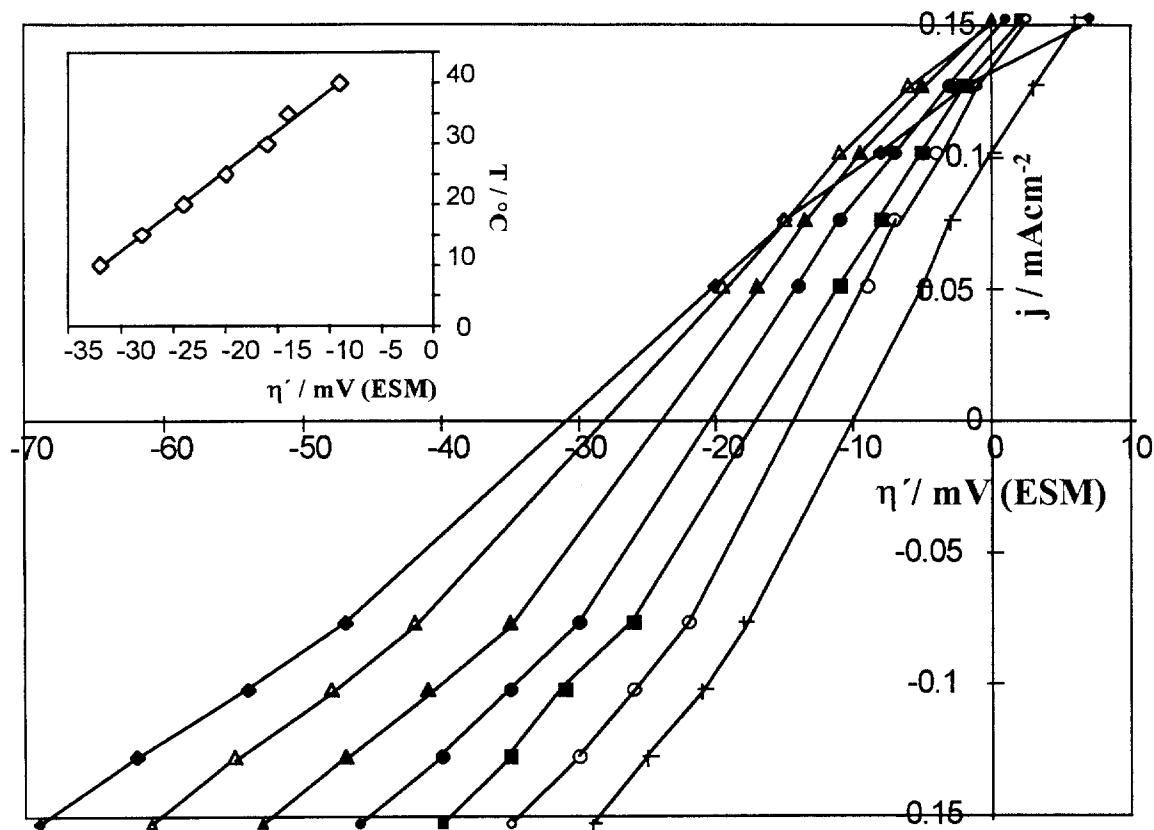


Figura 5.3. Ampliación de la zona cercana al potencial de equilibrio para el sistema $Fe(III)/Fe(II)/H_2SO_4$ sobre un electrodo de platino. Temperatura: (◆) 10°C; (Δ) 15°C; (▲) 20°C; (●) 25°C; (■) 30°C; (○) 35°C; (+) 40°C

Experimentos similares se realizaron con EDR, y los resultados se muestran en la figura 5.4. En este caso, el comportamiento del sobrepotencial de equilibrio es similar que el obtenido con cronopotenciometría, observándose en la figura 5.4a su desplazamiento con la temperatura.

En cambio cuando se realizaron experimentos a pH mayor, se obtuvo una independencia del sobrepotencial de equilibrio con la temperatura, como se muestra en la figura 5.4b. Esto indica que en este caso, el coeficiente de transferencia depende de su componente entrópica.

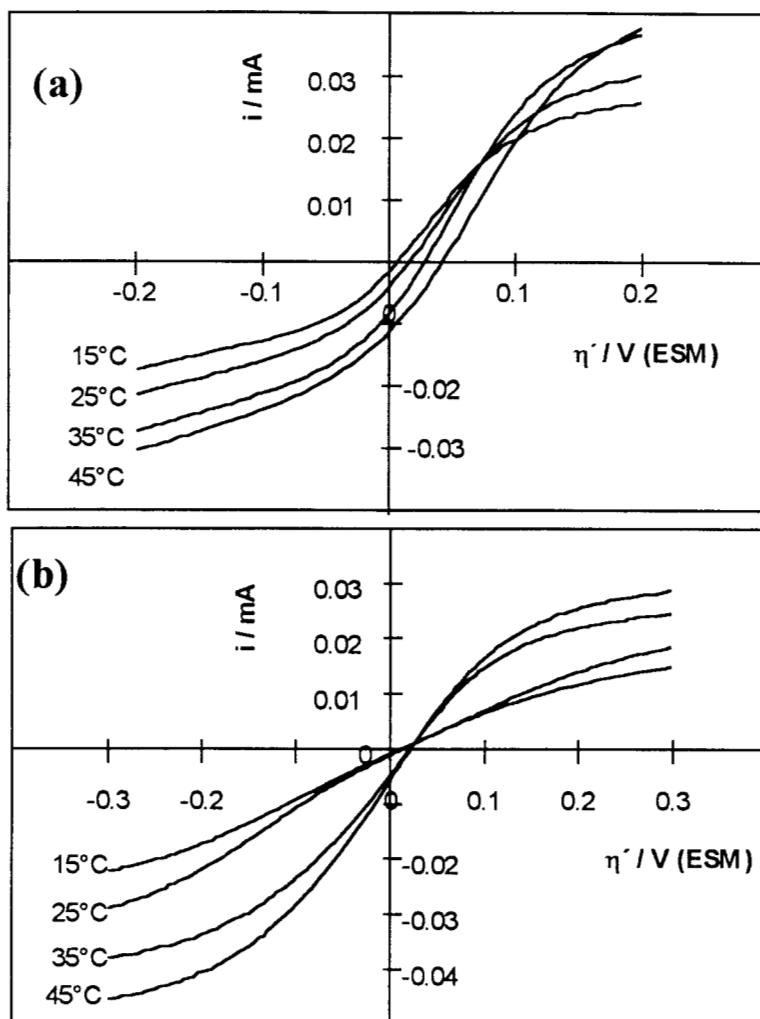


Figura 5.4. Voltamperogramas típicos obtenidos para el sistema Fe(III)/Fe(II) a diferentes temperaturas. a) pH 0; b) pH 1.4.

Las diferencias obtenidas al variar el pH de la solución, se pueden explicar nuevamente a partir del conocimiento de la estructura de las especies reaccionantes y los productos. En el sistema a pH=0 el par redox que participa en la reacción electroquímica es $\text{FeHSO}_4^{2+} / \text{FeHSO}_4^+$, proceso que, como se observa no implica cambios estructurales; en cambio cuando el proceso se realiza a valores de pH mayores las especies involucradas son: $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^- / \text{FeHSO}_4^+$, debido a la diferente coordinación del hierro con los ligantes, el proceso redox

implicará cambios estructurales en este caso. Es por esto que en este último proceso, los cambios energéticos tendrán una importante contribución entrópica asociada a las variaciones estructurales de las especies; y la reorganización entre las especies y el solvente.

5.2.4. Cálculo de la Energía de Activación

Luego de comprobar que el coeficiente de transferencia de carga es independiente de la temperatura en este caso, se procedió a calcular la energía de activación para el proceso en estudio a partir de la ecuación 5.1:

$$-R \frac{\partial \ln j_o}{\partial (1/T)} = \Delta E^\ddagger = \Delta H^{\circ\ddagger} - \alpha \Delta H^\circ \quad (5.1)$$

cuando se graficó el $\ln j_o$ contra el inverso de la temperatura, se obtuvo una línea recta como se muestra en la figura 5.5.

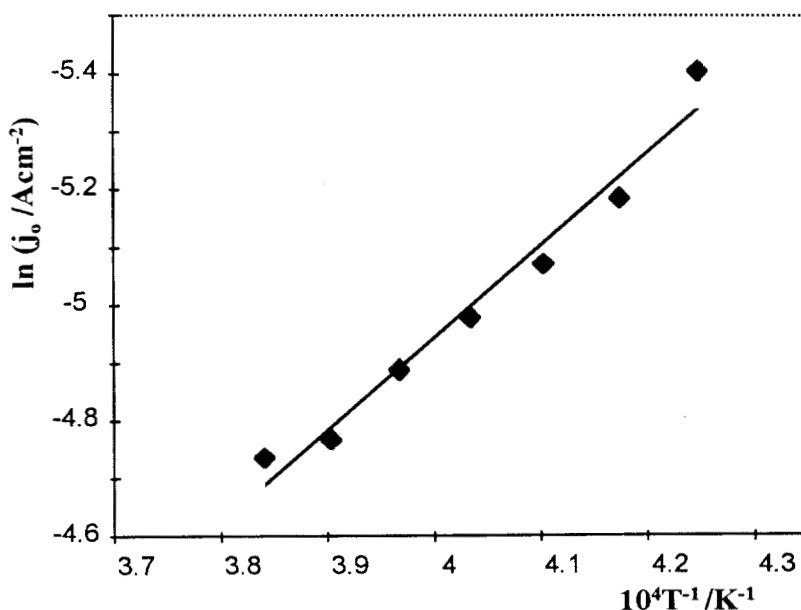


Figura 5.5 Gráfico de las densidades de corriente de intercambio para la reacción redox del Fe(III)/Fe(II) 2×10^{-3} M, pH = 0. Sobre un electrodo de platino, para el cálculo de la energía de activación.

El valor encontrado para el sistema $\text{Fe(III)/Fe(II)/H}_2\text{SO}_4$ a $\text{pH} = 0$ es de $15.997 \text{ kJ mol}^{-1}$, que es aproximadamente de un tercio del valor de 49 kJmol^{-1} reportado en la literatura [4].

5.2.5 Determinación de las energías de activación en soluciones con diferente pH.

Luego de determinar la energía de activación en la solución a pH de cero, se procedió a la determinación de los parámetros cinéticos de este sistema a diferentes valores de pH para determinar si existe influencia de los complejos presentes en la solución sobre las energías de activación.

En las soluciones a otros valores de pH no fue posible trazar las curvas corriente potencial puesto que al variar la temperatura, se generan altas resistencias que impiden la lectura del potencial correspondiente a la corriente impuesta; por lo que se estudiarán estos procesos mediante una técnica adecuada. Los resultados obtenidos se presentarán en el siguiente capítulo.

5.3 Conclusiones

Al estudiar el sistema $\text{Fe(III)/Fe(II)/H}_2\text{SO}_4$, se determinó que el coeficiente de transferencia de carga es independiente de la temperatura para esta reacción. Por otra parte al observar el comportamiento del potencial de equilibrio para esta reacción, se concluyó que cuando el pH de la solución es cero, α depende de su componente entálpica, en cambio cuando se eleva el pH depende de su componente entrópica.

Se calculó la energía de activación para esta reacción, obteniéndose un valor de $15.99 \text{ kJ mol}^{-1}$ que es un valor muy pequeño respecto al reportado en la literatura. El significado de los valores de la energía de activación se discuten con más detalle en el siguiente capítulo.

The background of the slide features a plot of Faradaic Impedance Spectroscopy. The plot shows several overlapping curves, each representing a different experimental condition. The curves exhibit a characteristic shape with a peak at a certain frequency, followed by a decrease in impedance. The data points are connected by thin lines, and the overall plot is rendered in a light gray, semi-transparent style.

Capítulo 6

**Estudio del sistema
Fe(III)/Fe(II)/H₂SO₄ por
Espectroscopía
de Impedancia Faradaica**

6

Estudio del sistema Fe(III)/Fe(II) por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

6.1 Introducción

En el capítulo anterior, se presentó el cálculo de la energía de activación para el sistema Fe(III)/Fe(II) en H₂SO₄ a pH = 0. Este cálculo se realizó con la técnica de cronopotenciometría. Sin embargo, al efectuar los experimentos correspondientes para determinar este parámetro, a otros valores de pH, no fue posible determinar los potenciales asociados a las corrientes impuestas; porque al aumentar la temperatura se generaba una resistencia muy grande, provocando la saturación del equipo. Por otra parte, cuando se usó la técnica de EDR, la definición de las curvas I-E disminuyó considerablemente, aumentando la incertidumbre para determinar la región en la que se cumple la ecuación de Tafel.

Como alternativa para la obtención de los parámetros requeridos del sistema aquí analizado, se eligió utilizar la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés, Electrochemical Impedance Spectroscopy).

Los métodos de impedancia han sido comúnmente utilizados para el estudio de sistemas altamente resistivos, como polímeros, procesos de corrosión, disolución de metales etc.[1]. Sin embargo, pocas veces se ha utilizado para estudiar, y analizar los procesos cinéticos asociados a una reacción electroquímica, en la que los dos especies del par redox están en la solución [2].

Por esta razón, en el presente capítulo se hará inicialmente, una breve descripción de la técnica, y su relación con las ecuaciones analizadas previamente en este trabajo; para luego, mostrar los resultados obtenidos con esta técnica en el cálculo de parámetros electrocinéticos.

6.2 Generalidades

6.2.1 El Régimen de Difusión Estacionario

En el capítulo 4, se discutió el significado del régimen de difusión estacionario. En ese caso, el flujo de especie constante se estableció mediante la aplicación de un régimen hidrodinámico. Para la evaluación de los parámetros cinéticos de la reacción electroquímica con EIS, en un sistema donde las dos especies del par redox están en solución; las condiciones necesarias de flujo y de concentración superficial siguen siendo válidas. Sin embargo la manera de cumplir con estas condiciones es un poco diferente en este caso.

