

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Determinación de los parámetros cinéticos en el
proceso de electrocristalización de la plata sobre
carbón vítreo, a partir de disoluciones amoniacaes**

Tesis que presenta el
Q. Manuel Eduardo Palomar Pardavé
para obtener el grado de

Maestro en Química Abril de 1995

Manuel Eduardo Palomar Pardavé

[Firma]

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

Esta tesis se realizó, bajo la dirección del **Doctor Ignacio González Martínez**, en el área de electroquímica, del departamento de química de la D.C.B.I. de la UAM-I

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACyT** de México, la beca otorgada durante el desarrollo de mis estudios de maestría.

AGRADECIMIENTOS

*A **Carlos y Elena** por su amistad y porque pronto me den la felicidad de pasarla bien juntos.*

A todos y cada uno de los miembros de la degeneración (en el sentido cuántico de misma energía) de la maestría en química de la UAM-I.:

***Rodolfo, Juan Carlos, Joel, Ruth y Jaime** por todos los momentos que pasamos juntos, a lo largo de dos años de esfuerzo.*

A todos los compañeros del área de electroquímica:

Carlos, Teresita, Carmen, Julio, Margarita, Laurita, Leo, Adrián, Hugo, Jaime, Luzma, Julián, Gabriel, Jesús, Lety, Ulises, Guillermo, Israel, Isabel, Gilberto, Hilario, René y Enrique, a los que me faltaron.

*A mis hermanos **Andrés, Marco, Araceli y Edgar.***

*A los **99** maestro en química anteriores que me permitieron ser el número **100**, situación que aunque aleatoria no deja de ser un honor.*

*Por último a todos los amigos de mi infancia a quienes recuerdo con mucho cariño, especialmente a **Paco y Martín.***

Mi mas cordial agradecimiento a :

Dios por darme vida, salud y todo aquello que hace posible que pueda dedicarme a esta actividad con agrado.

*A mi esposa **Tere** por todo su amor y comprensión, por darme más pero mucho más de lo que yo puedo merecer.*

*A mi hijo **Carlos Federico** porque su existencia y cariño es la energía que da a mi vida razón de ser y me da aliento en los momentos de flaqueza.*

*A mis padres **María Teresa Pardavé Robles** y **Carlos Berea Peralta** por su cariño y apoyo incondicional.*

*A **la cuñis (la güeris)** porque la estimo mucho y porque si.*

*A **Nachiux** por su amistad que no conoce límites y por su capacidad de dar cariño.*

*A **Alberto Rojas Hernández** por permitirme ser su alumno, amigo y compadre, porque es un ejemplo de dedicación y profesionalismo en todos los aspectos de la vida.*

*A **Alberto, Rebeca Dania y Suemi** por ser una familia muy bonita*

*A **Julia Mirón Hernández (Julius)** por su valiosísima colaboración y por que la estimo como si fuera mi hija.*

*A **Ady (adipato)** por todos los momento felices que hemos pasado y que espero seguiremos pasando.*

También mi sincero agradecimiento a la M en Q. María Teresa Ramírez Silva y al M en C Alberto Rojas Hernández por su interés hacia este trabajo y por valiosas discusiones al respecto que me ayudaron a comprender mejor el proceso de electrocristalización.

Así mismo agradezco profunda y cordialmente al Dr. Ignacio González Martínez por creer en mi, por permitirme ser su alumno y por la dirección de este trabajo de tesis. La libertad que da a sus discípulos para que desarrollen sus propias capacidades es algo muy importante que se debe valorar, me siento muy orgulloso y honrado de ser su alumno, gracias.

Agradezco ampliamente a los miembros del jurado Dra Mercedes Teresita Oropeza Guzmán, Dra. María Guadalupe Gómez Villegas y al Dr. Ignacio Ganzález Martínez por sus comentarios y sugerencias hechas a este trabajo de tesis.

Deseo expresar mi gratitud a:

Dr. Jorge Mostany por facilitar al área de electroquímica el programa EQ001 y por su interés en este trabajo.

Dr. Benjamín Scharifker por las fructíferas pláticas que tuvimos respecto a esta tesis y porque es un verdadero honor el conocerle y el poder cooperar con él.

Q. Rodolfo Alvarez Bustamante por ayudarme a adaptar el programa EQ001 a mi sistema.

INDICE

INDICE

Resumen	(i)
Introducción	(1)
Capítulo 1	
Aspectos generales sobre el proceso de formación electroquímica de una nueva fase.	(3)
1.1 Aspectos generales.	(3)
1.2 Electrocrystalización.	(4)
1.2.1 Etapas del proceso de electrocrystalización.	(5)
1.2.2 Aspectos morfológicos de la electrocrystalización.	(6)
1.2.3 Teorías Clásica y Atomística de la nucleación electrolítica heterogénea.	(9)
1.2.3.1 Clásica.	(10)
1.2.3.2 Atomística.	(11)
1.3 Desarrollo de modelos teóricos de electrocrystalización	(13)
1.3.1 Nucleación bidimensional como etapa limitante.	(13)
1.3.2 Nucleación hemiesférica.	(22)
1.3.3 La difusión como etapa limitante.	(25)
1.3.4 Efectos del traslape de los campos de difusión.	(29)
1.4 Cálculo de A y No por separado, a partir de un transitorio potencioestático.	(33)
Capítulo 2	
Estudio de la electronucleación de la plata en el sistema Ag(I)-NO ₃ -H ₂ O.	(40)
2.1 Introducción.	(40)
2.2 Análisis termodinámico de la disolución.	(40)
2.3 Voltamperometría de barrido triangular.	(41)
2.4 Técnica potencioestática.	(44)
2.4.1 Evaluación del coeficiente de difusión del ión Ag(H ₂ O) _n ⁺	(46)
2.4.1.1 Técnica de difusión no estacionaria.	(46)
2.4.1.2 Técnica de difusión estacionaria.	(47)
2.4.2 Análisis del proceso de nucleación.	(50)
2.4.2.1 Análisis de las partes crecientes de los transitorios.	(50)
2.4.2.2 Análisis considerando el traslape de los campos de difusión.	(54)
2.4.2.3 Análisis de los máximos de corriente tomando en cuenta las zonas de exclusión	(57)
2.5 Comparación entre algunos datos obtenidos mediante la serie de análisis anteriores	(63)

2.6 Conclusiones capítulo 2.	(66)
------------------------------	------

Capítulo 3

Estudio potencioestático de la electrocristalización de la plata sobre carbón vítreo en el sistema $\text{Ag(I)-NH}_3\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$. (influencia de la concentración de la especie electrodepositante)	(68)
3.1 Introducción.	(68)
3.2 Análisis termodinámico.	(68)
3.3 Estudio voltamperométrico.	(69)
3.4 Estimación del coeficiente de difusión del complejo $\text{Ag(NH}_3)_2^+$	(71)
3.4.1 Mediante la ecuación de Cottrell.	(71)
3.4.2 Mediante disco rotatorio.	(72)
3.5 Técnica potencioestática.	(76)
3.5.1. Criterios de clasificación del tipo de nucleación	(79)
3.5.1.1 Parámetro adimensional.	(79)
3.5.1.2 Curvas teóricas adimensionales.	(80)
3.5.2 Análisis de los transitorios mediante las ecuaciones propias de la nucleación progresiva.	(83)
3.5.3. Análisis de los transitorios mediante el programa EQ001.	(91)
3.6 Comparación entre los parámetros cinéticos, calculados para las diferentes concentraciones.	(95)
3.7 Cálculo del tamaño del nucleó crítico.	(99)
3.8 Comparación entre transitorios experimentales y teóricos.	(100)
3.9 Conclusiones del capítulo 3.	(100)

Capítulo 4

Estudio potencioestático de la nucleación de la plata sobre carbón vítreo a partir de disoluciones 2.2mM de $\text{Ag(NH}_3)_2^+$ (efectos del electrolito soporte)	(103)
4.1 Introducción.	(103)
4.2 Análisis termodinámico.	(103)
4.3 Estudio voltamperométrico preliminar.	(104)
4.4 Determinación del coeficiente de difusión del diamínplata(I) en presencia de cloruro de sodio.	(106)
4.4.1 Mediante la ecuación de Cottrell.	(106)
4.4.2. Estimación del coeficiente de difusión mediante disco rotatorio para el sistema con 1 M en NaCl.	(108)
4.4.2.1 Mediante voltamperometría lineal de disco rotatorio.	(108)
4.4.2.2 Mediante Cronoamperometría de disco rotatorio	(109)
4.5 Técnica Potencioestática.	(113)
4.5.1 Determinación del tipo de nucleación.	(114)
4.5.1.1. Parámetro adimensional.	(114)
4.5.1.2. Curvas adimensionales.	(115)

4.5.2	Análisis de los transitorios mediante los máximos de corriente de acuerdo a la nucleación progresiva.	(116)
4.5.3.	Análisis de los transitorios por medio del programa EQ001.	(116)
4.6.	Comparación entre los parámetros cinéticos calculados a partir de las disoluciones 1M en NaCl y la 1M en KNO ₃ (Datos calculados a partir del programa EQ001).	(119)
4.7	Conclusiones del capítulo 4.	(123)
Capítulo 5		
	Influencia de la esfera de coordinación que presenta el ión plata, sobre los parámetros cinéticos de su electrocristalización, sobre carbón vítreo.	(124)
5.1	Introducción.	(124)
5.1.1	La naturaleza de las especie en solución.	(125)
5.2	Análisis termodinámico de las disoluciones.	(127)
5.3	Estudio voltamperométrico.	(127)
5.4	Determinación del coeficiente de difusión del complejo AgCl ₄ ³⁻	(129)
5.4.1	Mediante la ecuación de Cottrell.	(129)
5.4.2	Mediante disco rotatorio.	(130)
5.5	Estudio potencioestático en la disolución con pCl=-0.7	(132)
5.5.1	Determinación del tipo de nucleación.	(134)
5.5.1.1	Parámetro adimensional.	(134)
5.5.1.2	Curvas adimensionales.	(135)
5.5.2	Análisis de los máximos clasificando la nucleación.	(135)
5.5.3	Análisis de los máximos mediante el programa EQ001.	(139)
5.5.4	Comparación entre los parámetros cinéticos.	(141)
5.6	Conclusiones capítulo 5.	(146)
Conclusiones Generales		(147)
Referencias		(148)
Anexo 1.Listado del programa EQ001.		(1A)
Anexo 2 Detalles experimentales		(1B)

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio de las primeras etapas del proceso de nucleación electrolítica de la plata sobre carbón vítreo a partir de disoluciones acuosas de nitrato de plata, a las que se les impone diferentes condiciones de amortiguamiento. Esto último con la finalidad de determinar cual es la influencia de la esfera de coordinación que presenta el ión plata, previo a su descarga (**capítulo 5**), sobre los parámetros cinéticos del proceso de electrocristalización y sobre el tipo de nucleación que se presenta. De igual forma se analiza el efecto debido a la naturaleza del electrolito soporte (**capítulo 4**), cuando la esfera de coordinación del ión plata es constante y los efectos debidos a cambios en la concentración de la especie depositada (**capítulo 3**).