Cuando se impone un sobrepotencial a una interfase electroquímica, ésta es desplazada de su estado de equilibrio, y su comportamiento lo describe la ecuación corriente sobrepotencial, descrita en el capítulo 4:

$$i = i_o \left\{ \frac{C_o(0, t)}{C^o_o} e^{-\alpha n F \eta / RT} - \frac{C_R(0, t)}{C^o_R} e^{(1-\alpha) n F \eta / RT} \right\} \quad (4.1)$$

En el caso de la EIS, la condición de régimen de difusión estacionario se logra mediante la aplicación de sobrepotenciales muy pequeños; como la perturbación es de forma sinusoidal, esto significa que la amplitud de la señal debe ser muy pequeña; de manera que el sistema, no sea esencialmente desplazado de su estado de equilibrio. En estas condiciones, la concentración en

la interfase permanece prácticamente inalterada. Por otra parte, el continuo "barrido" sinusoidal de pequeña amplitud de potencial hacia la región oxidación y reducción, favorece que la concentración de las especies en la interfase permanezca esencialmente igual que en el seno de la solución, por lo tanto las relaciones $C(0,t)/C^\circ \approx 1$.

En relación con la ecuación corriente - sobrepotencial, la pequeña amplitud de la perturbación (generalmente del orden de pocos milivolts), permite trabajar en la región donde se manifiesta la resistencia de transferencia de carga (R_{TC}). Esta condición es descrita por la expresión linealizada de la ecuación 4.1, ecuación 4.6:

$$\frac{\eta}{i} = \frac{RT}{nFi_0} = R_{TC} \quad (4.6)$$

Esta ecuación es fundamental en el uso que se hará de esta técnica en este capítulo, pues permite relacionar la corriente de intercambio con la resistencia de transferencia de carga; la cual puede obtenerse mediante EIS. La discusión anterior nos permite establecer, que el régimen hidrodinámico de la solución, no afecta en este caso, las condiciones estacionarias del flujo de especies a la interfase.

6.2.2 Métodos de análisis de la respuesta de impedancia

Para el análisis de los espectros de impedancia electroquímica; en la obtención de la resistencia de transferencia de carga; así como separación de las contribuciones de los diferentes procesos que se llevan a cabo en la interfase electroquímica, se han propuesto varios métodos. Algunos de estos métodos se basan en considerar el sistema electroquímico como una secuencia de elementos eléctricos, los cuales se separan de la respuesta obtenida, mediante su resta analítica [3]. Este tipo de análisis, tiene el inconveniente de

que los elementos de la interfase no se comportan necesariamente como elementos eléctricos, sin embargo son importantes para una estimación de los parámetros involucrados.

Una mejor aproximación de los sistemas electroquímicos, son los métodos de análisis en los que se conjuga un modelo de red eléctrica general, con la resolución de las ecuaciones de difusión y corriente-sobrepotencial. Un ejemplo de ello son las ecuaciones propuestas por Sluyters-Rehbach [4], que se presentan a continuación, aunque la solución para sistemas equivalentes ha sido obtenida por otros autores [5].

Aunque existen varias expresiones para esta derivación, utilizaremos las propuestas por Sluyters-Rehbach ya que permiten visualizar fácilmente los parámetros que están cambiando. Además la forma de las ecuaciones permite la aplicación de métodos de regresión lineal para la obtención de los parámetros involucrados, evitando aproximaciones gráficas.

A partir de la resolución de las ecuaciones de flujo, la ecuación general de corriente sobrepotencial y la resolución analítica de un modelo eléctrico; se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$Z' = R_S + \frac{R_{TC} + \sigma\omega^{-1/2}}{(C_d\sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{TC} + \sigma\omega^{-1/2})^2} \quad [6.1]$$

$$Z'' = \frac{\omega C_d (R_{TC} + \sigma\omega^{-1/2})^2 + \sigma\omega^{-1/2} (\omega^{1/2} C_d \sigma + 1)}{(C_d\sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{TC} + \sigma\omega^{-1/2})^2} \quad [6.2]$$

donde σ , incluye los parámetros de transferencia de masa:

$$\sigma = \frac{1}{nFA2^{1/2}} \left(\frac{RT}{nFC_O * D_O^{1/2}} + \frac{RT}{nFC_R * D_R^{1/2}} \right), \quad [6.3]$$

R_S es la resistencia de la solución, C_d es la capacitancia de la doble capa, R_{TC} es la resistencia de transferencia de carga, D es el coeficiente de difusión, C^* es la

concentración de la especie en el seno de la solución y ω es la frecuencia angular de la perturbación sinusoidal ($\omega=2\pi f$, donde f es la frecuencia en Hertz).

Un aspecto importante de estas ecuaciones es que permiten relacionar los parámetros fisicoquímicos del proceso electroquímico con la respuesta de impedancia del sistema.

En el límite cuando $\omega \rightarrow 0$, las ecuaciones 6.1 y 6.2 se aproximan a la forma:

$$Z' = R_S + R_{TC} + \sigma\omega^{-1/2} \quad [6.4]$$

$$Z'' = \sigma\omega^{-1/2} + 2\sigma^2 C_d \quad [6.5]$$

las cuales pueden servir para calcular los parámetros que nos interesan como es la resistencia de transferencia de carga y el valor de la capacitancia de la interfase.

6.3 Análisis de la respuesta de impedancia del sistema Pt/Fe(III)/Fe(II)/H₂SO₄

6.3.1 Estudio de la respuesta de impedancia de la interfase Pt/H₂SO₄.

Como primera parte de este estudio, se realizó un análisis de la respuesta de la interfase utilizada en ausencia de especies electroactivas; esto es, el electrodo de platino inmerso en el electrolito soporte (H₂SO₄ 1F). El principal objetivo de este análisis, es estudiar el comportamiento capacitivo de la interfase, en la región del potencial de equilibrio del par Fe(III)/Fe(II) cuando no hay ninguna corriente faradaica. Para esto se midió la impedancia del sistema, al efectuar un barrido de potencial a frecuencia constante; además se estudió la respuesta en impedancia cuando se realiza una variación de frecuencias a un potencial fijo. Puesto que en la determinación de las energías de activación se requiere efectuar experimentos a diferentes temperaturas; se obtuvo la respuesta de la interfase a diferentes temperaturas.

6.3.1.1 Análisis de la respuesta de impedancia a la variación de la Frecuencia

En la figura 6.1a se muestra el diagrama de Bode, para la respuesta del módulo ($|Z|$) y ángulo de fase (θ), obtenidos con un barrido de frecuencia en un electrodo de platino a sobrepotencial constante de cero. En estos experimentos la frecuencia se varió entre el intervalo de 1 a 1000Hz. con una amplitud de 2mV.

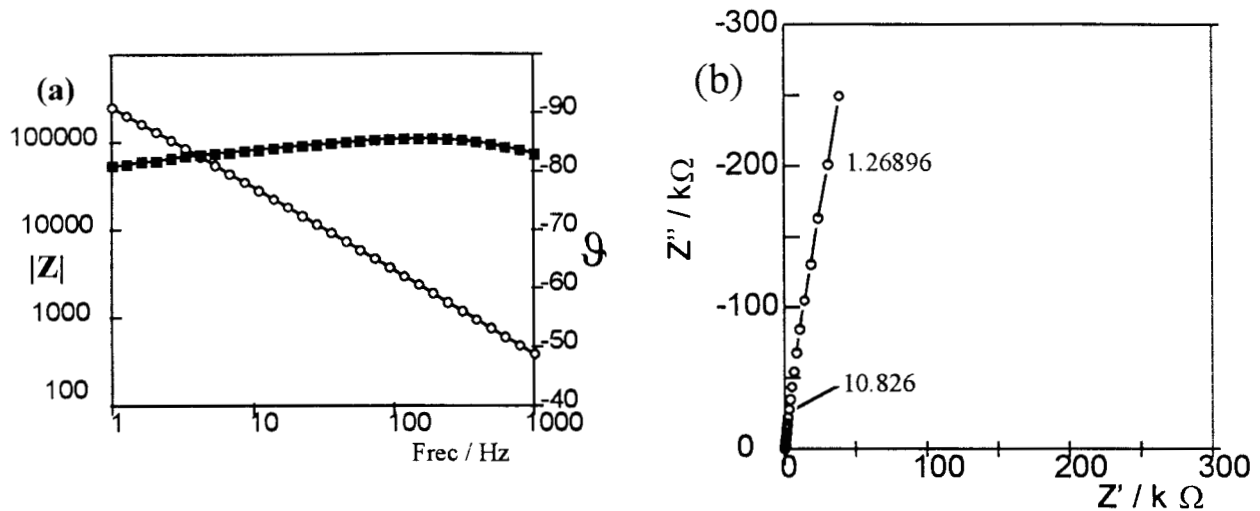


Figura. 6.1 Impedancia del electrodo de platino en H_2SO_4 1F . $T= 20^\circ C$. (a) Diagrama de Bode del ángulo de fase (■) y módulo (o). (b) Gráfico de la impedancia en el plano complejo.

Se observa en estas figuras que el comportamiento del módulo tiene la forma característica de un elemento capacitivo (pendiente -1); además, el ángulo de fase es, cercano a 90° en todo el intervalo de frecuencia estudiado. Este defasamiento es característico de un elemento capacitivo.

Por otro lado en el diagrama de la impedancia en el plano complejo para el mismo sistema (Fig 6.1b), se observa únicamente el comportamiento debido a la presencia de un capacitor, lo que corresponde al modelo generalmente aceptado para el comportamiento de la interfase. Debido a la escala, no es posible observar el desplazamiento esperado debido a la resistencia de la solución, puesto que ésta tiene un valor muy pequeño aprox. 40Ω , en este caso. Este valor se obtuvo de la componente real de la impedancia a frecuencias altas. En general, de la extrapolación de la componente real de la impedancia a frecuencias altas se obtiene como resultado el valor de la resistencia de la solución:

$$R_\Omega = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \text{Re } Z(\omega) \quad (6.6)$$

6.3.1.2 Análisis de la respuesta de impedancia a un barrido de potencial.

Se realizó un estudio de la respuesta de impedancia de esta interfase a un barrido de potencial. Este barrido se efectuó, aplicando una frecuencia constante de 1000 Hz, puesto que a altas frecuencias se observó una mejor definición del elemento capacitivo. La amplitud de utilizada para este estudio, fue de 2 mV.

En la figura 6.2 se muestra un comportamiento típico obtenido para la respuesta en ángulo de fase. En este caso, se observa que el ángulo es prácticamente independiente del potencial aplicado, con un valor muy cercano a 90° , que corresponde a la respuesta de un elemento capacitivo.

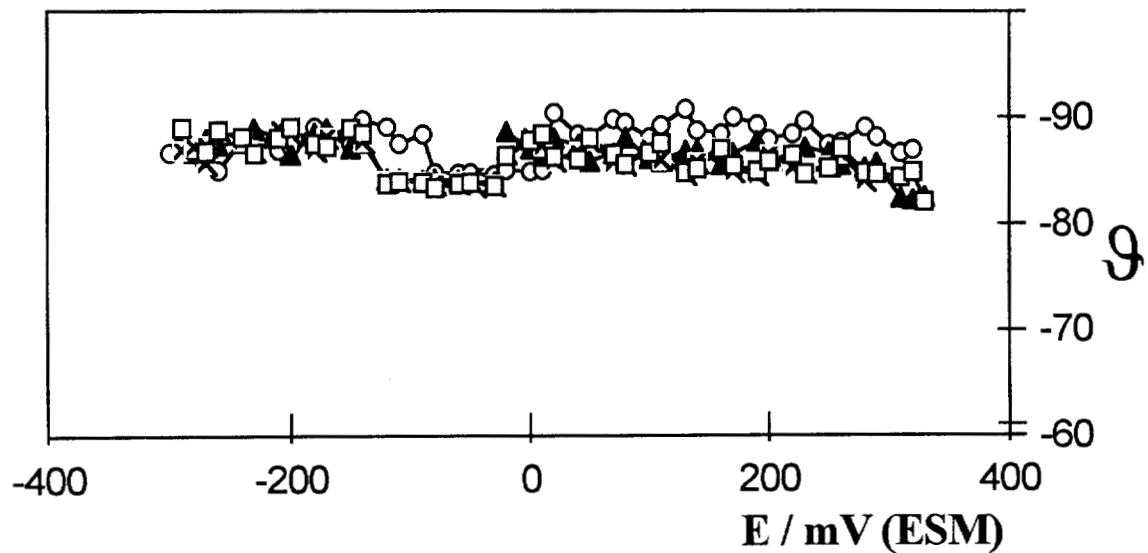


Fig 6.2 Ángulo de fase para la respuesta de impedancia del sistema $\text{Fe(III)/Fe(II)/H}_2\text{SO}_4$ sobre un electrodo de platino a diferentes temperaturas. (o) 10°C ; (\square) 20°C ; (\times) 30°C ; (\blacktriangle) 40°C .

A partir de los experimentos de impedancia se calculó el valor de la capacitancia de la interfase utilizando la relación:

$$Z'' = -\frac{1}{\omega C_d} \quad (6.7)$$

los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.3, en función del potencial aplicado. Se observa que alrededor del potencial cero el valor de la capacitancia es prácticamente constante. Esto es importante, porque el potencial de corriente nula del sistema de hierro en ácido sulfúrico se encuentra muy cercano a este valor de potencial, con respecto al electrodo de referencia de sulfato mercurioso. A potenciales más anódicos se observa una ligera disminución de la capacitancia; esto puede ser debido a que a estos potencial la adsorción de sulfatos es importante.

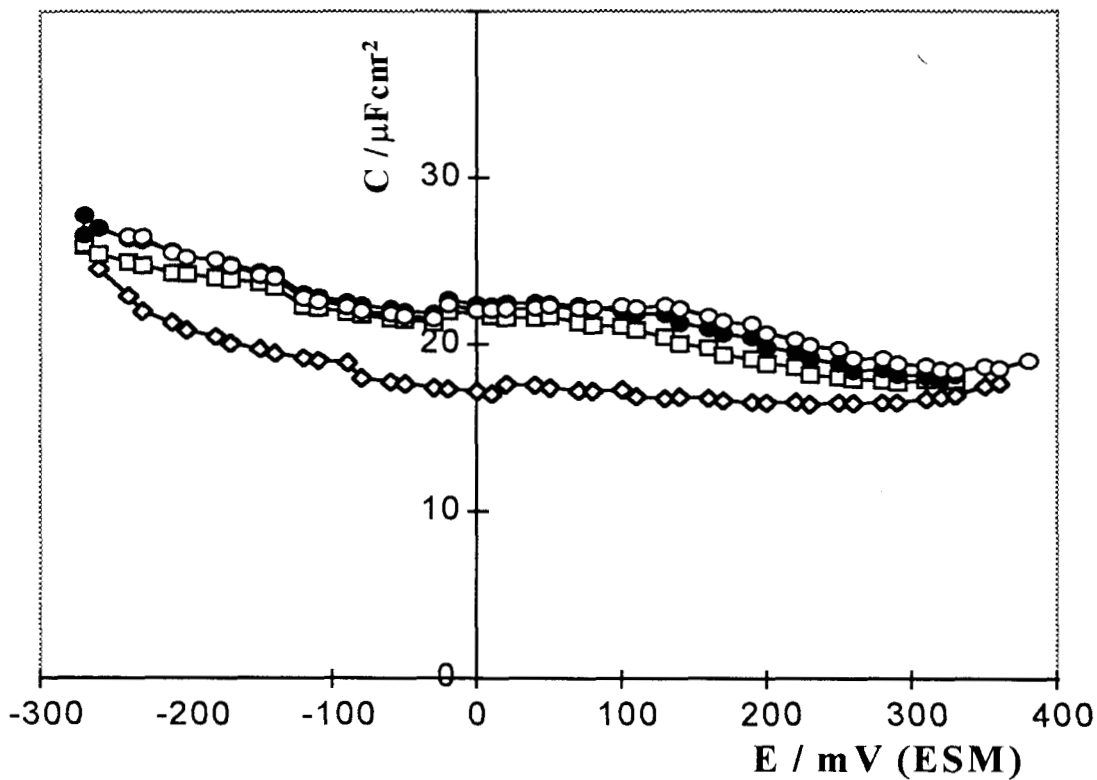


Figura 6.3 Variación de la capacitancia de la doble capa en función del potencial del electrodo de platino en una solución de H_2SO_4 a pH de cero y diferentes temperaturas. (◇) 10°C; (○) 20°C; (●) 30°C; (◻) 40°C

El valor promedio encontrado para la capacitancia de la doble capa, en la región cercana al sobrepotencial de cero es de $21 \mu\text{F cm}^{-2}$. Estos valores son muy cercanos al valor de $14 \mu\text{F cm}^{-2}$ reportado por Bockris [6], para el mismo tipo de interfase.

6.3.1.3 Conclusiones

A partir del análisis de la respuesta de impedancia de la interfase electrolito soporte/Platino, se concluye que en la región donde aparece el potencial de equilibrio del par Fe(III)/Fe(II) no existe ninguna interferencia debida a procesos faradaicos del electrodo de platino.

Se determinó, a través de este estudio, que la resistencia de la solución en presencia únicamente del electrolito soporte es cercana a 40Ω . Estos valores son similares cuando se cambia la temperatura de la solución.

En la región cercana a sobrepotencial cero, la interfase manifiesta un comportamiento típico de un capacitor con un valor de $21\mu\text{Fcm}^{-2}$.

6.3.2 Análisis de la respuesta de impedancia del sistema Fe(III)/Fe(II)/H₂SO₄.

En esta parte se muestra el comportamiento de la interfase en presencia de las especies electroactivas sobre el electrodo de platino. Para analizar este comportamiento, se realizaron experimentos a diferente pH y se compararon con las respuestas debidas a las diferentes especies químicas presentes; asimismo, se realizaron experimentos a diferente temperatura con el objeto de calcular las corrientes de intercambio, y a partir de ellas, la energía de activación de la reacción.

De la misma manera que para los experimentos mostrados en la sección anterior, la celda utilizada es no isotérmica con transferencia (estas condiciones se explican con más detalle en el anexo 3). Todos los experimentos se realizaron a temperatura constante, alrededor del potencial de corriente nula. La amplitud de la perturbación fue de 2 mV. Con el objeto de asegurar el estado de difusión estacionario, la variación de frecuencias se inició siempre por la frecuencia más alta.

Se obtuvo la respuesta del sistema cuando el electrodo es rotatorio y estacionario. En la figura 6.4 se muestra una familia de diagramas en el plano complejo para el sistema de hierro, obtenidos sobre un electrodo de platino rotatorio, a un mismo pH y diferentes temperaturas, en este caso la frecuencia se varió en el intervalo de 2000 a 0.05 Hz.

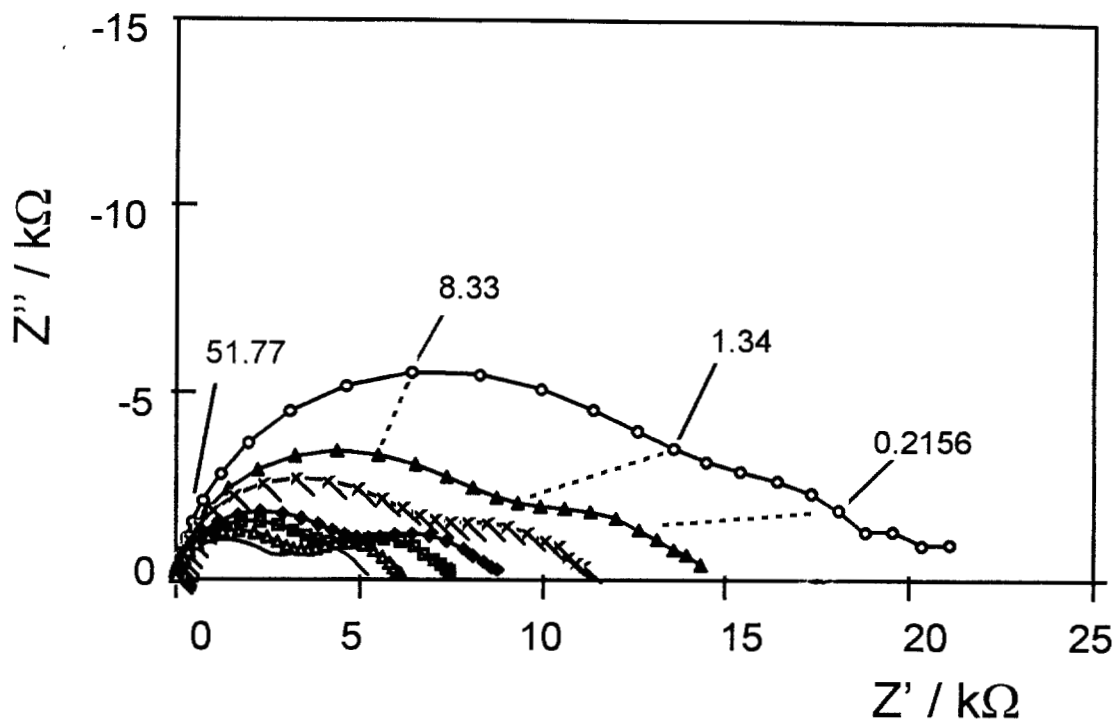


Figura 6.4 Diagramas en el plano complejo obtenidos en el sistema $Fe(III)/Fe(II)/H_2SO_4$. Velocidad de rotación 500 rpm. Las líneas discontinuas unen puntos tomados a la misma frecuencia. Temperaturas: (o) 15; (\blacktriangle) 20; (\blacktriangleright) 25; (\blacklozenge) 30; (\square) 35; (\triangle) 40; (—) 45.

En estos diagramas se manifiesta la presencia de dos semicírculos. El primero, obtenido a altas frecuencias está asociado a la resistencia de transferencia de carga y a la capacitancia de la doble capa. Se observa que su radio aumenta cuando se disminuye la temperatura, incluso haciendo que el observado a bajas frecuencias sea poco definido a la menor temperatura.

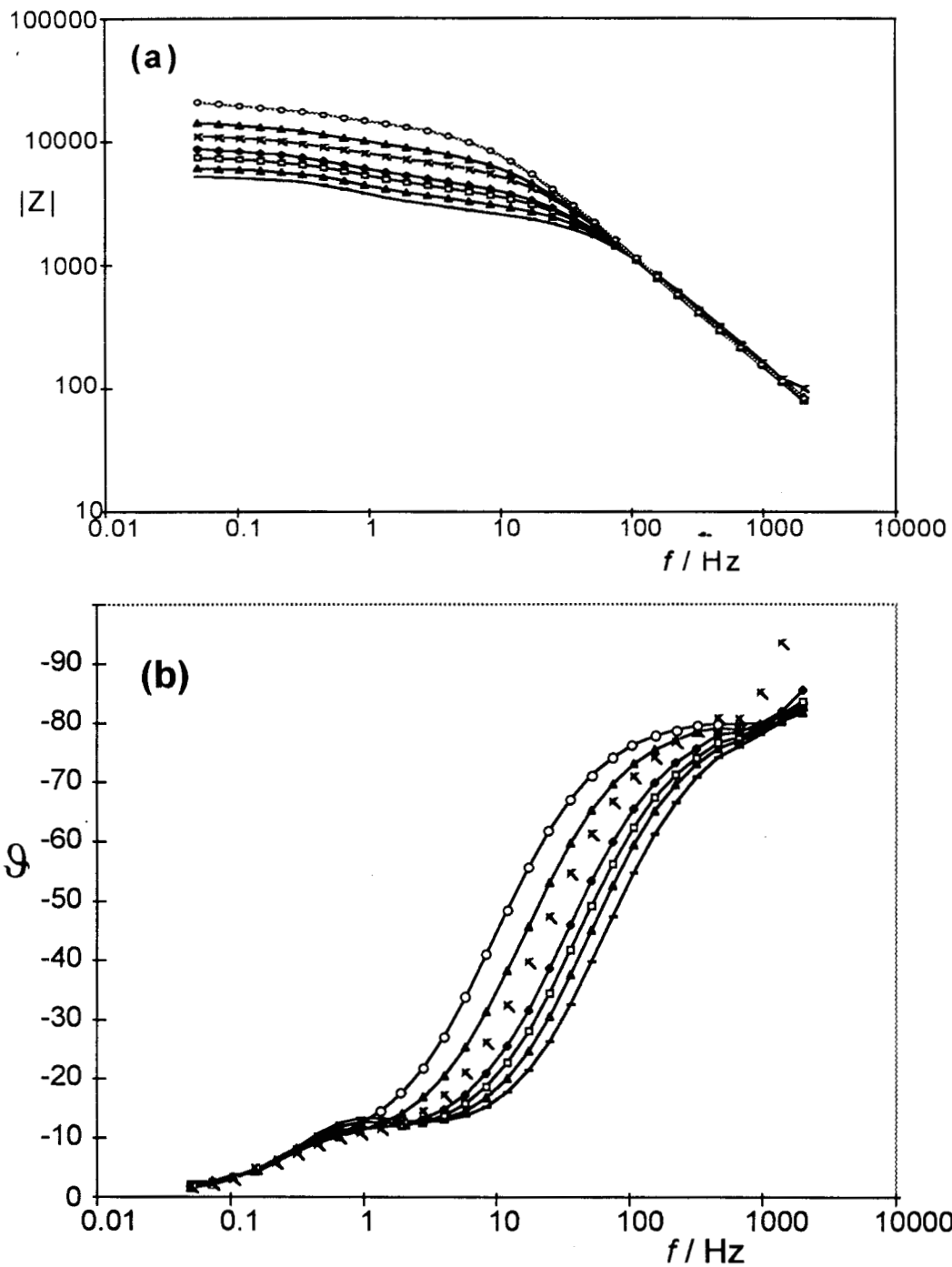


Figura 6.5 Diagrama de Bode para (a) $|Z|$, y ϕ . Sistema Fe(III)/Fe(II) en H_2SO_4 , sobre un electrodo de platino rotatorio con una velocidad de rotación 500 rpm. a diferentes temperaturas: (o) 15; (\blacktriangle) 20; (\dagger) 25; (\blacklozenge) 30; (\square) 35; (\triangle) 40; (—) 45.

En la figura 6.5 se reportan los diagramas de Bode para el módulo y el ángulo de fase de la respuesta de impedancia obtenida con este sistema a diferentes temperaturas. En el diagrama de Bode para el ángulo de fase se observa un corrimiento de la curva hacia la izquierda cuando disminuye la temperatura, fenómeno característico de un aumento en la resistencia.

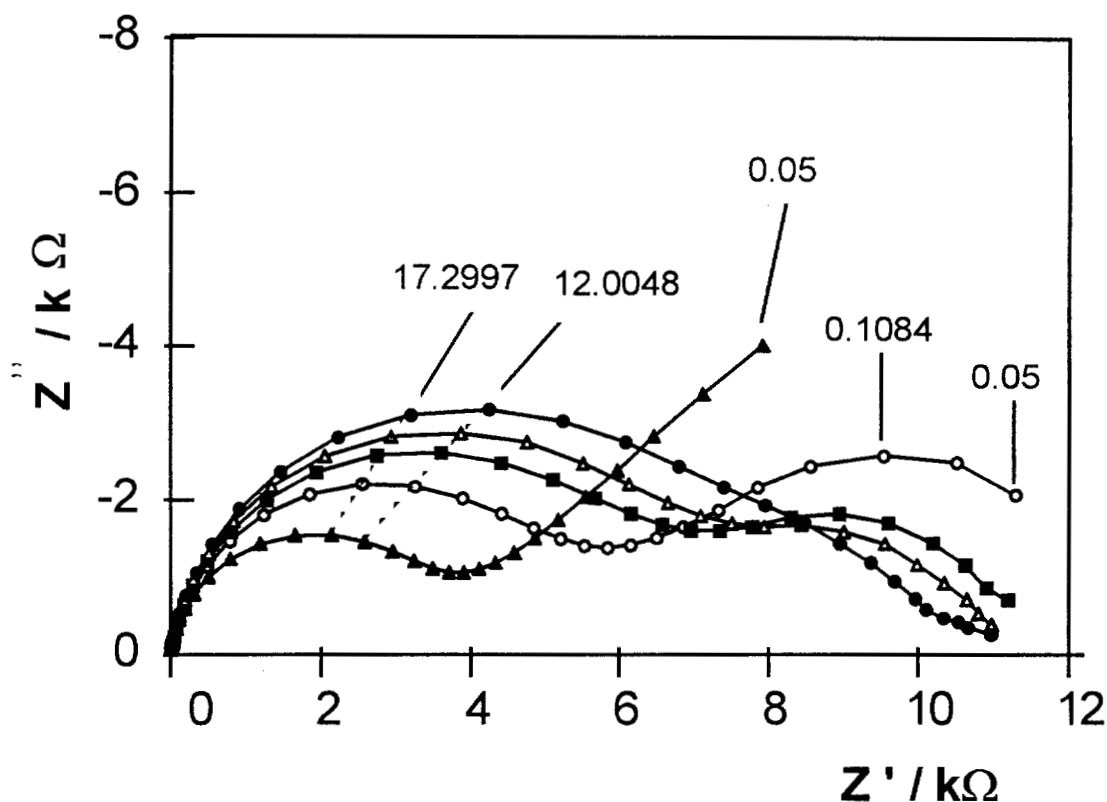


Figura 6.6 Diagrama en el plano complejo obtenido en la interfase $Fe(III)/Fe(II)/H_2SO_4/Pt$ a diferentes velocidades de rotación:
 (▲) 0 rpm; (○) 100 rpm; (■) 300 rpm; (△) 500 rpm; (●) 1500 rpm.