Para este estudio, se utilizaron, la técnica potencioestática (técnica principal en el estudio del proceso de nucleación) y la voltamperometria de barrido triangular (esta última, únicamente de forma general, principalmente para determinar los potenciales a imponer en la técnica potencioestática). Así mismo se realizó un estudio termodinámico previo, en las condiciones químicas de trabajo de cada disolución, con el fin de determinar la especie predominante del ión plata en cada sistema. (**capítulo 2**)

El análisis de los transitorios potencioestáticos obtenidos en cada disolución analizada; de acuerdo a los modelos pertinentes propuestos en la literatura (**Capítulo 1**), muestra que en todos los casos la etapa limitante del proceso de electrocristalización es la difusión de la especie electroactiva, de el seno de la disolución hasta la interfase sustrato/disolución y que los núcleos crecen en un inicio, en forma hemiesférica. Así mismo, se muestra que desde etapas muy tempranas, el traslape de los campos difusionales alrededor de cada núcleo creciente, así como las zonas de exclusión, desempeñan en efecto importante en

la respuesta transitoria del sistema y en la densidad numérica de saturación de núcleos.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se propone el concepto de **coeficiente de difusión aparente**, el cual tiene que ver con el coeficiente de difusión real de la especie depositante y con algunos parámetros propios de cada sistema. Parece ser que en el caso de sistemas complejos, los modelos propuestos en la literatura, son aplicables pero utilizando, en la determinación de los parámetros cinéticos coeficientes de difusión ligeramente mayores que el real de la especie electrodepositante. El empleo de este tipo de coeficientes de difusión aparente, permite generar transitorios teóricos que describen muy bien a los experimentales correspondientes. En un sistema de los aquí analizados, se probó la capacidad predictiva del modelo utilizado, al comparar la densidad numérica de núcleos formados, estimados mediante el análisis de los transitorios, utilizando un coeficiente de difusión aparente, con la densidad numérica calculada a través del análisis directo de la superficie del electrodo, obteniéndose una correlación excelente.

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Para el beneficio de minerales argentíferos, la técnica hidrometalúrgica más ampliamente utilizada es la lixiviación denominada cianuración, debido al alto rendimiento (capacidad de mantener concentraciones altas en disolución de plata) de extracción. Sin embargo presenta la gran desventaja de que sus residuos son altamente contaminantes, además de no ser muy efectiva en minerales con alto contenido de carbonatos [1].

Recientemente, se han realizado varios trabajos [2-7] con la finalidad de proponer lixivitaciones alternativas a la tradicional cianuración. Dentro de éstas, la lixiviación amoniacal [2-5] presenta las ventajas de ser mucho menos contaminante que la cianuración, tener buen rendimiento al utilizarla en minerales con alto contenido de carbonatos, ofrecer mejor rendimiento que otras técnicas propuestas [6,7] y opera en medio básico, lo que implica que podría ser utilizada a escala industrial con la misma infraestructura que la cianuración tradicional.

Una vez extraída la plata de su mineral, la recuperación se puede lograr por varios procedimientos, uno de los cuales es el electrodeposición sobre diferentes sustratos.

El electrodeposición de metales de transición sobre diferentes sustratos tiene aplicaciones muy diversas, como la obtención de recubrimientos para la protección o decoración, la recuperación de metales, formación de aleaciones con composiciones difíciles de obtener por otros medios, preparación de recubrimientos para proporcionar o mejorar propiedades físicas como la dureza, la conductividad eléctrica y/o térmica [8], preparación de catalizadores.

Actualmente uno de los metales más utilizados con estos fines es la plata, la cual tiene gran utilidad para la industria de la fotografía y es cada vez más utilizada por la industria eléctrica y de las computadoras, debido a su gran capacidad de conducir la electricidad [9].

La práctica de los procesos de electrodeposición ha sido ampliamente estudiada desde hace muchos años, habiendo alcanzado un desarrollo empírico considerable; sin embargo el conocimiento teórico es menos extenso, pues si bien se han aclarado las etapas electroquímicas del proceso, la interpretación de los fenómenos de cristalización que conducen al crecimiento y compactación del depósito presenta ciertas dificultades [10].; particularmente la influencia de la esfera de coordinación que presenta el ión metálico previo a su descarga sobre el sustrato, ha sido menos estudiada, así como la influencia del entorno iónico y la concentración de la especie electrodepositante.

En los experimentos electroquímicos las únicas variables que pueden ser medidas directamente son corriente, potencial y tiempo. Para el estudio de la electrocristalización la técnica electroquímica transitoria mas empleada es la cronoamperometría. En la literatura se pueden encontrar diferentes modelos que predicen cual es el comportamiento de la corriente como función del tiempo cuando se impone al electrodo de trabajo un potencial lo suficientemente catódico para promover un depósito, existiendo un modelo para cada etapa limitante del proceso global y de la geometría de los núcleos formados en sus etapas iniciales. La elección del modelo teórico a utilizar no es algo a priori sino que depende fundamentalmente de la comparación de los transitorios experimentales con los transitorios teóricos predichos por el modelo en cuestión.

Debido a todo lo anterior, en este trabajo se pretende estudiar la electrocristalización de la plata en un medio acuoso amoniacal, mediante la técnica potencioestática, considerando las últimas condiciones señalada. Es necesario señalar que este trabajo es parte de un proyecto mas general del área de electroquímica de la UAM-I cuyo objetivo principal es el predecir tipos de depósitos, basados en buena parte en las propiedades fisicoquímicas del baño electrolítico.

CAPÍTULO 1

ASPECTOS GENERALES SOBRE EL PROCESO DE FORMACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UNA NUEVA FASE

Capítulo 1

Aspectos generales sobre el proceso de formación electroquímica de una nueva fase.

1.1 Aspectos generales

Las reacciones electroquímicas involucran la transferencia de carga en la interfase conductor electrónico / conductor iónico. Esta interfase forma lo que se conoce como electrodo, aunque algunas veces se utiliza este término para hacer referencia a la parte de conducción electrónica únicamente. Estas reacciones son ejemplos de una clase general de reacciones conocidas como procesos heterogéneos. La cinética de este tipo de reacciones heterogéneas está normalmente determinada por una secuencia de etapas que involucran tanto, el transporte de masa a través de la fase conductora iónica (y algunas veces en el conductor electrónico) hacia la interfase, como a la transferencia de carga en la interfase [11].

Por ejemplo, si se considera la siguiente reacción electroquímica sencilla



Por lo menos cinco etapas separadas ocurren en la conversión de O en R

- 1) Transporte de O desde el seno del conductor iónico hasta la interfase.
- 2) Adsorción de O en la interfase.
- 3) Transferencia de carga en la interfase para formar R.
- 4) Desorción de R de la interfase.
- 5) Transporte de R desde la interfase hasta el seno del conductor iónico.

Los pasos 2 a 4 son comúnmente referidos como los procesos de activación, mientras que los pasos 1 y 5 son conocidos como procesos de transporte de masa. En la figura 1 se ilustran estos pasos en forma esquemática. Como estos procesos ocurren

en forma secuencial entonces la velocidad de la reacción global es igual a las velocidades de las etapas individuales (note que esto no implica iguales constantes de velocidad) mas aun , bajo condiciones de estado no estacionario o condiciones transitorias las velocidades de los procesos individuales son también dependientes del tiempo, el análisis de esta forma de dependencia temporal constituye la base de las técnicas electroquímicas transitorias.

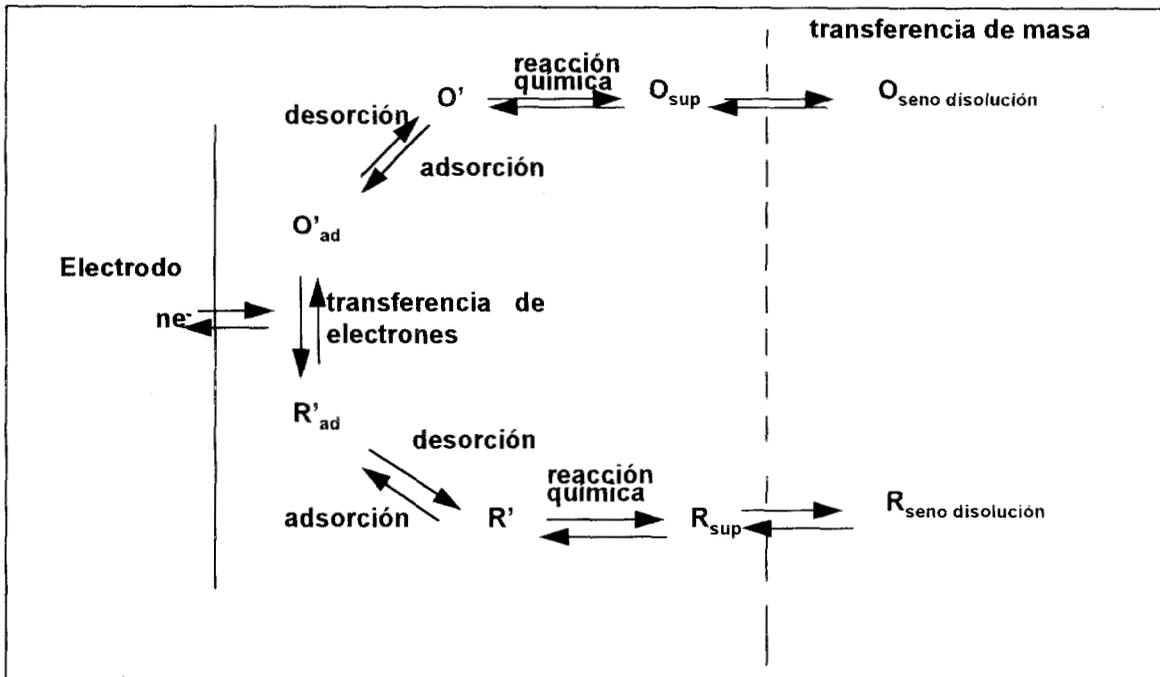


Figura 1. Ruta general para una reacción electroquímica

1.2 Electrocrystalización

Muchas reacciones electródicas importantes involucran la formación de una fase sólida, como lo es la reducción de iones en disolución en el caso del depósito de metales o por la oxidación del electrodo con la subsecuente reacción con los iones que se encuentran en la disolución, formando una capa anódica. De ahí que el término electrocrystalización es utilizado para describir procesos electródicos de esta clase.