Por otro lado, el semicírculo observado a bajas frecuencias, en la figura 6.5, depende de los procesos de difusión [7], en este caso al fenómeno de difusión-convección. Esta dependencia se comprobó al realizar experimentos con diferente velocidad de rotación, como se observa en la figura 6.6. En esta figura se muestra que cuando la velocidad de rotación disminuye, el semicírculo a bajas

frecuencias se deforma, hasta desaparecer cuando el electrodo es estacionario; y en su lugar se observa una línea recta con pendiente aproximada de 45°. Esta línea es característica de la impedancia de Warburg, la cual se debe a la difusión de la especie en un medio semi-infinito.

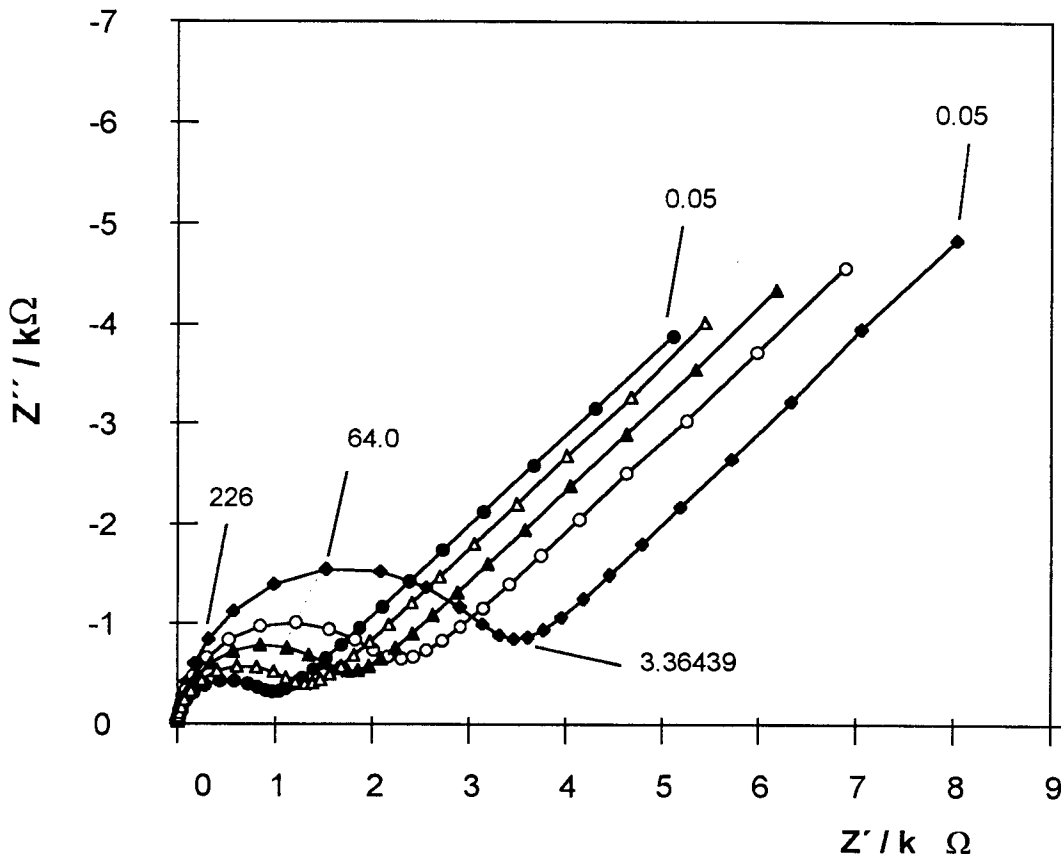


Figura 6.7 Diagrama en el plano complejo para el $\text{Fe(III)/Fe(II)/H}_2\text{SO}_4$, $\text{pH}=0$.

Electrodo de Pt estacionario, a diferentes temperaturas: (◆)15°C; (○)20°C; (▲)25°C; (△)35°C; (●)40°C. Se muestran en la figura algunas frecuencias en Hz.

En la figura 6.7 se reportan diagramas típicos en plano complejo para experimentos realizados con el electrodo estacionario en una solución a pH de cero. En estos experimentos la frecuencia se varió desde 10000Hz hasta 0.05Hz. En estos diagramas observamos la presencia de un semicírculo a frecuencias altas y una línea recta, debida a la difusión, a frecuencias bajas.

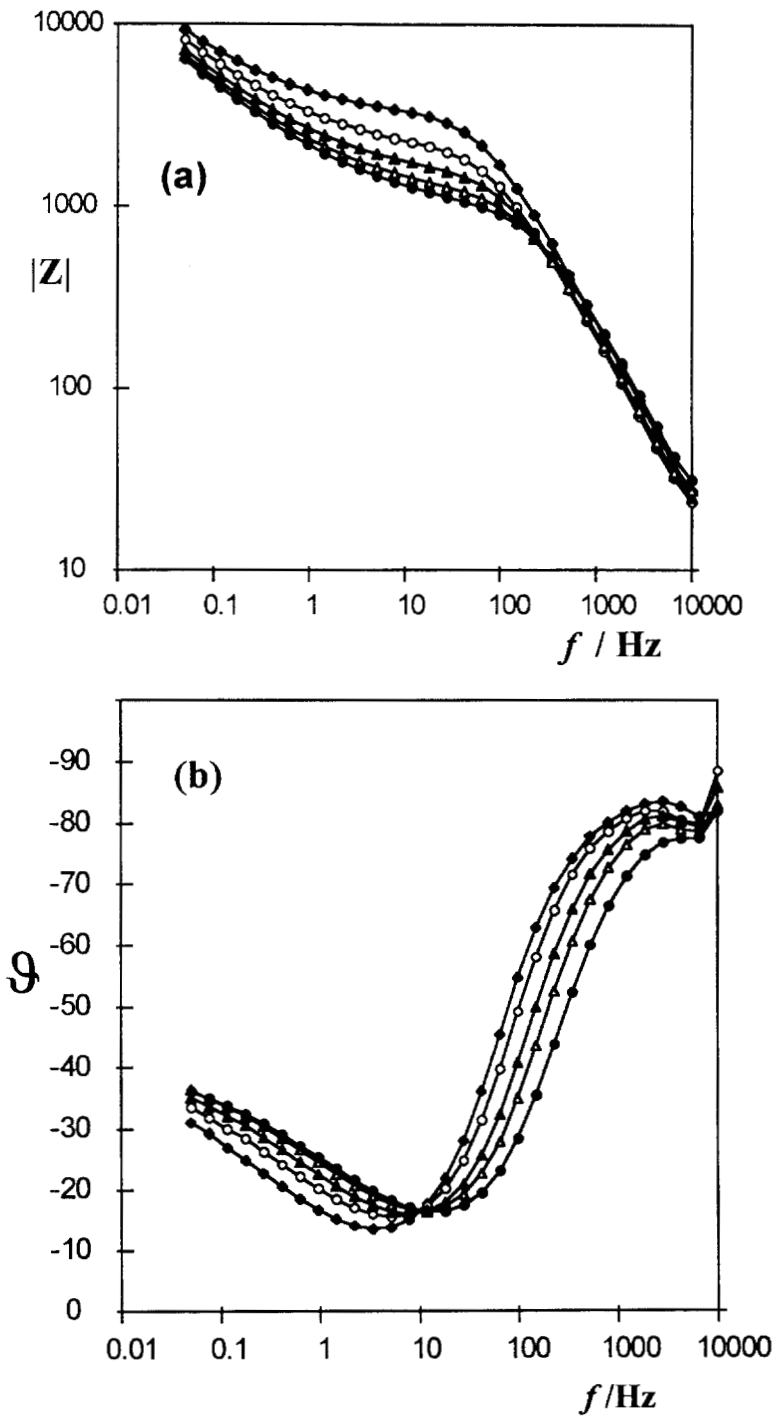


Figura 6.8 Diagramas de Bode para el $|Z|$ y ϑ para el $\text{Fe(III)/Fe(II)/H}_2\text{SO}_4$ $\text{pH}=0$.

Electrodo de Pt estacionario a diferentes temperaturas: (\blacklozenge)15°C; (\circ)20°C;

(\blacktriangle)30°C; (\triangle)35°C; (\bullet)45°C.

De manera similar que en los resultados mostrados con disco rotatorio, en este caso también se observa un aumento en el radio del semicírculo cuando disminuye la temperatura. Así como un desplazamiento hacia menores frecuencias en el diagrama de Bode para el ángulo de fase.

Para comparar el comportamiento del sistema a un pH diferente, en la figura 6.9 se muestra una familia de diagramas de impedancia en el plano complejo obtenidos en una solución con pH de 1.7, así como sus correspondientes diagramas de Bode, en la figura 6.10. Se observa que la forma de los diagramas es la misma que la de los diagramas obtenidos a pH 0; también se observa el aumento en el tamaño del semicírculo cuando disminuye la temperatura. Sin embargo los valores del módulo, y como consecuencia los valores de las componentes real e imaginaria, son mucho mayores que los obtenidos en el sistema a pH 0. Este aumento en el valor de la impedancia es debido al aumento en la resistencia de transferencia de carga R_{TC} , el cual se manifiesta en el aumento en el diámetro del semicírculo obtenido a altas frecuencias.

El aumento de la resistencia de la solución, se descarta como responsable del aumento en la impedancia del proceso, puesto que este fenómeno se manifestaría en un desplazamiento del semicírculo, provocando su separación del eje de las ordenadas.

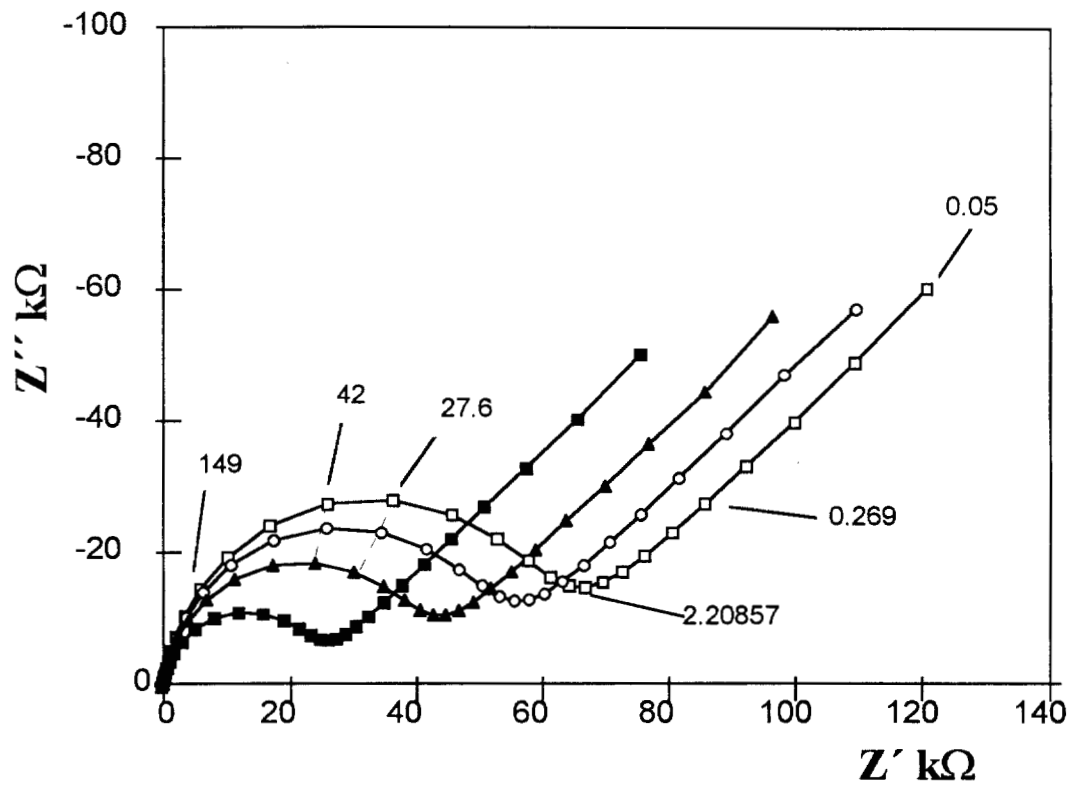


Figura 6.9 Diagrama en el plano complejo para el $\text{Fe(III)/Fe(II)/H}_2\text{SO}_4$. pH 1.7 Electrodo de Pt estacionario. Temperatura: (□)20°C; (o)25°C; (▲)35°C; (■)40°C.

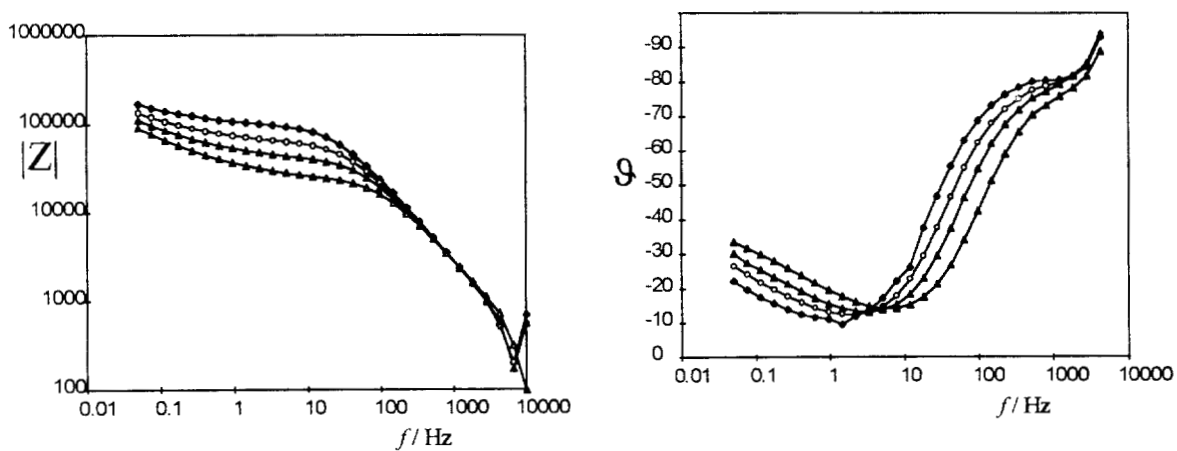


Figura 6.10 Diagramas de Bode para el módulo y el ángulo de fase para el $\text{Fe(III)/Fe(II)/H}_2\text{SO}_4$ pH 1.7. Electrodo de Pt estacionario (◆)15°C; (o)20°C; (▲)30°C; (Δ)45°C.

Es importante notar que la forma de los diagramas de impedancia en el plano complejo para todos los sistemas presentados en esta sección, manifiestan que en este caso la transferencia de electrones es "lenta" comparada con otros sistemas en los cuales, en el diagrama en el plano complejo, únicamente es posible observar la línea correspondiente a la difusión de Warburg, o el semicírculo debido al fenómeno de difusión - convección, en su caso.

6.3.3 Determinación de las Energías de reacción para el sistema Fe(III)/Fe(II) sobre un electrodo de platino.

Para la determinación de la corriente de intercambio, se seleccionó trabajar con el electrodo estacionario, puesto que permite utilizar las ecuaciones de Sluyters, con las cuales, la resistencia de transferencia de carga, puede ser calculada mediante métodos de regresión matemática, evitando aproximaciones gráficas.

Las resistencias de transferencia de carga se calcularon de la intersección de la componente real de la impedancia a bajas frecuencias cuando se grafica Z' contra $\omega^{-1/2}$ utilizando la ecuación 6.3. En la gráfica 6.11 se muestra una familia de curvas a diferentes temperaturas, correspondientes a experimentos realizados a pH 0, donde se representa la componente real de la impedancia contra la frecuencia de la perturbación (ω). Para este cálculo se utilizó únicamente la parte lineal de la curva.

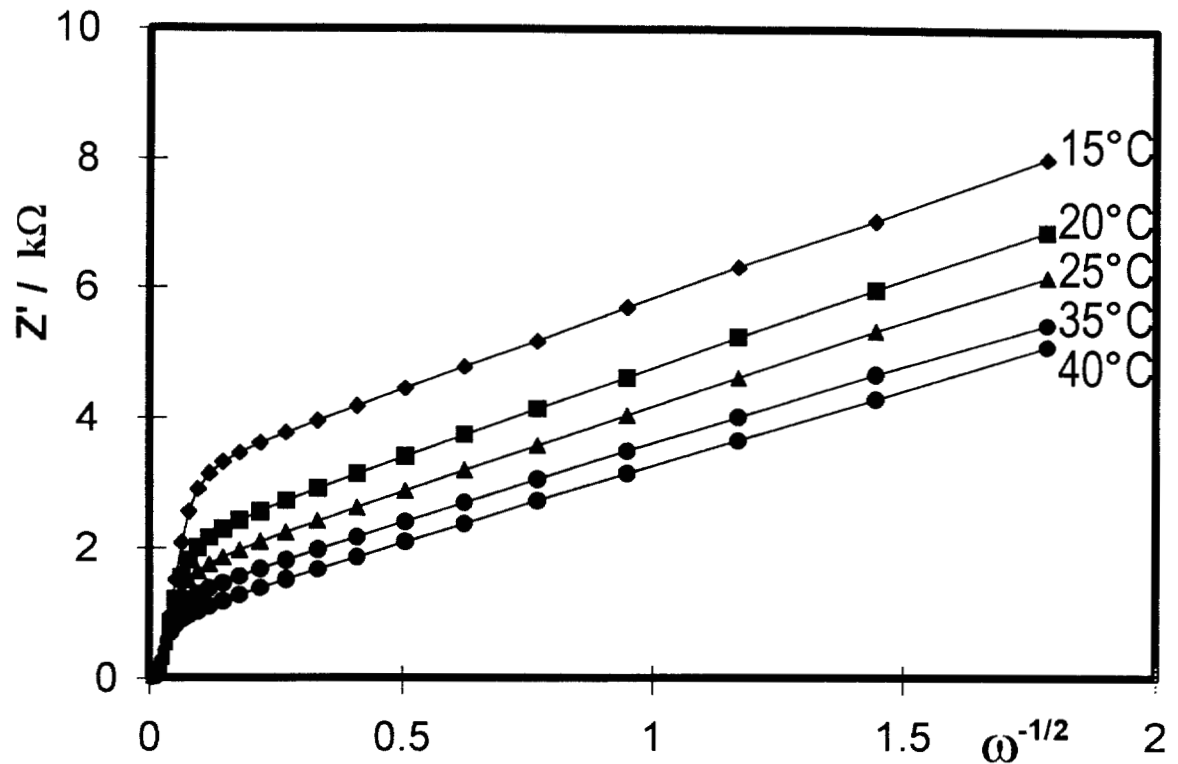


Figura 6.11 Familia de curvas típica de la parte real de la impedancia contra la frecuencia para el sistema Fe(III)/Fe(II) sobre el electrodo de platino en ácido sulfúrico, a pH=0. A diferentes temperaturas como se muestra en el gráfico.

Estudios similares se realizaron en el sistema a distintos valores de pH; obteniendo las gráficas correspondientes para cada temperatura. En la figura 6.12 se muestra una comparación de las curvas obtenidas a una misma temperatura (15°C) y diferentes valores de pH. En esta gráfica se observa el aumento en la R_{CT} cuando el pH de la solución aumenta. Se muestra con una flecha, la región lineal utilizada para el cálculo de la resistencia de transferencia de carga.

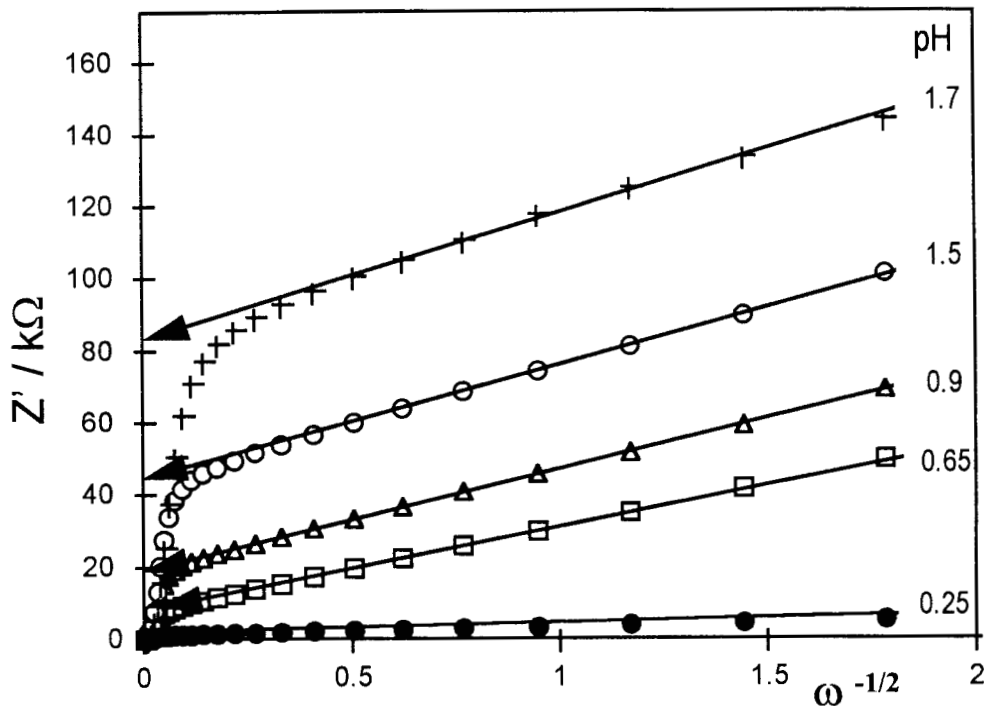


Figura 6.12. Comparación de curvas típicas de la parte real de la impedancia contra la frecuencia, para el sistema Fe(III)/Fe(II) sobre el electrodo de platino, $T= 15^{\circ}\text{C}$. A diferentes valores de pH como se muestra en el gráfico.

A partir de las resistencias de transferencia de carga, se realizó el cálculo de la corriente de intercambio, mediante la relación siguiente:

$$R_{TC} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (6.8)$$

A partir las corrientes de intercambio calculadas, se determinó la densidad de corriente de intercambio. En la figura 6.13 se muestran densidades de corriente típicas obtenidas a 25°C y diferentes valores de pH. En esta figura se observa que la corriente de intercambio disminuye cuando aumenta el pH de la solución. Este comportamiento es similar al mostrado en el capítulo 4.

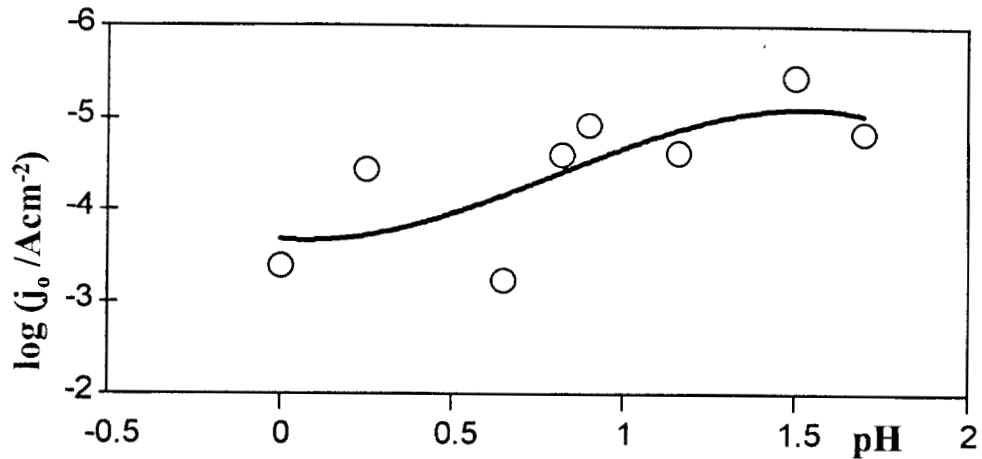


Figura 6.13. Variación de la densidad de corriente de intercambio en función del pH de la solución para el sistema Fe(III)/Fe(II)/H₂SO₄. T=25°C sobre el electrodo de platino

A partir de las densidades de corriente de intercambio, se calculó la energía de activación para cada valor de pH, mediante la siguiente expresión:

$$-R \frac{\partial \ln j_0}{\partial (1/T)} = \Delta H^\ddagger \quad (6.9)$$

Donde R es la constante de los gases, En la figura 6.14 se muestran curvas típicas utilizadas en el cálculo de la entalpía de activación a diferentes pH de la solución. Para el cálculo de este parámetro, se utilizó el logaritmo natural de las densidades de corriente de intercambio. Es importante hacer notar lo anterior puesto que aparentemente, algunas de las energías de activación reportadas en la literatura han sido calculadas con el logaritmo base 10, sin efectuar la corrección numérica correspondiente. La disminución de la densidad de corriente de intercambio con el aumento en el pH de la solución tiene un comportamiento similar a los resultados reportados en el capítulo 4, y está originada en la diferente carga que tiene las especies y el electrodo a los diferentes pH.

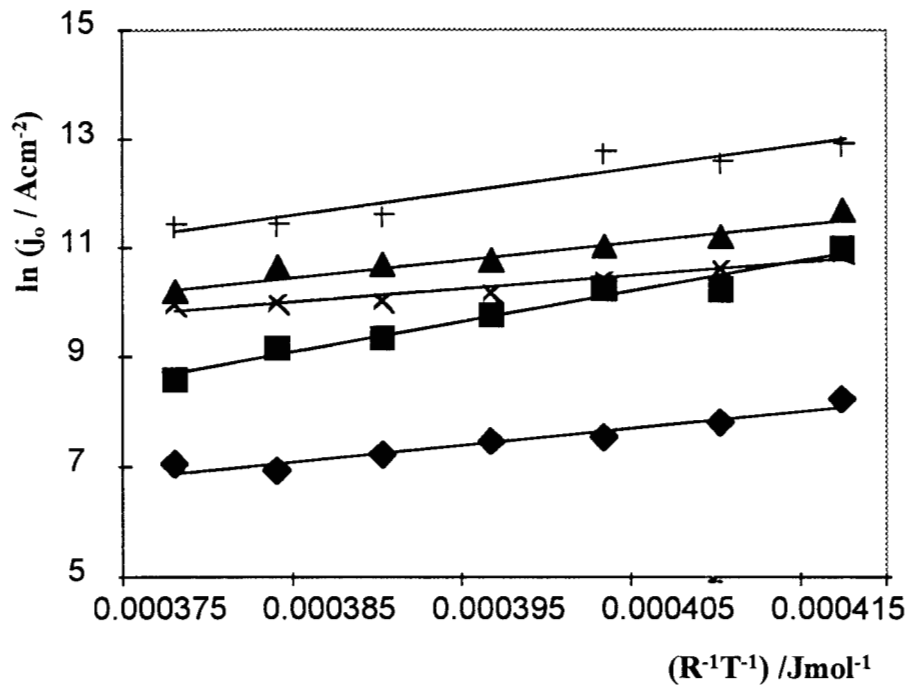


Figura 6.14 Curvas típicas para el cálculo de la energía de reacción para el par Fe(III)/Fe(II) a diferentes valores de pH. (◆) 0; (■) 0.25; (×) 0.82; (+) 1.5; (▲) 1.7.

Los valores calculados para la energía de activación para el sistema de hierro en ácido sulfúrico se presentan en la tabla 6.1. El valor obtenido para el sistema a pH de cero es similar al que se obtuvo en este mismo trabajo con la técnica de cronopotenciometría, sin embargo es menor que el reportado en la literatura. El menor valor obtenido puede ser debido a diferencias en el pretratamiento del electrodo de trabajo con el realizado por otros autores.

Se observa en la tabla 6.1 que los valores inicialmente aumentan y luego disminuyen. Este comportamiento puede estar asociado a los diferentes especies químicas predominantes, en las condiciones experimentales en que se realizaron los experimentos electroquímicos. Los valores obtenidos para este parámetro son aparentemente mayores que los reportados en la literatura (tabla 5.1). Una razón de esta diferencia puede ser la diferentes condiciones en la superficie del electrodo, como por ejemplo el grado de rugosidad de los electrodos utilizados;

mientras que en este estudio se utilizó un electrodo de disco de platino pulido, en otros estudios el electrodo utilizado fue un depósito con rugosidad mayor.