En el estudio de la electrocristalización hay que tener en cuenta toda una serie de factores, tales como:

- * la naturaleza y textura superficial del sustrato metálico utilizado como electrodo de trabajo [12,13] (conductor electrónico), los cuales como es conocido , presentan irregularidades en las ordenaciones de sus capas de átomos llamadas dislocaciones cuya influencia en la textura del depósito es decisiva;

- * la importancia que resulta de la semejanza existente entre la naturaleza de los iones que van a constituir el depósito metálico y los átomos del sustrato;

- * la etapa limitante de el proceso global;

- * la geometría de los núcleos formados;

- * la dependencia de la posibilidad de que el electrodo se ionice u oxide anódicamente, formando una película superficial y por último;

- * el tratamiento electroquímico para la formación de esta nueva fase metálica en cada caso [14].

Atendiendo a estos factores principalmente , se han desarrollado modelos que dan la posibilidad de establecer la cinética de nucleación y el tipo de crecimiento producido [15,16] en el proceso de electrocristalización.

1.2.1 Etapas del proceso de electrocristalización

Para abordar el proceso de la electrocristalización en toda su amplitud, se ha de considerar que este proceso electródico implica una serie de etapas sucesivas (ver figura 2) , tales como : a) difusión de los iones en disolución, que están solvatados, hacia la interfase electrodo /disolución ; b) Reacción de electrodo (transferencia de carga) ; c) Pérdida parcial o total de la esfera de solvatación para constituirse en átomos adsorbidos (ad-átomos) ; d) Difusión superficial a lo largo del plano del electrodo que constituye la

interfase ; e) Formación de núcleos críticos de crecimiento sobre este plano debido a la agrupación de los ad-átomos, y por último ,f) Incorporación de los ad-átomos a la red del sustrato y desarrollo de las características morfológicas propias del sustrato.

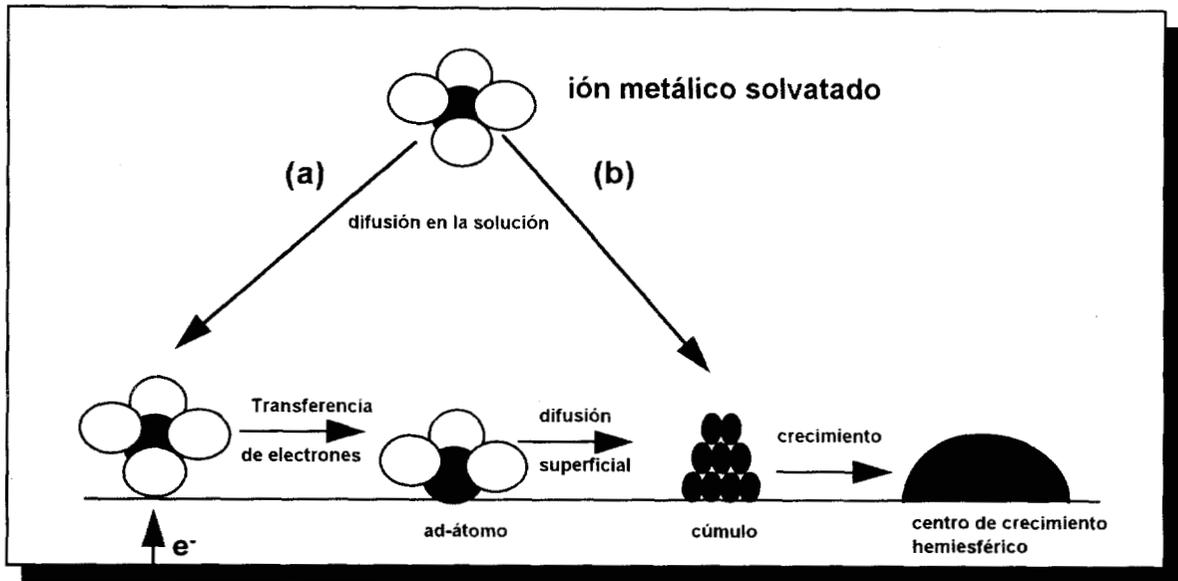


Figura 2. Algunas de las posibles etapas presentes en el mecanismo de electrocristalización de un metal sobre un sustrato de diferente naturaleza tal como carbono. (a) Incorporación via ad-átomos y (b) directa. [13]

Todas ellas intervienen en el estudio cinético. Si se aplica el concepto de la etapa determinante de la velocidad global del proceso, se pueden desarrollar diferentes modelos teóricos, considerando además diferentes tipos de geometrías para el núcleo en crecimiento.

1.2.2 Aspectos morfológicos de la electrocristalización.

Las superficies metálicas policristalinas presentan microscópicamente una serie de irregularidades que pueden apreciarse en la figura 3.

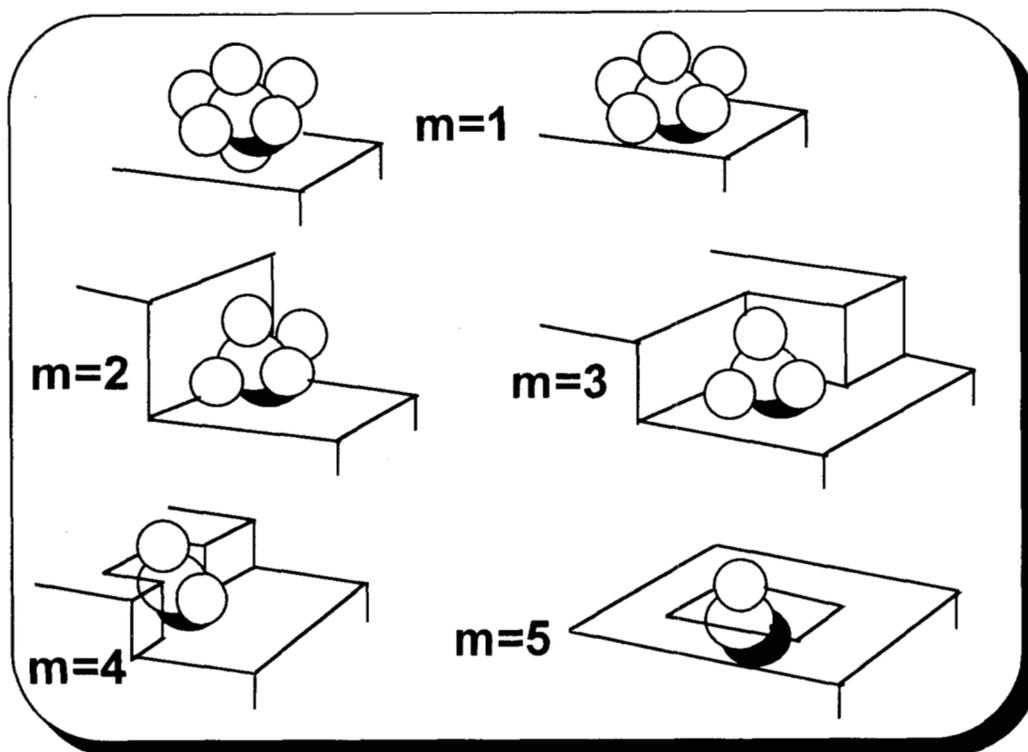


Figura 3. Iones solvatados situados en distintos lugares de la superficie del conductor electrónico antes de la deposición. También se muestran los valores (m) de coordinación cúbica según las irregularidades que los sólidos metálicos presentan en sus planos.[10]

Si se apoya el razonamiento, en el estudio del crecimiento de cristales a partir de la fase vapor sobre una superficie metálica [17], se debe partir de considerar que la situación más favorable energéticamente será la que presentan los átomos de la superficie metálica, es decir cuando están rodeados por el mayor número posible de otros átomos iguales (máximo número de coordinación cúbica m). Desde esta posición más estable, hasta alcanzar la opuesta que sería la del átomo adsorbido (ad-átomo) en el inicio de la nucleación (con un solo punto de contacto superficial, $m = 1$), el átomo o el ión ha pasado por una serie de colocaciones superficiales que energéticamente van desde un valor menor de la energía, con $m=5$, a otro mayor y por lo tanto menos favorable, con valor de $m=1$ (ver figura 3)

Es evidente que si el átomo tiene que alcanzar una posición más favorable energéticamente para constituir el depósito, tendrá que desprenderse de las moléculas que le solvatan en sucesivos pasos, partiendo desde la posición inicial en que esté

adsorbido hasta alcanzar una posición más estable (en algunos casos se puede dar el proceso de difusión superficial). Como se esquematiza en la figura 4, el átomo realizará movimientos (dependiendo de la ruta) hasta provocar la pérdida de la esfera de coordinación. En ese momento su carga será prácticamente nula y quedará incorporado a la red del sustrato.

En el proceso de electrocristalización, la primera etapa es la referida a la difusión de los iones hacia la superficie del electrodo. Si la situamos en un sistema electroquímico hemos de admitir que los iones se difunden a la interfase con una esfera de solvatación; y que, al producirse la etapa de transferencia electrónica en los planos constituyentes de la doble capa electroquímica, puede originarse un átomo que no sea completamente neutro, sino que se constituya en una especie con una cierta carga residual, quedando parcialmente coordinado.