Tabla 6.1. Energías de reacción obtenidas para el sistema Fe(III)/Fe(II)/H₂SO₄ sobre un electrodo de platino a diferente pH

pH	$\Delta H^\ddagger/\text{kJmol}^{-1}$
0.00	33.51
0.25	50.21
0.65	50.21
0.82	30.25
0.90	35.35
1.16	29.5
1.50	39.87
1.70	29.83

6.3.4 Cálculo de la capacitancia de la interfase

Se estimaron los valores de la capacitancia de la interfase como se muestra en la tabla 6.2. En esta tabla se observa que los valores obtenidos para el sistema a pH cero son muy similares a los que se obtuvieron para este sistema en ausencia de las especies electroactivas. Sin embargo los demás resultados son mucho menores que los normalmente esperados.

Tabla 6.2. Capacitancia de la doble capa para el sistema Fe(III)/Fe(II) en ácido sulfúrico a diferente pH y temperatura.

T/°C	$C_{dl} / \mu Fcm^{-2}$							
	pH=0	pH=0.25	pH=0.65	pH=0.82	pH=0.9	pH=1.16	pH=1.50	pH=1.7
15	19.11	2.23	25.48	1.66	1.75	2.29	1.02	1.91
20	21.66	2.55	25.48	1.78	1.78	2.48	1.02	1.91
25	25.48	2.39	25.48	1.66	1.97	2.48	1.02	1.59
30	22.29	2.55	25.48	1.59	1.91	2.29	1.15	1.46
35	22.29	2.55	25.48	1.75	1.66	1.27	1.21	1.43
40	22.29	2.71	31.85	1.75	1.91	1.18	1.21	1.40
45	19.11	2.55	31.85	1.59	1.85	1.08	1.15	1.53

Con el objeto de visualizar físicamente lo que implican estos valores para el capacitor, suponiendo que la constante dieléctrica en el interior de la doble capa es constante, se realizó el cálculo del grosor de la doble capa a partir de los datos de capacitancia. Para este cálculo se utilizó el modelo propuesto por Helmholtz de placas paralelas; si bien es cierto que este es uno de los modelos más simples y no explica las variaciones en el valor del capacitor con el potencial ni el comportamiento de la capa difusa; en nuestro caso es útil puesto que estamos midiendo la capacidad en un punto fijo de potencial. La ecuación utilizada es la siguiente:

$$C_H = - \left(\frac{\epsilon}{4\pi d_H} \right) \quad [6.10]$$

donde ϵ es la constante dieléctrica para la que en este caso se usó un valor de 7, que es el valor aproximado para esta constante en el interior de la doble capa [8], y d_H es el grosor de la doble capa.

Como una primera aproximación, en estos cálculos se asumió que el grosor de d_H es independiente de la temperatura. En la figura 6.14 se observa que el grosor de la doble capa aumenta con el pH para este sistema.

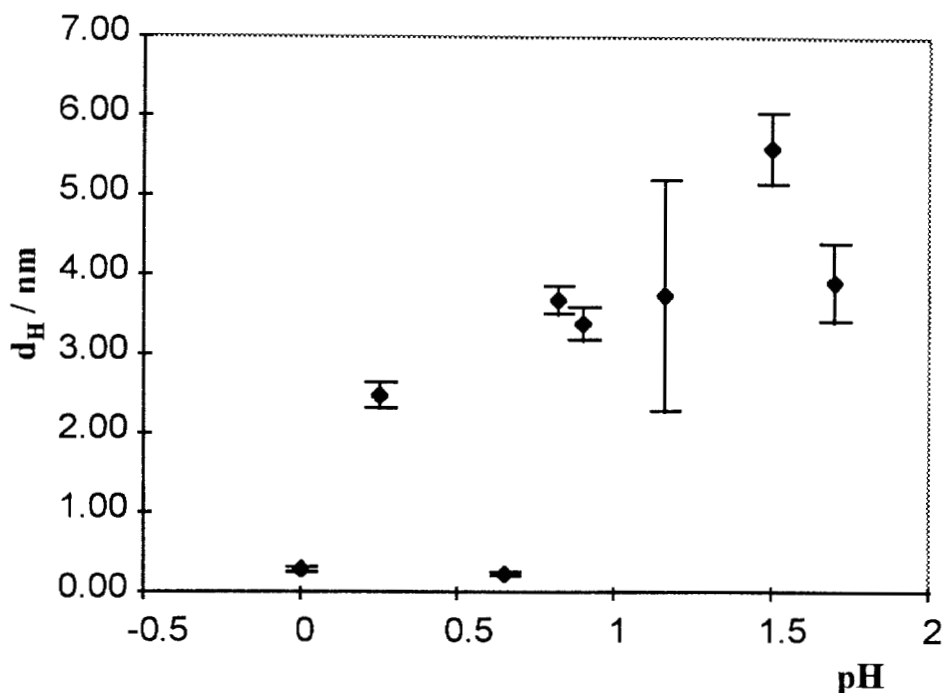


Figura 6.14 Variación de d_H con el pH en el sistema $Fe(III)/Fe(II)/H_2SO_4$. Para el cálculo se ha asumido independencia de la temperatura.

Es lógico pensar que el grosor de la doble capa aumenta en este caso con el aumento del pH, si se considera que su grosor es aproximadamente igual a la suma de los diámetros de los iones adsorbidos y el radio de máxima aproximación para el catión que toma parte en la reacción heterogénea [9]. En este caso el aumento en d_H puede deberse a que a valores de pH más elevados existe una mayor adsorción de los iones sulfato; esto provoca que los iones reaccionantes no puedan acercarse tanto al electrodo, además de que las especies presentes a estos valores de pH son más grandes que a valores de pH menores.

Aunque, los valores obtenidos en la zona de pH mayor, son muy grandes (aprox. 50\AA) para deberse únicamente a la adsorción de especies. Este valor puede deberse a que, en la estimación de d_H se utiliza una $\varepsilon = 7$, que es el valor de esta constante cuando la especie adsorbida es agua. Es posible que ε cambie cuando las especies adsorbidas son bisulfato, sulfato o alguno de los complejos hierro-sulfato.

6.4 Discusión General

En esta parte se estudió la respuesta de impedancia del sistema Fe(III)/Fe(II) en ácido sulfúrico 1F, a diferentes valores de pH. Se verificó que el sistema electrolito soporte/electrodo, se comporta como un capacitor en el intervalo de sobrepotencial alrededor del potencial cero, con un valor $21\mu\text{Fcm}^{-2}$.

En el estudio del sistema de Fe(III)/Fe(II) se diferenciaron dos procesos: a altas frecuencias la transferencia de carga y a bajas frecuencias el comportamiento típico de procesos difusionales, tanto para experimentos realizados con disco rotatorio, como en los efectuados en electrodo estacionario.

Al calcular los valores de las energías de activación se encontró que cuando se aumenta el pH, su valor inicialmente aumenta para luego disminuir hasta valores similares a los obtenidos a bajos valores de pH.

En los cambios de la energía de activación deben tomarse en cuenta dos efectos importantes:

(a) *El mecanismo de la reacción:* se ha mostrado que a bajos valores de pH, la transferencia de electrones sigue un mecanismo de esfera interna, esto implica

una fuerte interacción entre la especie y el electrodo por lo que se espera una baja energía de activación [10]. Por otra parte a valores de pH mayores la transferencia de electrones sigue un mecanismo de esfera externa; en este caso usualmente la interacción entre la especie electroactiva y el electrodo es débil y consecuentemente se espera una energía de activación mayor.

(b) *Reorganización del solvente*: se ha propuesto [11] que la energía de activación depende en gran medida de la energía de reorganización del solvente. En este caso a pH bajo, tomando en cuenta que se sigue un mecanismo de esfera interna y que las especies son relativamente de menor tamaño; se requiere una mayor energía de reorganización para que se lleve a cabo la transferencia electrónica. En cambio a valores de pH mayores, las especies son de mayor tamaño y tomando en cuenta que la transferencia electrónica es de esfera externa, la energía de reorganización será menor.

Es posible que el resultado final de estos dos efectos sea la irregular variación observada en la energía de activación.

6.5 Conclusiones

Se determinó que el valor de la capacitancia de la interfase es de 21Fcm^{-2} . Valor que disminuye levemente a potenciales anódicos.

Al estudiar el sistema $\text{Fe(III)/Fe(II)/H}_2\text{SO}_4$ por EIS, se diferenciaron dos procesos; el asociado a la transferencia electrónica y el asociado a las características difusionales de las especies electroactivas. De estos procesos únicamente se analizó el correspondiente a la transferencia de carga, con el objeto de determinar las corrientes de intercambio.

La energía de activación del sistema $\text{Fe(III)/Fe(II)/H}_2\text{SO}_4$ pudo ser determinada con la técnica de espectroscopía de impedancia faradaica. Aunque no se explica completamente el comportamiento de éste parámetro cuando cambian las especies predominantes en la solución, es posible que la poca variación de este valor se deba a un efecto conjunto entre el mecanismo de la reacción y los efectos de rearreglo del disolvente.



Capítulo 7

Conclusiones Generales

7

Conclusiones Generales

Los procesos de hierro en solución, son muy comunes e importantes, tanto en la naturaleza como en aplicaciones industriales y desarrollo tecnológico. Por esta razón, este sistema ha sido profusamente estudiado, desde el punto de vista electroquímico. Sin embargo, la gran cantidad de trabajos reportados ha dado como resultado, una gran diversidad de valores para un mismo parámetro electrocinético; es por esto que se requiere de una investigación sistemática con el objeto de esclarecer el origen de estas diferencias.

A partir de los resultados de este trabajo, ha sido posible concluir que las diferentes especies químicas presentes en la solución, tienen una fuerte influencia sobre los parámetros electrocinéticos de este sistema.

El estudio termodinámico de las condiciones químicas, permitió mostrar que con pequeños cambios en el pH de la solución, las especies químicas presentes son diferentes; cambiando entre FeHSO_4^{2+} , FeSO_4^+ y $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$. Asimismo, este estudio permitió establecer las condiciones experimentales apropiadas para discernir las contribuciones de las diferentes especies químicas presentes, a los diferentes parámetros electrocinéticos.

La validez de los estudios termodinámicos fue comprobado por espectrofotometría UV-Vis y electroquímicamente, por voltamperometría cíclica. Estos estudios ponen en evidencia el comportamiento diferente de las especies químicas del sistema; por otra parte mostraron que el mecanismo de la reacción depende del sustrato, siguiendo un mecanismo de esfera interna.

Con el estudio de las propiedades difusionales del sistema, en diferentes condiciones de pH y pSO_4' , fue posible asociar los coeficientes de difusión con los diferentes complejos presentes en solución. Contrariamente a lo que se asume normalmente en la literatura, el valor del coeficiente de difusión no puede considerarse igual cuando la especie química presente es diferente.

Los coeficientes de difusión calculados en este trabajo, fueron utilizados en la determinación de los parámetros cinéticos; encontrándose una independencia en el valor del coeficiente de transferencia de carga para las diferentes especies, cuando el pSO_4' es constante. Por otro lado se determinó que la constante heterogénea de la reacción disminuye al cambiar la especie química presente en el sentido: $k_{FeHSO_4^{2+}}^0 > k_{FeSO_4^+}^0 > k_{Fe(SO_4)_2^-}^0$; esta diferencia se origina en las modificaciones estructurales que tienen lugar al cambiar a la especie reducida.

Se determinó que el coeficiente de transferencia de carga para el sistema Fe(III)/Fe(II)/H₂SO₄ a pH de cero, es independiente de la temperatura. Además a partir de la dependencia del potencial de equilibrio con la temperatura, se concluye que en el sistema a pH cero, α depende de su componente entálpica; en cambio a valores de pH alto, este factor depende de su componente entrópica.

Con la técnica de espectroscopía de impedancia faradaica, se determinó que el valor de la capacitancia de la doble capa es de $21\mu\text{Fcm}^{-2}$. Con esta misma técnica se determinó la energía de activación para la reacción redox. Aunque no se explica completamente el comportamiento de este parámetro cuando cambian las especies predominantes en la solución, es posible que la poca variación de este valor se deba a un efecto conjunto entre el mecanismo de la reacción y los efectos de rearreglo del solvente.

Una de las aportaciones principales de este trabajo ha sido correlacionar los parámetros electrocinéticos de una solución, con las especies predominantes en cada condición particular. Esto es de gran importancia por ejemplo en estudios dirigidos a evaluar la actividad catalítica de una especie soluble sobre un sustrato en particular. Si se sabe cual es la especie con actividad catalítica en un sistema, la sistematización aplicada en este trabajo, permitirá establecer las condiciones para que esa especie esté predominante en la solución. Otro aspecto muy importante, relacionado con lo anterior es el análisis del mejor sustrato sobre el cual se efectúe en una reacción. Es claro que las especies que realizan la transferencia de carga por un mecanismo electroquímico de esfera interna, serán las que ven modificado su comportamiento al cambiar el sustrato.

Los estudios con EIS mostraron ser una buena alternativa para el estudio de la cinética de una reacción; además permiten comprender mejor la naturaleza de la interfase de reacción, aunque al mismo tiempo manifiestan la necesidad de mejores modelos que describan el funcionamiento de esta interfase. En este sentido es muy importante realizar investigaciones más profundas acerca del significado de los diferentes comportamientos observados.

Anexo 1

Constantes de formación de los complejos de hierro

Ion	Equilibrio	log K	Ref.
	L = SO₄²⁻		
H ⁺	H + L → HL	1.94	1
Fe ³⁺	M + HL → MHL	1.8	
	M + L → ML	4.0	1
	M + 2L → ML ₂	5.8	2
Fe ²⁺	M + HL → MHL	2.2	1
	L = OH⁻		2
Fe ³⁺	M + L → ML	11.0	2
	M + 2L → ML ₂	21.9	2
	M + 3L → ML ₃	38.6	2
Fe ²⁺	M + 2L → ML ₂	15.1	2

Anexo 2

Consideraciones Experimentales

Se hace aquí un breve resumen de los aparatos, soluciones y desarrollo experimental relevante. En especial se explica la razón de elegir el tipo de celda y de la manera de preparar los electrodos usados.