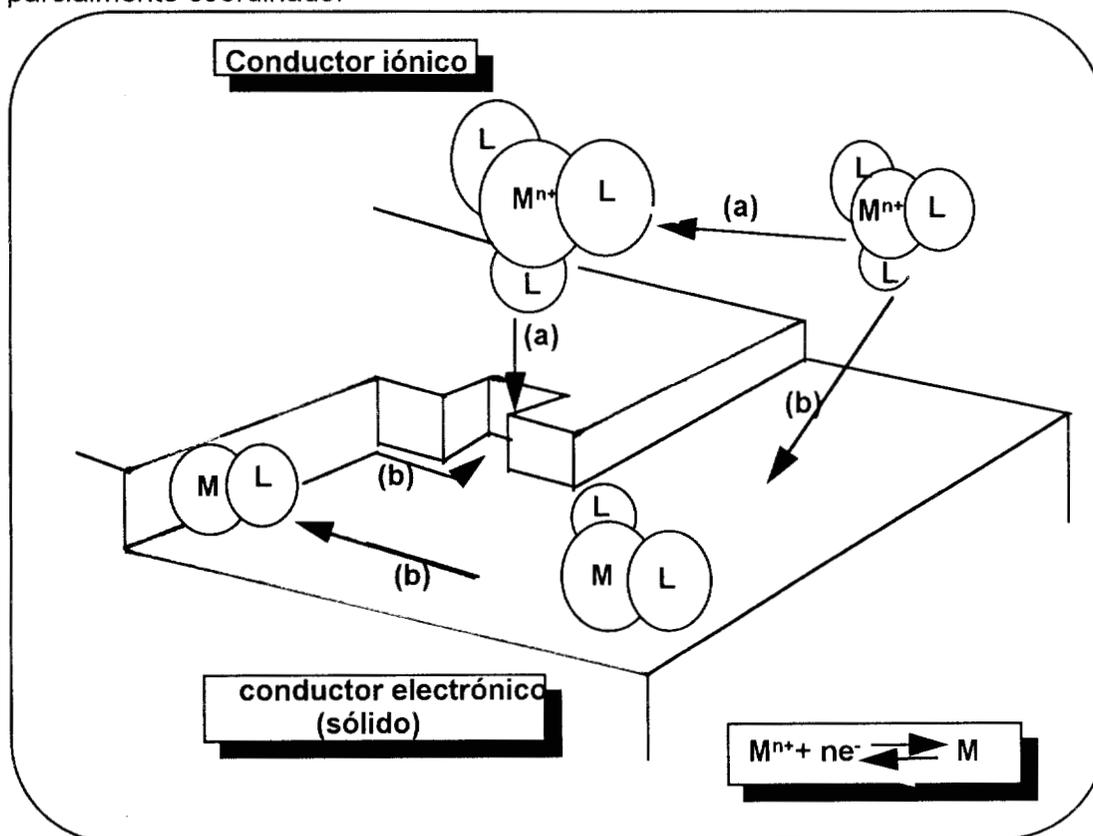


Figura 4. Representación esquemática de las etapas de la electrodeposición, donde se muestran los pasos sucesivos en la pérdida de moléculas de coordinación, hasta su incorporación. Ruta (a) descarga del ión en la posición de incorporación a la red. Ruta (b) descarga seguida de difusión superficial a la posición de incorporación. [10]

No son estas irregularidades superficiales a nivel atómico las únicas que pueden presentar los sustratos que constituyen el electrodo. Puede haber falta de orden espacial en la colocación atómica de sus planos, provocando elevaciones o depresiones que se transmiten en todo el volumen. Es lo que se conoce como dislocaciones. Su existencia proporciona las situaciones favorecedoras de la formación de los depósitos. Los depósitos crecerán siguiendo la discordancia existente en los planos del sustrato. Tal es el caso de las dislocaciones en tornillo que se presentan cuando las nuevas capas de átomos crecen siguiendo un escalón que da una revolución completa.

A una escala mayor pueden formarse las ordenaciones no uniformes denominadas dendritas [18]. Pueden ser de dos tipos, formadas por una punta firme que crece por un proceso de difusión esférica apoyada en círculos concéntricos, o bien, aquéllas en que la punta se ha abierto y crece de forma irregular.

1.2.3 Teorías Clásica y Atomística de la nucleación electrolítica heterogénea.

Las teorías clásica [19] y atomística [20-28] para la nucleación heterogénea se basan en el concepto de **supersaturación**, [que en el caso estudiado de una nucleación electrolítica, tiene que ver directamente con el sobrepotencial] y con el trabajo necesario para la formación de núcleos estables.

La diferencia fundamental entre estas teorías radica en que en la clásica se utilizan parámetros macroscópicos en su desarrollo (por ejemplo la tensión superficial); mientras que en la atomística se caracteriza al complejo crítico a través de la energía de interacción entre los elementos que lo constituyen. El complejo crítico es un núcleo para el cual la probabilidad de que se le una un átomo es menor que 1/2. Sin embargo la unión de un nuevo átomo convierte al núcleo crítico en estable. Para este núcleo estable, la probabilidad de que se le una un nuevo átomo es mayor de 1/2. Por esta característica la teoría atomística parece ser más adecuada para el estudio de la electronucleación,

sobre todo a altas sobresaturaciones. donde los núcleos críticos constan de unos cuantos átomos (ej 1-10 e inclusive 0 donde un sitio activo hace las veces de núcleo crítico) y es muy arriesgado, en este caso hablar de por ejemplo tensión superficial . A bajas sobresaturaciones las teorías coinciden

Los mecanismos detallados de la nucleación heterogénea admiten dos posibilidades: tanto la nucleación directa por la unión de monómeros desde el seno de la disolución al núcleo crítico (ver figura 4 ruta a); como su incorporación a través de intermediarios previamente adsorbidos (figura 4 ruta b) . Únicamente el primero de estos dos mecanismos mostrará una dependencia de la velocidad de nucleación del estado estacionario con la concentración [23]

1.2.3.1 Clásica

La expresión para la velocidad nucleación heterogénea A ,utilizando la teoría clásica es:

$$A = \Gamma D^* \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \quad (1a)$$

Donde Γ es el factor de Zeldovich [29] , D^* es el flujo del agregado subcrítico al núcleo crítico a lo largo de las coordenadas de tamaño del modelo cinético y ΔG^* es el trabajo reversible para la nucleación. Los otros términos tienen su significado usual .Únicamente el término preexponencial esta sujeto a dependencia de la concentración , a través de D^* .

Para el tipo de nucleación aquí estudiado se puede relacionar a D^* con la velocidad de reducción de iones metálicos sobre el agregado crítico de la manera:

$$D^* = K' C^{(1-\beta)} \exp\left(\frac{\beta n F \eta}{RT}\right) \quad (2a)$$

donde K' es una constante independiente de la concentración y del potencial, la cual contiene el área del agregado crítico así como su población, β . es el coeficiente de transferencia y η es el sobrepotencial.

y ΔG^* está dado por :

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} \right) \phi(\theta) \quad (3a)$$

donde γ es la tensión interfacial del núcleo con su fase madre, ΔG_v es la energía libre de Gibbs de formación de la nueva fase por unidad de volumen y $\phi(\theta)$ es una función del ángulo de contacto entre el núcleo y el sustrato

Sustituyendo las ecuaciones anteriores en 1a y desarrollando se tiene que una gráfica de el logaritmo de la velocidad de nucleación como función de $1/\eta^2$ deberá ser una línea recta con pendiente:

$$\frac{\partial \ln A}{\partial \left(\frac{1}{\eta^2} \right)} = \frac{-16\pi\gamma^3 M^2 \phi(\theta)}{3(\rho n F)^2 kT} \quad (4a)$$

Una discusión amplia de esta teoría así como su utilización en nucleación a partir de fase gaseosa se puede encontrar en la literatura [30]

1.2.3.2 Atomística

La expresión de la velocidad de nucleación heterogénea utilizando la teoría atomística es:

$$A = k^+ \exp \left[\frac{-W_k}{kT} \right] \exp \left[\frac{\beta n e_0 \eta}{kT} \right] \quad (1b)$$

donde β es el coeficiente de transferencia, n es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica, K^+ es el factor de frecuencia, e_0 es la carga eléctrica elemental y W_k es el trabajo para la formación del núcleo crítico que consiste de n_k átomos. Ha sido demostrado [31] que sin importar el modelo de nucleación y para el caso cuando la energía libre de Gibbs para la formación del núcleo es independiente del sobrepotencial, n_k , A , W_k y η están relacionados mediante:

$$n_k = \frac{kT}{ne_0} \frac{d \ln A}{d\eta} - \beta \quad (2b)$$

y

$$n_k = -\frac{1}{ne_0} \frac{dW_k}{d\eta} \quad (3b)$$

Integrando la ecuación 3b se tiene:

$$W_k(\eta) = W_k(\eta_1) - ne_0 \int_{\eta_1}^{\eta} n_k d\eta \quad (4b)$$

De lo anterior queda claro que a partir de la pendiente de la gráfica de la variación del logaritmo natural de la velocidad de nucleación A con el sobrepotenciales es posible, utilizando la ecuación 2b, estimar el número de átomos que forman el núcleo crítico en el intervalo de potencial correspondiente. Con esta información, ocupando la ecuación 4b, se puede estimar el trabajo de formación del núcleo, si se conoce el trabajo a algún sobrepotencial específico

Debido a las características del electrodeposito, esta teoría se aplica para el análisis de los parámetros cinéticos de nucleación en este trabajo.

1.3 Desarrollo de modelos teóricos de electrocristalización.

Depósito de una nueva fase sobre una superficie bajo condiciones de potencial controlado

1.3.1 Nucleación bidimensional como etapa limitante

Este proceso ocurre cuando la etapa limitante del proceso global de electrocristalización es la nucleación propiamente dicha (formación de los núcleos críticos de crecimiento) y que, en el caso más simple, ocurre por expansión periférica (ver figura 5). Se asume que después de imponer la perturbación en el potencial, los núcleos se forman como centros discretos y crecen lateralmente a través de la superficie. También se supone que la velocidad de crecimiento (número de moles de especie electrodepositada por unidad de tiempo para formar el núcleo) es proporcional al área A sobre la cual ocurre el depósito y que el área de crecimiento podría ser modificada por el traslape de núcleos adyacentes.

Las suposiciones anteriores y considerando la ley de Faraday permiten escribir a la corriente i para la formación de un núcleo como:

$$i = nFKA \quad (1)$$

Donde K es la constante de velocidad de crecimiento del núcleo ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), n es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica, F es la constante de Faraday y A es el área electroactiva (que crece conforme el tiempo transcurre).

Ahora, la corriente también es igual a la velocidad de cambio de la carga acumulada (nueva fase) con el tiempo sobre la superficie . Por lo tanto, la aplicación de la ley de Faraday conduce a :

$$\frac{i}{nF} = v = \frac{dn_m}{dt} \quad \text{ley de Faraday}$$

n_m en este caso es el número de moles de especie depositante y v es la velocidad de la reacción.

$$\frac{i}{nF} = v = \frac{dn_m}{dt} = \frac{d\left(\frac{m}{M}\right)}{dt} = \frac{1}{M} \frac{dm}{dt} = \frac{1}{M} \frac{d(V\rho)}{dt} = \frac{\rho}{M} \frac{dV}{dt}$$

Donde m , M , V , y ρ son la masa, la masa atómica, el volumen y la densidad, respectivamente de la nueva fase. Despejando la corriente se tiene:

$$i = nF \frac{\rho}{M} \left(\frac{dV(t)}{dt} \right) \quad (2)$$

La derivada temporal del volumen puede ser expandida usando la regla de la cadena con respecto al radio r :

$$V = V(r(t))$$

$$\left(\frac{dV}{dt} \right) = \left(\frac{dV}{dr} \right) \left(\frac{dr}{dt} \right) \quad (3)$$

Igualando las ecuaciones 1 y 2 y sustituyendo la ecuación 3 se tiene:

$$\left(\frac{dr}{dt} \right) = \frac{KAM}{\rho \left(\frac{dV}{dr} \right)} \quad \text{Caso general} \quad (4)$$

La ecuación 4 por sustitución de A y V (para el modelo particular bajo consideración, (ver figura 5) proporciona la variación temporal del radio del núcleo .