A2.1 Soluciones

Se prepararon soluciones de Fe(III) 2×10^{-3} M a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (Merck) y de Fe(II) 2×10^{-3} M a partir de NH_4FeSO_4 (Merck). Estas sales se disolvieron en H_2SO_4 1F previamente deaerado con N_2 (Linde). A su vez el H_2SO_4 1F fue preparado a partir de H_2SO_4 concentrado (Merck) en agua destilada y desionizada (millipore $18\text{M}\Omega$).

Las soluciones preparadas se dejaron reposar al menos durante un día previo a la realización de los experimentos, para evitar la fluctuación en la constante heterogénea observada en soluciones recién preparadas [1].

Para ajustar el pH de la solución se utilizó NaOH sólido, y en su caso para bajar el pH se usó HClO₄ 1F. Se eligió este ácido porque se ha mostrado que no forma complejos con el hierro y en su presencia el hierro puede considerarse completamente como el complejo hexaacuo.

Para modificar el pSO₄' se añadió K₂SO₄ sólido (Merck). El pSO₄ no fue medido sino únicamente se calculó con base en el SO₄²⁻ añadido. La solución utilizada para el estudio en ausencia de sulfatos se preparó en HNO₃ 1F. Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico y se usaron sin más purificación.

El sistema fue deaereado previo a cada experimento burbujeando N₂ (Linde) al menos durante 15 minutos, y se mantuvo en atmósfera de nitrógeno durante la realización de cada experimento. En los experimentos con disco rotatorio se burbujeó nitrógeno de manera controlada durante todo el experimento.

A2.2 Aparatos

Los experimentos de voltamperometría, cronopotenciometría y cronoamperometría se realizaron con un potencióstato DEA 332 acoplado a una interfase IMT01 y a una computadora personal mediante el programa Voltmaster 2 (Radiometer-Tacussel).

Los experimentos de Impedancia Electroquímica se realizaron con un analizador de respuestas de frecuencia (FRA) SI 1255 y una Interfase Electroquímica SI 1286 Schumberger. Para mantener la celda a temperatura constante se utilizó un recirculador de agua Haake.

A2.3 Electrodo

El electrodo de referencia es de sulfato mercurioso $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$ (sat.) (Tacussel). Todos los potenciales en este trabajo están referidos a este electrodo.

Se utilizaron tres electrodos de trabajo comerciales (Tacussel). Estos electrodos son puntas de teflón con discos de Oro (área superficial 0.0314cm^2), Platino (área superficial 0.0314cm^2) y Carbón vítreo (área superficial 0.0707cm^2); además se utilizó un electrodo de pasta de carbón con aglomerante no conductor. El contraelectrodo es una barra de grafito de gran área superficial.

El electrodo de pasta de carbón EPC es un ensayo para un electrodo rotatorio de este tipo. Para este electrodo se utilizó una punta de teflón con contacto de cobre, en la parte externa, se colocó pasta de carbón según la figura A2.1.

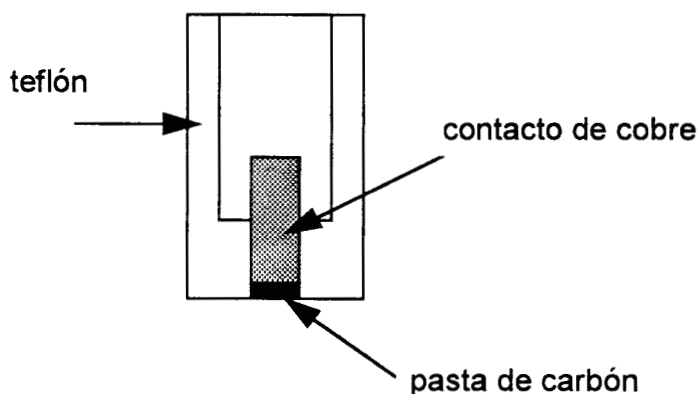


Figura A1.1 Esquema del electrodo rotatorio de pasta de carbón utilizado.

A2.3.1 Preparación de los electrodos

Los electrodos fueron pulidos con alúmina (Buheler) de diferente grosor hasta $0.05\mu\text{m}$ sobre una franela (Buheler) hasta obtener acabado espejo. Después de comprobar la homogeneidad de la superficie con un microscopio metalográfico se colocó en un baño de ultrasonido por 5 min. para eliminar cualquier traza de alúmina en la superficie.

Previo a cada experimento se efectuó un programa de limpieza electroquímica que consistió en un barrido cíclico a alta velocidad 1Vs^{-1} entre los límites de electroactividad del platino, en una solución de ácido sulfúrico. Se realizaron 30 ciclos de este programa y luego se comprobó que el voltamperograma típico para el electrodo de platino se mantuviera constante. Este programa tiene el objeto de remover cualquier especie adsorbida en la superficie del electrodo.

A2.4 Celda de trabajo

La celda utilizada (figura A1.2) es de tres electrodos con chaqueta de agua. Esta celda es “No isotérmica con transferencia” respecto a la disposición del electrodo de referencia. La clasificación de “con transferencia” quiere decir que el electrodo de referencia está en un compartimiento separado del electrodo de trabajo. La clasificación de No isotérmica se refiere a que el electrodo de referencia se mantiene constante mientras la temperatura de la celda se cambia a cada valor investigado. Para asegurar que la temperatura en el interior de la

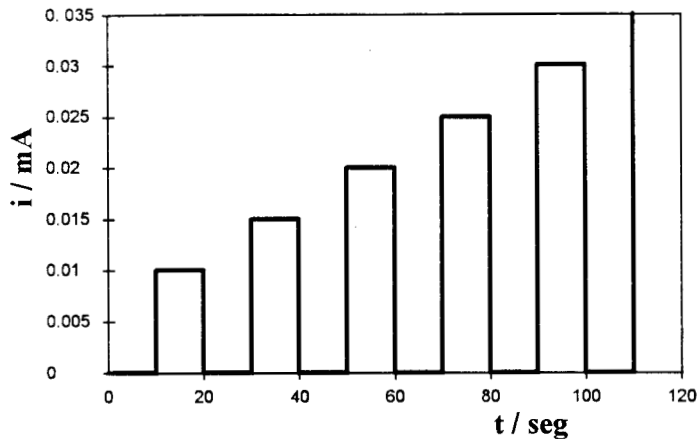


Figura 5.1 Forma del programa de corriente utilizado en los experimentos de cronopotenciometría.

A2.5.2 Experimentos de Impedancia Electroquímica

Estos experimentos se realizaron en el potencial de equilibrio, con una amplitud de 2 mV. El intervalo de barrido de frecuencias se indica en el texto para cada experimento en particular. Es importante notar que todos los experimentos se iniciaron por la frecuencia mas alta. Siempre se realizó un barrido cíclico a altas velocidades antes de cada experimento.

celda no provocara variaciones en el compartimento del electrodo de referencia, el capilar de Luggin utilizado tiene una gran longitud.

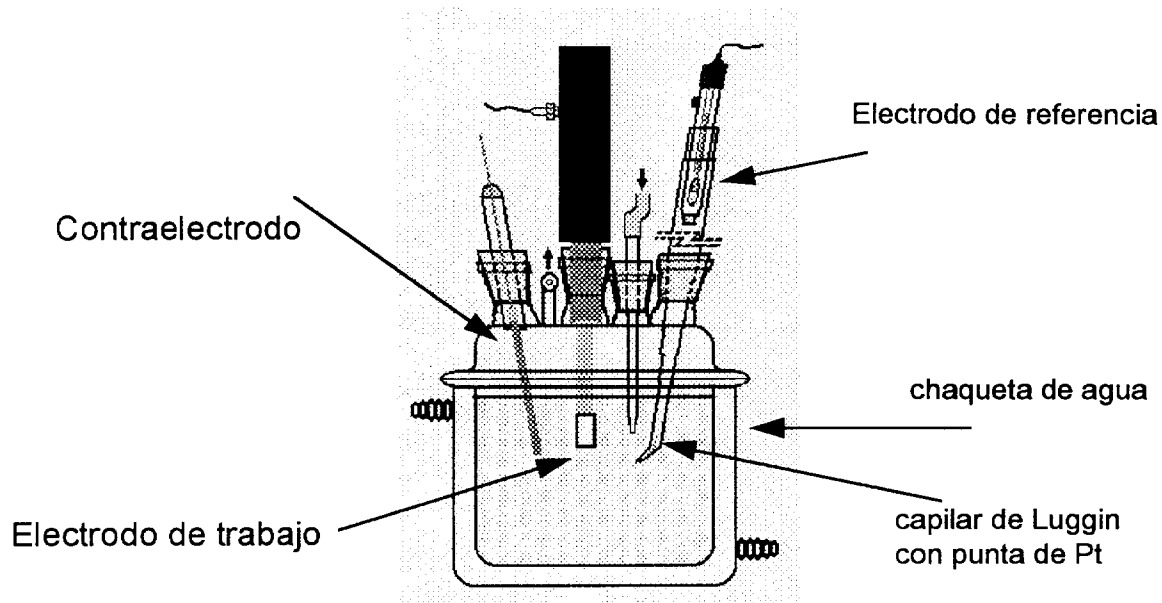


Figura A1.2 Celda electroquímica utilizada, mostrando la posición de los electrodos.

A2.5 Desarrollo experimental

Los experimentos de EDR, se realizaron a una velocidad de barrido de 5 mV/s para asegurar el estado estacionario, en los siguientes límites de potencial: para el electrodo de platino de -0.550V a 0.600V; para el Oro, de -0.700V a 0.600V y para el electrodo de carbón vítreo de -0.900V a 0.900V.

En los experimentos de cronoamperometría y cronopotenciometría, se aplicaron pulsos de potencial o corriente en su caso, intercalando entre dos pulsos uno inverso de valor cero en corriente o potencial. En la figura 5.1 se muestra la forma del programa de corriente utilizado en la cronopotenciometría.

Anexo 3

Evaluación de constantes de formación a fuerza ionica elevada

Puesto que la fuerza iónica del sistema utilizado varía en un amplio intervalo, desde $I = 1$ M en ausencia de sulfato hasta $I = 5.8$ M en la solución con más alta concentración de sulfato, se hace necesario el uso de los modelos desarrollados por K.S. Pitzer para el cálculo de las constantes apropiadas de la siguiente manera:

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{FeSO}_4^+][\text{HSO}_4^-]} \frac{\gamma_{\text{Fe}(\text{SO}_4)_2} \gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{FeSO}_4^+} \gamma_{\text{HSO}_4^-}}$$

$$\ln \gamma_M = z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + |z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca}$$

$$\ln \gamma_X = z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca}$$

De estas ecuaciones únicamente realizó el cálculo del primer termino virial, esto es de los valores de BMX que son los correspondientes a las interacciones ion-ion puesto que no se dispone de los datos experimentales para nuestras soluciones particulares correspondientes a los factores $\beta^{(2)}$ ni C así como

tampoco los factores propios de la mezcla de sales. Debe tenerse muy en cuenta puesto que los valores obtenidos aquí únicamente pueden servirnos para evaluar la tendencia cualitativa de la fuerza iónica de la solución y no como resultados cuantitativos.

En las ecuaciones arriba citadas:

$$F = f^{\gamma} + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \sum_c \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} \dots$$

$$f^{\gamma} = A\phi [I^{1/2} / (1 + bI^{1/2}) + (2/b) \ln(1 + bI^{1/2})]$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} g(\alpha_2 I^{1/2})$$

$$B'_{MX} = [\beta_{MX}^{(1)} g'(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} g'(\alpha_2 I^{1/2})] / I$$

$$g(x) = 2[1 - (1 + x)\exp(-x)]/x^2$$

$$g'(x) = -2[1 - (1 + x + x^2/2)\exp(-x)]/x^2$$

Estas ecuaciones se dejaron en función de la concentración de sulfato. La fuerza iónica es la usual:

$$I = \frac{1}{2} \sum m z^2$$

en función de la concentración de sulfato para nuestras condiciones experimentales trabajadas se obtiene

$$I = 1.012 + 3[SO_4']$$

Los valores utilizados para los parámetros $\beta^{(0)}$ y $\beta^{(1)}$ se encuentran tabuladas en la tabla 3. Puesto que por el momento no contamos con los valores

experimentales de estos parámetros para nuestras particulares condiciones experimentales, se tomaron como primera aproximación los valores correspondientes a sales de similar estructura. En la tabla se muestran así mismo los valores y las sales correspondientes que se han tomado como mas parecidas a la estructura de la sal que se busca.

		$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$
HNO ₃		0.1168	0.3546
H(HSO ₄)		0.2103	0.4711
NaHSO ₄		0.0454	0.398
FeNO ₃	Y(NO ₃) ₃	0.61	5.133
FeSO ₄ Fe(SO ₄) ₂	Ga(ClO ₄) ₃	0.8254	6.5293
FeSO ₄ HSO ₄	Fe(HSO ₄) ₂	0.4273	3.48
FeSO ₄ NO ₃	//	//	//
FeH(SO ₄) ₂	//	//	//
FeNa(SO ₄) ₂	//	//	//

Tabla 4 Valores de los parámetros $b(0)$ y $b(1)$ utilizados en los cálculos

A partir de los cálculos efectuados con las ecuaciones mostradas se obtuvo la gráfica del comportamiento de la constante de formación para el complejo $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ con la concentración de sulfato, en la cual se observa que la variación de esta constante coincide con el comportamiento obtenido para el coeficiente de difusión del Fe(III) puesto que a partir de $p\text{SO}_4 < 1$ la constante de formación de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ aumenta considerablemente por lo que cada vez hay una mayor concentración de esta especie en la solución. Este resultado confirma que la disminución en el coeficiente de difusión es debido a la presencia del $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$.