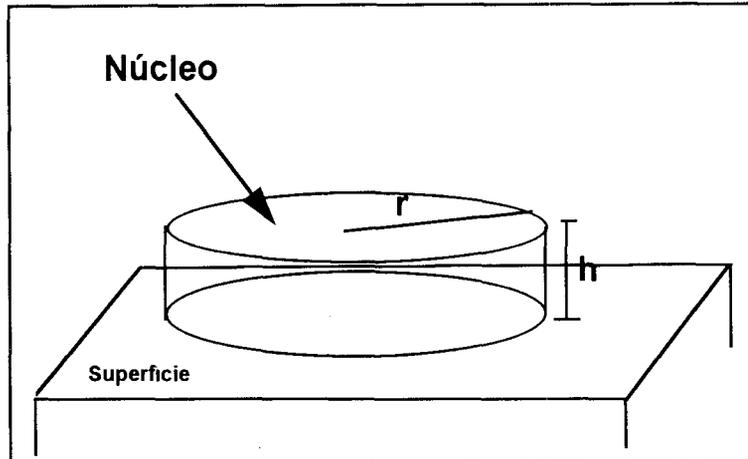


Figura 5. Modelo para el crecimiento de un núcleo bidimensional aislado

Para la formación de un núcleo cilíndrico aislado de radio r , bajo las condiciones de crecimiento periférico se tiene que el área (A_c) y el volumen (V_c), pueden ser definidos como:

$$A_c = 2\pi r h$$

$$V_c = \pi r^2 h$$

donde h es la altura del núcleo cilíndrico. (Se considera que la altura de los núcleos son independientes del tiempo, ya que el crecimiento sólo se hace de modo lateral)

Entonces, sustituyendo A_c y V_c en la ecuación 4, se tiene :

$$\left(\frac{dr}{dt}\right) = \frac{K 2\pi r h M}{\rho \left(\frac{d(\pi r^2 h)}{dr}\right)} = \frac{MK}{\rho} \quad (5)$$

Integrando la ecuación 5, sin límites, se tiene que :

$$\int dr = \int \frac{MK}{\rho} dt \Rightarrow r = \frac{MK}{\rho} t + C$$

y para las condiciones iniciales $t = 0$ y $r = 0$ se tiene que $C = 0$

por lo tanto , el radio del núcleo crece con el tiempo de la forma:

$$r = \frac{KM}{\rho} t \quad (4')$$

De esta manera el área del núcleo se modifica con el tiempo:

Sustituyendo la ecuación (4') en el cálculo del área del cilindro se tiene:

$$A_c = \frac{2\pi KMht}{\rho}$$

Por otro lado al sustituir esta expresión, en la ecuación 1, conduce a :

$$i = 2\pi nFK^2hMt/\rho \quad (6)$$

Correspondiente a la expresión de la corriente de crecimiento de un núcleo cilíndrico aislado como función del tiempo.

Hasta ahora únicamente se ha considerado un núcleo; sin embargo a un tiempo dado, un gran número de núcleos existirán sobre la superficie macroscópica de un sustrato real, por lo tanto es necesario introducir en el modelo la dependencia temporal de la población de núcleos . En el caso más simple (nucleación **instantánea**), se asume que para $t > 0$ existen un total de N_0 núcleos y que no se establece ningún nuevo centro de crecimiento después de imponer la perturbación, entonces la corriente total es simplemente:

$$i = 2\pi nN_0FK^2hMt/\rho \quad (\text{nucleación } \mathbf{instantánea}), \quad (7)$$

la cual predice una relación lineal de la corriente con el tiempo.

Un modelo más realista supone que la nucleación y el crecimiento ocurren simultáneamente (nucleación **progresiva**) y que por lo tanto los nuevos centros de

crecimiento (núcleos) deberán incrementarse exponencialmente con el tiempo en una forma dada por :

$$N(t) = N_0(1 - \exp^{-At}) \quad (8)$$

donde **A** es una constante de velocidad de aparición de nucleos.

Es decir que se admite que N_0 sea la densidad numérica total de centros activos inicialmente existentes en la superficie del electrodo y se supone que la velocidad de aparición de centros estables de crecimiento $N(t)$ siguen una cinética de primer orden.

La velocidad de cambio de N con el tiempo se obtiene diferenciando (8) con respecto del tiempo, para obtener:

$$\frac{dN}{dt} = AN_0e^{-At}$$

Para tiempos pequeños, tales que $N \ll N_0$ se tiene que :

$$\frac{dN}{dt} = AN_0 \quad (9)$$

Debido a que la nucleación y el crecimiento ocurren simultáneamente, entonces la corriente total al tiempo t , después de comenzar el depósito puede ser escrita como :

$$i = \int_0^t i(u) \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t-u} du \quad (10)$$

donde $i(u)$ es la corriente de crecimiento local de los núcleos y está dada por la ecuación (6), dN/dt por la ecuación (9), con la sustitución de $t = (t-u)$ y u es la edad de los núcleos

Sustituyendo las ecuaciones (7) y (9) en (10) se tiene:

$$i = n\pi FK^2 hMNoA t^2/\rho \text{ (nucleación **progresiva**)} \quad (11)$$

Es importante mencionar en este caso la diferencia en **K** y **A**. Mientras que **K** corresponde a la velocidad de crecimiento de un núcleo, **A** corresponde a la velocidad de aparición de los núcleos.

Tanto la ecuación (7) como la (11) predicen que la corriente se incrementa para cualquier tiempo lo que es físicamente inaceptable, debido a que en algún momento durante el proceso de depósito bidimensional, los centros de crecimiento vecinos se traslaparán. Consecuentemente, el área disponible para el crecimiento **A** no se incrementará más con el tiempo **t** (instantáneo) o **t²** (progresivo), pero disminuirá conforme el tiempo se incremente. Bewick y col. [32] han adoptado la técnica de Avrami [33] para mostrar que si ocurre un traslape aleatorio entre núcleos, entonces la fracción de la superficie cubierta por centros de crecimiento (**S**) está relacionada con la fracción que sería cubierta en la ausencia de traslape **S_{ext}**, por:

$$\frac{dS}{dS_{ext}} = 1 - S \quad (12)$$

con :

$$S_{ext} = No\pi r^2 \text{ (nucleación **instantánea**)} \quad (13)$$

o

$$S_{ext} = \pi \int_0^1 r(u)^2 \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t-u} du \text{ (nucleación **progresiva**)} \quad (14)$$

Sustituyendo a **r** en términos de **t**, usando (4') ; así como utilizando la ecuación (9) (válida sólo a tiempos pequeños) se tiene:

$$S_{\text{ext}} = \pi N_0 M^2 K^2 t^2 / \rho^2 \quad (\text{instantánea}) \quad (15)$$

$$S_{\text{ext}} = \pi A N_0 M^2 K^2 t^3 / 3 \rho^2 \quad (\text{progresiva}) \quad (16)$$

Las ecuaciones (15) y (16) representan la superficie del sustrato que estaría cubierta si no se hubiesen trasladado los núcleos, para los casos de nucleación instantánea y progresiva.

La ecuación (12) es fácilmente integrada para obtener S en términos de S_{ext} y de aquí, en términos del tiempo, por sustitución de las ecuaciones (15) y (16), se obtiene:

$$S = 1 - \exp(-\pi N_0 M^2 K^2 t^2 / \rho^2) \quad (\text{instantánea}) \quad (17)$$

$$S = 1 - \exp(-\pi A N_0 M^2 K^2 t^3 / 3 \rho^2) \quad (\text{progresiva}) \quad (18)$$

Estas expresiones representan la fracción de la superficie del sustrato cubierta por centros de crecimiento, considerando que existe un traslape aleatorio.

Finalmente el volumen por unidad de área de la superficie total es

$$V = S h$$

lo cual, por sustitución en la ecuación (2), conduce a la expresión deseada para el transitorio potencioestático en las condiciones señaladas:

$$i = (2\pi n N_0 F K^2 h M t / \rho) \exp(-\pi N_0 M^2 K^2 t^2 / \rho^2) \quad (\text{instantánea}) \quad (19)$$

$$i = (n\pi F K^2 h M A N_0 t^2 / \rho) \exp(-\pi A N_0 M^2 K^2 t^3 / 3 \rho^2) \quad (\text{progresiva}) \quad (20)$$

La comparación de las ecuaciones (19) y (20) con (7) y (11) respectivamente muestra que el efecto del traslape en el tiempo está contenido en el término exponencial

. Note que anterior a un crecimiento significativo (por ejemplo cuando $t \rightarrow 0$), la ecuación (19) se reduce a la ecuación (7) y la ecuación (20) a la (11).

La respuesta transitoria potencioestática de acuerdo con las ecuaciones (19) y (20) están graficadas en la figura 6. En ambos casos, la corriente pasa por un máximo, el cual se alcanza a partir de los efectos opuestos de incrementar el área periférica y el traslape. A tiempos muy cortos, la corriente se incrementa linealmente con el tiempo (nucleación instantánea) o con t^2 (nucleación progresiva) debido a que el término exponencial en ambos casos es prácticamente igual a uno. Por otro lado a tiempos grandes ($t > t_{\max}$) la exponencial domina y el logaritmo de la corriente disminuye linealmente con t^2 (instantánea) o con t^3 (progresiva).

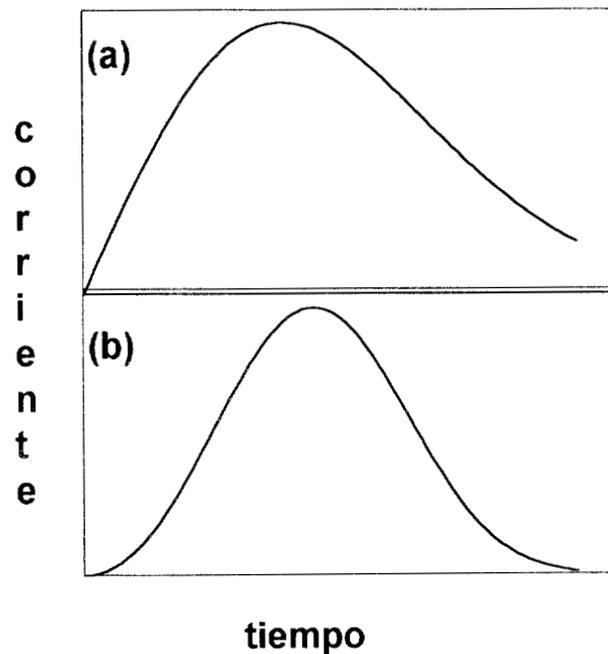


Figura 6. Transitorios potencioestáticos para la nucleación y crecimiento de una fase bidimensional sobre la superficie de un electrodo, incluyendo los efectos de traslape. Curva (a): Nucleación instantánea, ecuación 19; Curva (b): nucleación progresiva, ecuación 20 [11].

La relación que se puede utilizar para identificar estos tipos de nucleación (relación diagnóstica) entre la corriente y el tiempo puede ser generada por dividir ambos lados de las ecuaciones (19) y (20) por t y t^2 respectivamente.

Las expresiones apropiadas son entonces obtenidas, tomando logaritmos de ambos lados:

$$\ln\left(\frac{i}{t}\right) = a - bt^2 \quad (\text{instantánea}) \quad (21)$$

$$\ln\left(\frac{i}{t^2}\right) = a' - b't^3 \quad (\text{progresiva}) \quad (22)$$

donde a , a' , b y b' son constantes que están relacionadas con los parámetros contenidos en las ecuaciones (19) y (20). Estas funciones de diagnóstico han sido usadas extensivamente en el análisis de datos experimentales (referencia 19).

El máximo en la corriente ocurre un tiempo después de impuesta la perturbación en el potencial, y está dada por la condición $\left(\frac{di}{dt}\right) = 0$, de este modo diferenciando las ecuaciones (19) y (20) con respecto al tiempo, e igualando a cero la diferencial, se obtienen los parámetros:

$$t_{\max} = \frac{\rho}{(2\pi N_0)^{1/2} MK} \quad (23)$$

Instantánea

$$i_{\max} = (2\pi N_0)^{1/2} nFKhe^{-1/2} \quad (24)$$

$$t_{\max} = \left(\frac{2\rho^2}{\pi M^2 AN_0 K^2}\right)^{1/3} \quad (25)$$

Progresiva

$$i_{\max} = nF(4\pi AN_0 K^2 \rho / M)^{1/3} he^{-2/3} \quad (26)$$

En ambos casos el tiempo en el cual ocurre el máximo disminuye al aumentar la constante de velocidad de crecimiento de los núcleos K , siendo mayor la dependencia para la nucleación instantánea que para la progresiva. Así mismo, la magnitud de la corriente se incrementa con K ; de nuevo, la dependencia es mayor en el caso de nucleación instantánea. El producto $i_{\max}t_{\max}$ para ambos modelos es :

$$i_{\max}t_{\max} = nF\rho h e^{-1/2}/M \quad \text{Instantánea} \quad (27)$$

$$i_{\max}t_{\max} = 2nF\rho h e^{-2/3}/M \quad \text{progresiva} \quad (28)$$

Estos productos son independientes de la constante de velocidad K y de No y por lo tanto de la perturbación en el potencial. Consecuentemente el producto $i_{\max}t_{\max}$ no puede ser usado , en este caso para distinguir entre estos dos mecanismos. Sin embargo, todas las cantidades del lado derecho de las ecuaciones (27) y (28) excepto h pueden ser medidas independientemente, M y ρ (por ejemplo por rayos X o difracción electrónica), de este modo el producto $i_{\max}t_{\max}$ proporciona un método para estimar el grosor de la fase depositada.

1.3.2 Nucleación hemiesférica.

El análisis descrito anteriormente para la nucleación instantánea y progresiva de una fase bidimensional es fácilmente extendido a otras geometrías para centros de crecimiento, mediante el uso de expresiones apropiadas para el área A_h y el volumen V_h . Por ejemplo, si se consideran centros de crecimiento hemiesféricos, estos parámetros se definen como:

$$A_h = 2\pi r^2 \quad (29)$$

$$V_h = 2\pi r^3/3 \quad (30)$$

La sustitución de estas ecuaciones en la ecuación (4) da por resultado que la variación del radio en función del tiempo en el caso de la nucleación hemiesférica es igual al de la cilíndrica (ecuación 4'). Integrando esa relación, con respecto al tiempo de la perturbación, es posible, determinar la variación del radio del núcleo con el tiempo, cuando el núcleo es hemiesférico . De la misma manera es posible determinar la corriente debida al crecimiento de un núcleo hemiesférico

$$i = 2\pi nFK \left(\frac{MK}{\rho} \right)^2 t^2 \quad (31)$$

La corriente total para la nucleación instantánea y progresiva sin permitir traslape son:

$$i = 2\pi nFK^3 N_0 \left(\frac{M}{\rho} \right)^2 t^2 \text{ instantánea} \quad (32)$$

$$i = \frac{2}{3} \pi nFK^3 A N_0 \left(\frac{M}{\rho} \right)^2 t^3 \text{ progresiva} \quad (33)$$

Las ecuaciones (32) y (33) se obtienen siguiendo los mismos pasos que los mostrados para obtener las ecuaciones (7) y (11) para la nucleación bidimensional de cilindros.

El efecto de traslape en la respuesta transitoria para el crecimiento 3D (conos rectos circulares) ha sido considerado por Armstrong y col. [34]. Las siguientes expresiones de $i=i(t)$ fueron obtenidas :

$$i = nFk_2 [1 - \exp(-\pi M^2 k_1^2 N_0 t^3 / \rho^2)] \text{ instantánea} \quad (34a)$$

$$i = nFk_2 [1 - \exp(-\pi M^2 k_1^2 A N_0 t^3 / 3\rho^2)] \text{ progresiva} \quad (34b)$$

donde k_1 y k_2 son las constantes de velocidad para el crecimiento paralelo y perpendicular al plano, respectivamente. Estas expresiones predicen una respuesta transitoria de la forma mostrada en la figura 7. Note que a tiempos relativamente grandes la corriente se hace constante en vez de aproximarse a cero como lo predice el caso 2D.

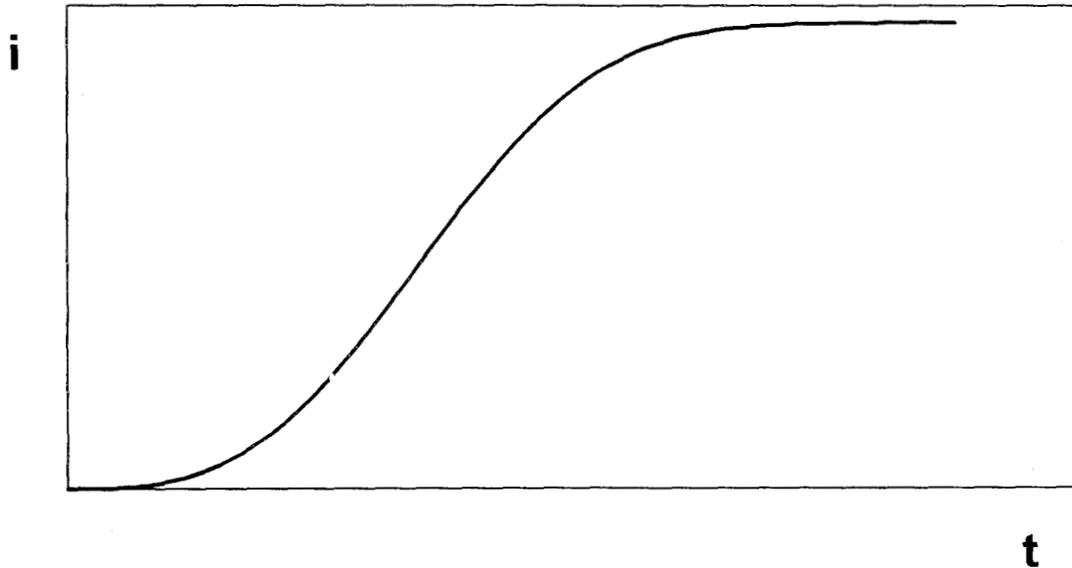


Figura 7 Respuesta transitoria potencioestática para la nucleación y crecimiento 3D incluyendo los efectos de traslape[34].

Únicamente en unos cuantos casos (ej. depósito de amalgamas) es aparentemente encontrada la verdadera formación de mono capa. En la gran mayoría de los casos la formación de capas sucesivas de depósito es observada. Esto conduce a una significativa diferencia de respuesta transitoria que la descrita por las ecuaciones (18) y (19), especialmente a tiempos mayores que t_{max} . El problema del depósito de multicapas ha sido estudiado por Armstrong y Metcalte [35] y por otros autores [referencias contenidas en 35]. El trabajo numérico hecho por Armstrong y Metcalte [35] en el cual, las contribuciones a la respuesta transitoria total, dada por 50 capas bidimensionales fueron consideradas. La contribución de las primeras 4 monocapas son

graficadas esquemáticamente en la figura 8 , junto a la corriente total la cual es obtenida por la suma de las individuales.

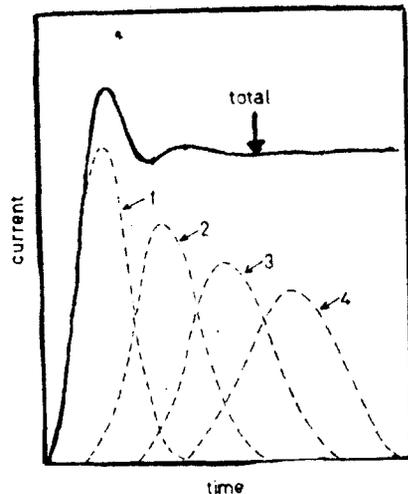


Figura 8. Contribución de las capas individuales (lineas cortadas) a la corriente total (línea continua) debida a las 4 primeras capas para la nucleación y crecimiento de multicapas [35].

Dos rasgos importantes se deben hacer notar. Primero la respuesta transitoria adquiere la forma de una oscilación amortiguada, a tiempos mayores que t_{max} . Segundo, únicamente a tiempos cortos $t < t_{max}$, para la primera capa, es aparentemente posible distinguir entre mecanismos de crecimiento. Mas aún la corriente alcanza un valor límite después de 4 o 5 monocapas y fue mostrado que para tiempos grandes (44-48 capas) la corriente total es constante dentro del $5 \times 10^{-6} \%$.