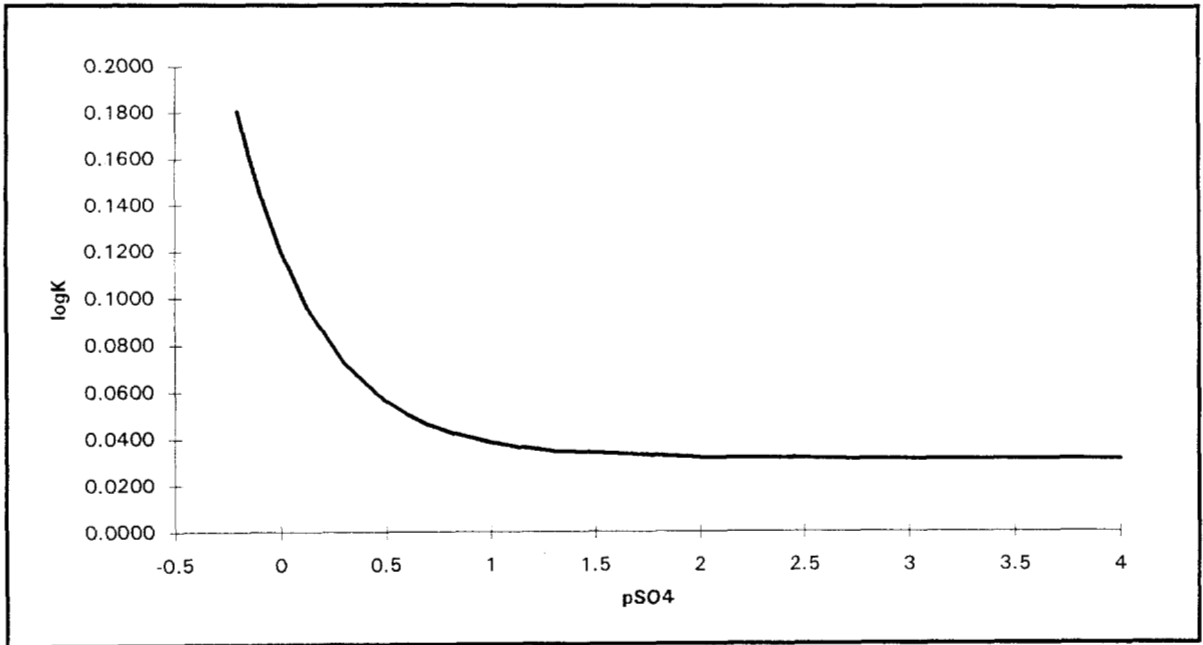


Fig A3.1 Dependencia de la constante de formación de $Fe(SO_4)_2^-$ con el pSO_4 de la solución

Referencias

Capítulo 1

- (1) A.C. Makrides, *J.Electrochem.Soc.*, **111** (1964) 400
- (2) J.O'M Bockris, R.J. Mannan y A. Damjanovic, *J.Chem.Phys.*, **48** (1963) 1898
- (3) D.H. Angell y T. Dickinson, *J.Electroanal.Chem.*, **35** (1972) 55
- (4) A.C. Makrides, *J.Electrochem.Soc.*, **111** (1964) 392
- (5) F. Anson, *Anal. Chem.*, **33** (1961) 935
- (6) S. Galizzioli y S. Trasatti, *J.Electroanal. Chem.*, **44** (1973) 367
- (7) Z.Samec, J.Weber, *J. Electroanal.Chem.*, **77** (1977) 163
- (8) R.L.S. Willix, *Trans.Farad.Soc.*, **59** (1963) 1315

Capítulo 2

- (1) A. Rojas-Hernández, *Tesis Doctoral*, UAM-I, 1995
- (2) I.González y A. Rojas-Hernández, *Contactos*, **3,3** (1989) 39
- (3) I.González y A. Rojas-Hernández, *Contactos*, **4** (1989) 18
- (4) L. Galicia. *Tesis Doctoral*, UAM-I 1989
- (5) G. Trejo, A.Rojas y T. Ramirez, *Diagramas de zonas de predominio aplicados al análisis químico.*, UAM-I, México, 1993
- (6) A. Rojas and I. González, *Anal. Chim. Acta*, **187** (1986) 279
- (7) A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez, J.G. Ibañez and I. González, *Anal.Chim.Acta*, **246** (1991) 4351
- (8) A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez, I. González y J. G. Ibanez., *J.Chem.Educ.* **72** (1995) 1099

- (9) L. Degrève, C. Quintale. Jr., *J. Electroanal. Chem.* **409** (1996) 25
- (10) L.S. Willix, *Trans. Farad. Soc.*, **59** (1963) 1315
- (11) Z. Nagy, L.A. Curtis, N.C. Hung, D.J. Zurawski e R.M. Yonco., *J. Electroanal. Chem.* **325** (1992) 313
- (12) L. Galicia, I. González e Y. Meas., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **44**. (1991) 109
- (13) D.C. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo.*, 1992. Grupo Editorial Iberoamérica. México. pag. 259
- (14) A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez, J.G. Ibañez e I. González. *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 365
- (15) C.F. Wells y M.A. Salam, *Nature*, **204** (1964) 751
- (16) R.A. Whiteker y N. Davison, *J. Am. Chem. Soc.*, **75** (1953) 3081
- (17) A.J. Bard y L. Faulknes, *Electrochemical methods*, John Wiley, 1980 p218
- (18) F.C. Anson., *Anal. Chem.*, **33** (1961) 939
- (19) D.H. Angell y T. Dickinson, *J. Electroanal. Chem.*, **35** (1972) 55
- (20) A.F. Gil, L. Salgado, L. Galicia e I. González., *Talanta* **42** (1995) 407
- (21) L.M. Torres, A.F. Gil, L. Galicia e I. González., *J. Chem. Educ.*, **73** (1996) 808

Capítulo 3

- (1) E.L. Cussler, *Difusion*, 1984, Cambridge University press, U.S.A.
- (2) D.H. Angell y T. Dickinson, *J. Electroanal. Chem.* **35** (1972) 55
- (3) B. Morrison, K. Striebel, P.N. Ross Jr. y P.C. Andriacos, *J. Electroanal. Chem.*, **215** (1986) 151
- (4) R.N. Adams. *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, New York. 1969
- (5) M-D. Benari and G.T. Hefter. *Electrochim Acta*, **36** (1991) 471
- (6) D. Jahn y W. Vielstich, *J. Electrochem. Soc.* **109** (1962) 849

- (7) J.S. Gordon y D.C. Johnson., *J.Electroanal.Chem.* **365** (1994) 267
- (8) Calculado de F.H. Rhodes y C.B. Barbour, *Ind.Eng.Chem.* **15** (1923) 850
- (9) A.F. Gil, L. Galicia e I. González., *J.Electroanal.Chem.*, **417** (1996) 129

Capítulo 4

- (1)
- (2) A.J. Bard y L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods.* John Wiley, 1980
- (3) P.A. Allen y A. Hickling, *Trans. Faraday Soc.*, 53 (1957) 1626
- (4) T.Iwasita. W. Schmickler, J. Herrmann and U. Vogel, *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983) 2026
- (6) D.H.Angell y T.Dickinson, *J.Electroanal.Chem.*, **35** (1972) 55
- (7) N.S. Hush, *J.Chem.Phys.* 28 (1958)962; *Trans Faraday Soc.* 57 (1961) 557
en ref 10
- (8) A.R. Despic y J. O'M.Bockris, *J.Chem.Phys* 32 (1960) 389
- (9) W.Schmickler, *Ber.Bunsen-Ges.* **77** (1973) 991
- (10) B. Conway, *Modern Aspects of Eelectrochemistrty* No. 16 capitulo 2. Ed. B.E. Conway, R.E. White y J.O'M: Bockris. Plenum Press, New York 1985
- (11) M.J.Weaver. *Comprehensive Chemical Kinetics* Vol 27. cap. 1. De. por R.G. Compton. Elsevier, New York 1987
- (12) H.G. Bochmann y U. Vielstich., *Electrochim Acta*, **33** (1988) 803
- (13) Z. Galus y Ralph N. Adams, *J.Phys.Chem.*, **67** (1963) 866
- (14) Z.Nagy, L.A. Curtiss, N.C. Hung, D.J. Zurawski y R.M. Yonco., *J. Electroanal. Chem.* **325** (1992) 313
- (15) A.C. Makrides, *J. Electrochem.Soc.* **111** (1964) 400
- (16) S.Schudiner y M. Rosen, *J.Electrochem. Soc.*, **118** (1971) 1138
- (17) J.Weber, D.Samec y V.Marecek, *J.Electroanal.Chem.* **89** (1978) 271

- (18) J. O'M Bockris, R.J. Mannan y A. Damjanovic., *J.Chem.Phys.* **48** (1963) 1848
- (19) F.C.Anson, *Anal.Chem.* 33 (1961) 939
- (20) H.Gerischer, *Z.Elektrochem.*, **54** (1950) 362
- (21) J.E.B.Randles y K.W. Somerton, *Trans.Faraday.Soc.* **48** (1952) 937
- (22) A.M. Funtikov, U. Stimming y R. Vogel, *J.Electroanal.Chem.*, **428** (1997) 147
- (23) F.C. Nart y T. Iwasita, *J.Electroanal.Chem.*, 308 (1991) 277
- (24) F.C. Nart y T. Iwasita, *J.Electroanal.Chem.*, **322** (1992) 289
- (25) D. Galizzioli y S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* **44** (1973) 367

Capítulo 5

- (1) F.P.Bowden, *Proc. R. Soc, (London) Ser. A.* **126** (1929) 107 en Ref 3
- (2) D.Galizzioli y S.Trasatti, *J.Electroanal.Chem.* **44** (1973) 367
- (3) D. B. Šepa, *Energies of Activation of Electrode Reactions: A Revisted Problem*, en Modern Aspects of Electrochemistry Vol 29. Conway, R.E.White, J.O'M. Bockris Eds. Plenum Press, New York 199
- (4) J.O'M. Bockris, R.J.Mannan y A.Damjanovic, *J.Chem.Phys.* **48** (1963) 1898
- (5) D. Galizzioli y S. Trasatti, *J. Electroanal.Chem.* **44**(1973) 367
- (6) J.E.B. Randles y K. W. Somerton, *Trans.Faraday.Soc.* **48** (1952) 937
- (7) J.O'M Bockris y S.U.M.Khan., *Surface Electrochemistry* Plenum Press. (1993) New York. p 242
- (8) B.E.Conway., *The Temperature and Potential Dependence of Electrochemical Reaction Rates, and the Real Form of the Tafel Equation.* en Modern Aspects of Electrochemistry. Vol 16. B.E. Conway, R.E.White, J.O'M. Bockris Eds. Plenum Press, New York 1985
- (9) L.B.Kriksunov., *Electrochim. Acta.*, **40** (1995) 2553
- (10) J.O'M. Bockris y R. Parsons, *Trans Faraday Soc.* 45 (1949) 916; 47 (1951) 914 en ref. 12

- (11) A. Damjanovic, *J.Electroanal.Chem.*, **355** (1993) 57
- (12) D.B. Šepa, Energies of Activation of Electrode Reactions: A revisited Problem en *Modern Aspects of Electrochemistry*. Vol 29. O'M.Bockris et al. eds
- (13) P.A. Allen y A. Hickling, *Trans. Faraday Soc.*, 53 (1957) 1626
- (14) J.O'M.Bockris.R.J.Mannan and A.Damjanovic. *J.Chem.Phys.*, **48** (1968) 1898

Capítulo 6

- (1) Ver p.ej. Second International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy. Digby D. Macdonald editor. *Electrochim. Acta*, **38** (1993)
- (2) J.E.B. Randles y K.W. Somerton, *Trans. Faraday Soc.* **48** (1952)937
- (3) P. Kurzweil, J. Ober y W. Wabner, *Electrochim. Acta.* **34** (1989) 1179
- (4) M. Sluyters-Rehbach y J.H. Sluyters, *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 4, cap. 1 Editor A.J.Bard Marcel Dekker, New York, 1970
- (5) C. Gabrielli, *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*. Centre National de la Recherche Scientifique., 1984
- (6) J.O'M.Bockris y A.K.N. Reddy, *Modern Aspects of Electrochemistry 2*, Cap7, p754. Plenum Press, New York (1977)
- (7) C. Gabrielli, *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*. 1984
- (8) E. Gileadi, *Electrode Kinetics*, VCH, New York, 1993 p. 194
- (9) E. Gileadi, *Electrode Kinetics*, VCH, New York, 1993
- (10) M.J. Weaver, *Redox Reactions at Metal-Solution Interfaces*, en *Comprehensive Chemical Kinetics*. R.G. Compton, Editor. Vol 27. Elsevier, New York, 1987
- (11) D. Galizzioli y S. Trasatti, *J.Electroanal.Chem.*, **44**(1973) 367

Anexo 1

- (1) E.Högfeltd Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part A., Inorganic Ligands. IUPAC Chemical Data Series, No. 21 Pergamon Press. New York
- (2) R.M. Smith and A.E. Martell, Critical Stability Constants. Vol 4. Plenum Press, New York. 1979

Símbolos y abreviaturas

Símbolo	Significado	Dimensionales
α	Coeficiente de transferencia de carga	adimensional
α_H	componente entálpica de α	adimensional
α_S	componente entrópica de α	adimensional
β	Coeficiente de simetría	adimensional
ω	Frecuencia angular	s^{-1}
ν	Viscosidad cinemática	cm^2s^{-1}
η	Sobrepotencial	V
δ	grosor de la capa de difusión de Nerst	cm
μ	viscosidad del medio	
ϵ	constante dieléctrica	
ϑ	ángulo de fase	grados
ΔE_p	Diferencia de potenciales de pico	V
ΔH^\ddagger	Energía de Activación	$Jmol^{-1}$
$ Z $	Módulo de la impedancia	Ω
A	área superficial	cm^2
C	Capacitancia	F
C_d	Capacitancia de la doble capa	F
c_o	Concentración en el seno de la solución	$molcm^{-3}$
CV	electrodo de carbón vítreo	

D	Coeficiente de difusión	cm^2s^{-1}
d_H	grosor de la doble capa	Å
E	Potencial	V
E°	Potencial formal	V
E_{pa}	potencial de pico anódico	V
E_{pc}	potencial de pico catódico	V
ESM	Electrodo de referencia de sulfato mercuroso	
f	frecuencia	Hz
i	Corriente	A
i_o	Corriente de intercambio	A
j	Densidad de corriente	Acm^{-2}
j_{oo}	Densidad de corriente de intercambio estándar	Acm^{-2}
k_o	Constante heterogénea de transferencia de carga	
R	constante de los gases	
R	Resistencia	Ω
R_s	Resistencia de la solución	Ω
R_{TC}	Resistencia de transferencia de carga	Ω
T	Temperatura	$^{\circ}\text{K}$
Z'	Componente real de la impedancia	Ω
Z''	Componente imaginaria de la impedancia	Ω

Unidades

Símbolo	Nombre
Ω	Ohm
A	Ampere
J	Joule
Hz	Hertz
V	Volt
Å	Angstroms
F	Faraday