1.3.3 La difusión como etapa limitante

En todo el análisis anterior se presupone que la etapa más lenta del proceso de electrocristalización es la nucleación propiamente dicha . En la práctica por supuesto esto podría no ser el caso. A continuación se considerará el caso en el que la difusión de la especie electroactiva del seno de la disolución a la interfase sustrato/disolución es la etapa más lenta y los núcleos formados crecen en forma tridimensional [13].

A grandes sobrepotenciales la densidad de corriente en un electrodo esférico de radio constante r_0 está dada por la suma de dos términos:

$$i(t) = nFc^\infty \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} + \frac{nFDc^\infty}{r_0} \quad (35)$$

Donde D y c^∞ son el coeficiente de difusión y la concentración en el seno de la disolución de la especie depositante.

Si r_0 es suficientemente pequeño, el primer término en la ecuación 35 puede ser despreciado, y la densidad de corriente en un centro de crecimiento esférico microscópico puede, por lo tanto, ser escrita como

$$i(t) \approx \frac{nFDc^\infty}{r(t)} \quad (36)$$

Hill, Schiffrin & Thompson [36] han derivado expresiones para el transitorio de corriente en los dos casos límites de nucleación instantánea y progresiva mediante el siguiente argumento. La corriente instantánea está relacionada con la velocidad de cambio en volumen de los centros de crecimiento (ecuación 2) y debido al pequeño tamaño del núcleo, su crecimiento es bien descrito en términos de difusión esférica localizada. De este modo la corriente de un núcleo hemiesférico aislado está dada por:

$$i(1,t) = \frac{nF\pi(2DC^\infty)^{3/2} M^{1/2}}{\rho^{1/2}} t^{1/2} \quad \text{instantánea} \quad (37)$$

donde $i(1,t)$ es la corriente debida a un núcleo en función del tiempo

A bajos sobrepotenciales , la concentración superficial de la especie depositante es significativamente mayor que cero y la ecuación (35) se transforma en

$$i(t) \approx \frac{nFD(c^\infty - c^0)}{r_0} \quad (38)$$

y debido a que la relación C^0/C^∞ (**supersaturación**) se asume que está determinada por la ecuación de Nernst entonces se obtiene la expresión mas general :

$$i(1,t) = \frac{nF\pi(2DC^\infty)^{3/2} M^{1/2}}{\rho^{1/2}} \left(1 - \exp\left(-\frac{nF\eta}{RT}\right)\right)^{3/2} t^{1/2} \quad (39)$$

donde η es el sobrepotencial igual al potencial de equilibrio menos el potencial impuesto al electrodo de trabajo. (ver figura 9)

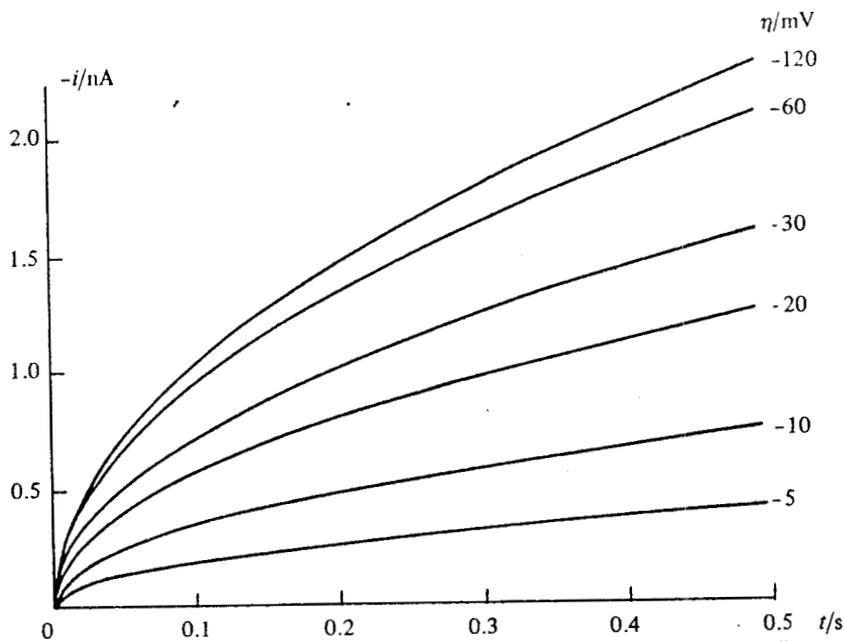


Figura 9. Transitorios de corriente calculados a partir de la ecuación 39 para diferentes sobrepotenciales. Los transitorios muestran el comportamiento $t^{1/2}$ típico esperado para el crecimiento de un núcleo sencillo bajo control difusional.

Por supuesto que en general , un gran número de núcleos son formados sobre la superficie del electrodo, y la interacción de sus campos de difusión conducen a un problema intratable para el cual únicamente tratamientos aproximados han sido intentados [37-41].

A tiempos muy cortos, la interacción de los campos de difusión se presume despreciable. Esto es, que se considera que un núcleo crece independientemente de los otros , y que bastante antes del máximo de corriente, la corriente total puede ser identificada con la suma de corrientes individuales. Por ejemplo:

$$i(N,t) = \sum_1^N i(j,t) \quad (40)$$

donde $i(j,t)$ es la corriente en un núcleo j de edad t y N es el número total de núcleos. Mas aún si la nucleación inicial es efectivamente **instantánea**, todos los núcleos serían de la misma edad y crecería con la misma velocidad por lo tanto (39), puede ser simplificada a :

$$i(N,t) = Ni(1,t) = i(1,t) = \frac{nF\pi(2DC^\infty)^{3/2} NM^{1/2}}{\rho^{1/2}} \left(1 - \exp\left(-\frac{nF\eta}{RT}\right)\right)^{3/2} t^{1/2} \quad (41)$$

En el caso de nucleación progresiva se tiene:

$$i(t) = \frac{2nFAN\sigma\pi(2DC^\infty)^{3/2} M^{1/2}}{3\rho^{1/2}} t^{3/2} \quad (42)$$

Y en el caso general:

$$i(t) = \frac{2nFAN\sigma\pi(2DC^\infty)^{3/2} M^{1/2}}{3\rho^{1/2}} \left(1 - \exp\left(-\frac{nF\eta}{RT}\right)\right)^{3/2} t^{3/2} \quad (43)$$

donde A es la constante de velocidad de nucleación del estado por sitio y N_0 es la densidad numérica de sitios activos sobre la superficie del electrodo.

El producto AN_0 define la velocidad de nucleación del estado estacionario i_{st}

En estos casos el criterio de diagnóstico es la dependencia temporal de la densidad de corriente a tiempos cortos. La densidad de corriente es proporcional a $t^{1/2}$ si la nucleación es instantánea, y proporcional a $t^{3/2}$ si la nucleación es progresiva.

En la práctica, sin embargo, los transitorios experimentales son frecuentemente distorsionados a tiempos cortos por la corriente debida a la carga de la doble capa y por la formación de ad-átomos, por lo tanto, un análisis claro del mecanismo de nucleación no es siempre posible.

1.3.4 Efectos del traslape de los campos de difusión

El efecto del traslape de los campos de difusión de un arreglo aleatorio de núcleos crecientes ha sido considerado por Scharifker & Hills [41] y por Bosco & Rangarajan [37-39]. Ambos tratamientos son aproximados; sin embargo, en el tratamiento de Scharifker y Hills, se encuentran expresiones que describen al transitorio entero (figura 9), tanto las partes creciente y decrecientes, así como al máximo de corriente. Estas expresiones son:

Para la nucleación Instantánea

La corriente está dada por:

$$i(t) = \frac{nFD^{1/2}c^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad (44)$$

$$\text{donde } k = \left(\frac{8\pi c^\infty M}{\rho} \right)^{1/2} \text{ y}$$

Para la nucleación progresiva

$$i(t) = \frac{nFD^{1/2}c^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(\frac{-AN_0\pi k' Dt^2}{2} \right) \right] \quad (45)$$

$$\text{donde } k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi c^\infty M}{\rho} \right)^{1/2}$$

Los transitorios predichos por las ecuaciones (44) y (45) están ilustrados en la figura 10. A tiempos cortos, los transitorios se aproximan a aquellos predichos por el crecimiento de núcleos no interactuantes, mientras que a tiempos y sobrepotenciales grandes se aproximan a la forma límite dada por la ecuación de Cottrell:

$$i(t) = \frac{nFD^{1/2}c^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (46)$$

correspondiente a una difusión semiinfinita hacia una superficie plana.

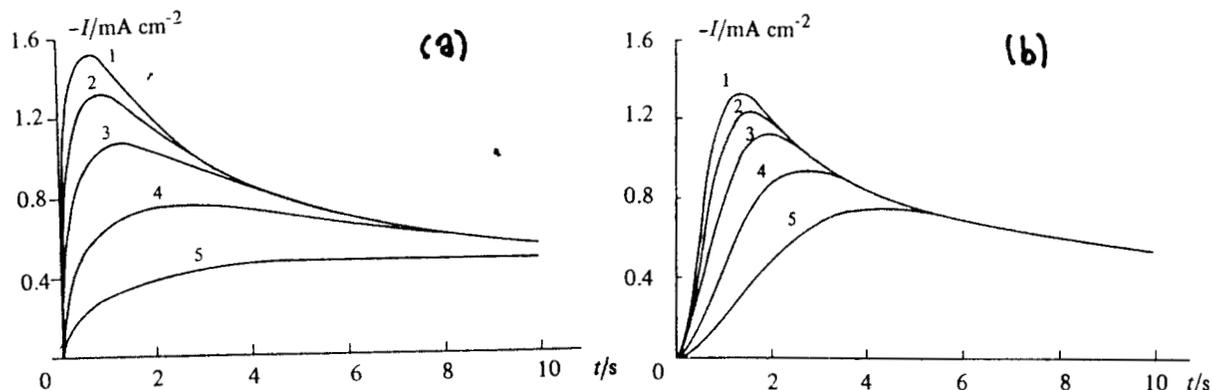


Figura 10 (a) Transitorio de corriente calculado a partir de la ecuación 44 para el crecimiento bajo control difusional de un número de núcleos formados por nucleación instantánea. Los valores de N_0 (cm^{-2}), (1) 10^6 , (2) 7.5×10^5 , (3) 5×10^5 , (4) 2.5×10^5 , (5) 10^5 . Otros valores $C^\infty = 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $M = 200 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho = 13.6 \text{ g cm}^{-3}$. (b) Transitorios de corriente calculados a partir de la ecuación 44 para el crecimiento bajo control difusional de núcleos formados progresivamente. Valores de AN_0 ($\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$); (1) 10^6 , (2) 7.5×10^5 , (3) 5×10^5 , (4) 2.5×10^5 , (5) 10^5 . Otros valores como en (a).

El tiempo y la corriente para el máximo, en cada transitorio están dados por:

$$t_{\max} = \frac{1.2564}{N\pi kD} \text{ instantánea} \quad (47)$$

$$t_{\max} = \left(\frac{4.6733}{AN_0\pi k'D} \right)^{1/2} \text{ progresiva} \quad (48)$$

y

$$i_{\max} = 0.6382nFD C^\infty (kN)^{1/2} \text{ instantánea} \quad (49)$$

$$i_{\max} = 0.4615nFD^{3/4} C^\infty (k'AN_0)^{1/4} \text{ progresiva} \quad (50)$$

El producto $i_{\max}^2 t_{\max}$ no contiene las cantidades k , k' , AN_0 ó N y es por lo tanto un criterio de diagnóstico conveniente para establecer rápidamente el tipo de comportamiento de nucleación

$$i_{\max}^2 t_{\max} = 0.1629(nFC)^2 D \text{ instantánea} \quad (50a)$$

$$i_{\max}^2 t_{\max} = 0.2598(nFC)^2 D \text{ progresiva} \quad (50b)$$

Alternativamente el transitorio experimentales puede ser presentado en una forma adimensional, mediante la gráfica de $\frac{i^2}{i_{\max}^2}$ vs $\frac{t}{t_{\max}}$ y comparando con las gráficas teóricas de las ecuaciones (51) y (52) para las nucleaciones instantánea y progresiva respectivamente.

$$\frac{i^2}{i_{\max}^2} = \frac{1.9542}{t_{\max}} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_{\max}} \right) \right] \right\}^2 \text{ instantánea} \quad (51)$$

$$\frac{i^2}{i_{\max}^2} = \frac{1.2254}{t_{\max}} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_{\max}} \right) \right] \right\}^2 \text{ progresiva} \quad (52)$$

Un hecho importante es que estas ecuaciones además de representar a todo el transitorio, son independientes del coeficiente de difusión de la especie depositante, a diferencia de las ecuaciones (50a) y (50b). Las gráficas adimensionales teóricas para la nucleación instantánea y progresiva se muestra en la figura 11.

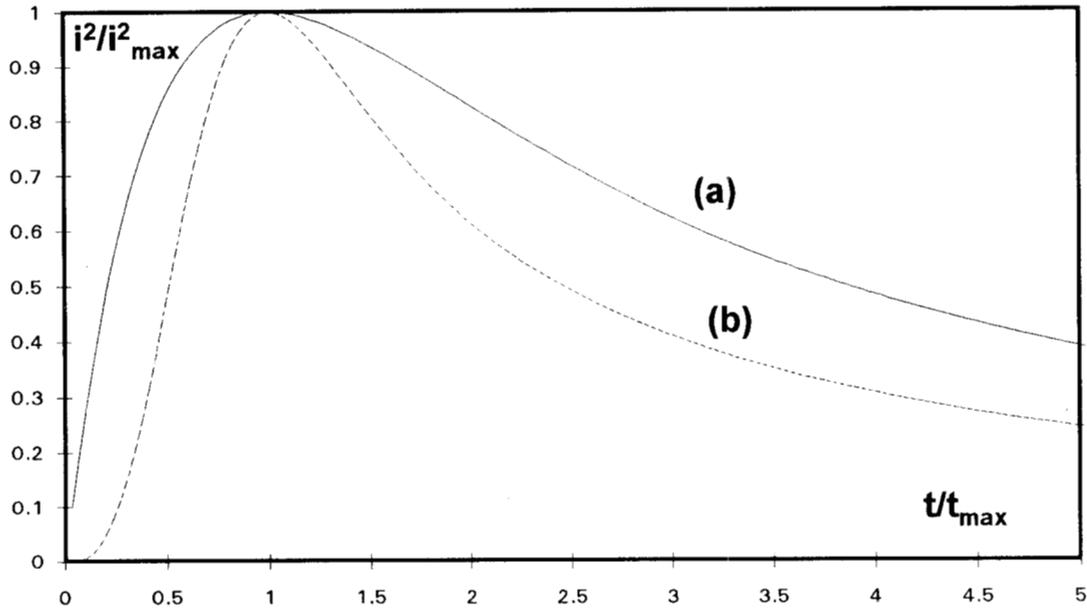


Figura 11. Graficos teóricos adimensionales i^2/i_{\max}^2 vs t/t_{\max} para (a) nucleación instantánea y (b) progresiva

La densidad numérica de núcleos observada a tiempos grandes N_s puede ser determinado para la nucleación progresiva mediante la ecuación:

$$N_s = \left(\frac{A N_o}{2k'D} \right)^{1/2} \quad (53)$$

1.4 Cálculo de A y N_o por separado a partir de un transitorio potencioestático.

Como se vió en los párrafos anteriores, un parámetro importante relacionado con la formación de fase electroquímica es la densidad numérica de sitios activos sobre la superficie del electrodo (N_o). Esta cantidad está no solamente relacionada con la velocidad de nucleación del estado estacionario i_{st} sino también con el número máximo N_s de núcleos que pueden ser formados sobre el sustrato a ciertas condiciones experimentales dadas.

N_o y N_s raramente coinciden y la razón es que en la mayoría de los casos, las zonas de exclusión de nucleación crecen alrededor de un agregado estable, entonces .

los sitios activos que se encuentran dentro de dichas zonas no están disponibles para la formación de núcleos y por lo tanto N_s se espera que sea menor que N_0 .

La evidencia experimental en la nucleación electrolítica de metales sobre sustratos de diferente naturaleza [25,26,42,43] muestra que los valores para N_s (10^3 - 10^6cm^{-2}) son muy bajos comparados con la densidad atómica del sustrato ($\approx 10^{15}\text{cm}^{-2}$) y no es claro cuando los valores bajos de N_s son debidos a la rápida extensión de las zonas de exclusión o que el número real N_0 de sitios activos es en sí una cantidad pequeña para estos sustratos. Esta cuestión se puede solucionar si se determina directamente N_0 ; sin embargo esto es algo difícil debido a que los experimentos de nucleación normalmente proporcionan información de N_s y/o i_{st} pero no directamente de N_0 .

Scharifker y Mostany [44] sugieren un método de encontrar N_0 y A separadamente mediante el análisis del máximo del transitorio potencioestático de corriente. Esta es una idea muy valiosa sobre todo para estudiar la cinética de nucleación (teoría clásica o atomística).

La información al respecto obtenida hasta antes de esta teoría se basaba en datos de i_{st} [45,46] (suponiendo tácitamente que N_0 dependía poco del potencial) y no en sus componente A y N_0 . siendo estas dos últimas cantidades de mayor importancia para la cinética de nucleación.

Brevemente, la formulación teórica [44] considera que la nucleación de la fase depositada procede inicialmente a una velocidad $A(\text{s}^{-1})$ sobre una densidad numérica inicial de sitios activos, $N_0(\text{cm}^{-2})$. La velocidad a la cual efectivamente aparecen núcleos sobre la superficie disminuye continuamente, debido bien sea a la reducción del área o al número de sitios disponibles para la nucleación. Los núcleos crecen en tres dimensiones a una velocidad determinada por la incorporación de nuevos átomos, dictada por la velocidad de transporte de masa al electrodo. Cada núcleo genera

alrededor de sí un campo difusional hemiesférico. Además, alrededor de cada núcleo existe una zona circular en la superficie del sustrato dentro de la cual el proceso de nucleación se encuentra inhibido, debido a la disminución de la concentración del material depositante en la solución que se encuentra en contacto directo con la interfase. El proceso difusional presenta cambios graduales en su simetría, de esférica a plana, como se muestra en la figura 12.

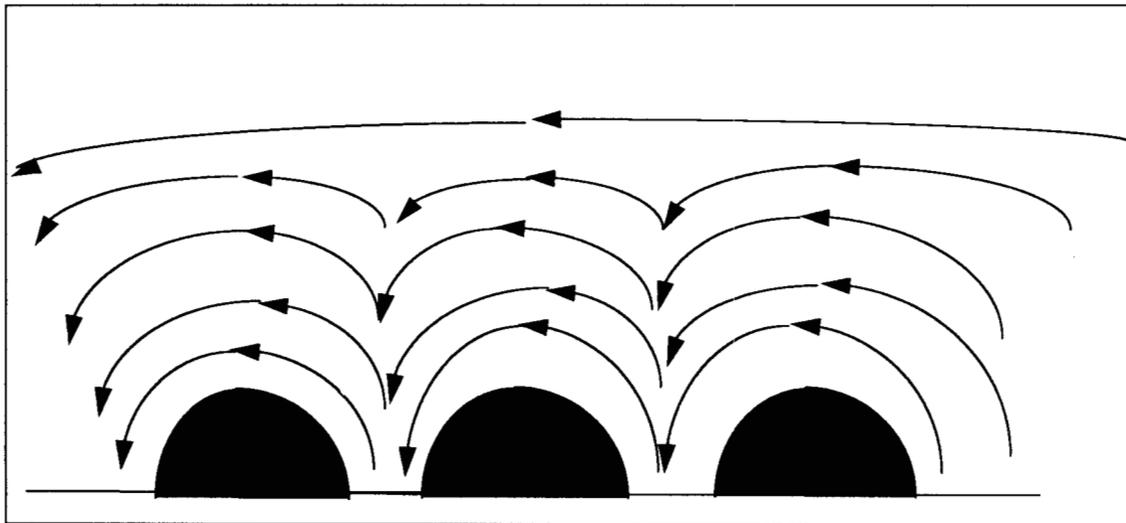


Figura 12. Representación esquemática de las interferencias entre los campos difusionales alrededor de los núcleos y su transformación de simetría.

El problema fundamental radica en la cuantificación del transporte de masa tomando en cuenta la superposición de los campos difusionales hemiesféricos. Para simplificar el cálculo, las expresiones de transporte de masa en coordenadas esféricas alrededor de cada núcleo se transformaron en lineales, definiendo un área plana equivalente hacia la cual difunde linealmente la misma cantidad de materia que sería transferida por difusión hemiesférica al núcleo, como se muestra en la figura 13.

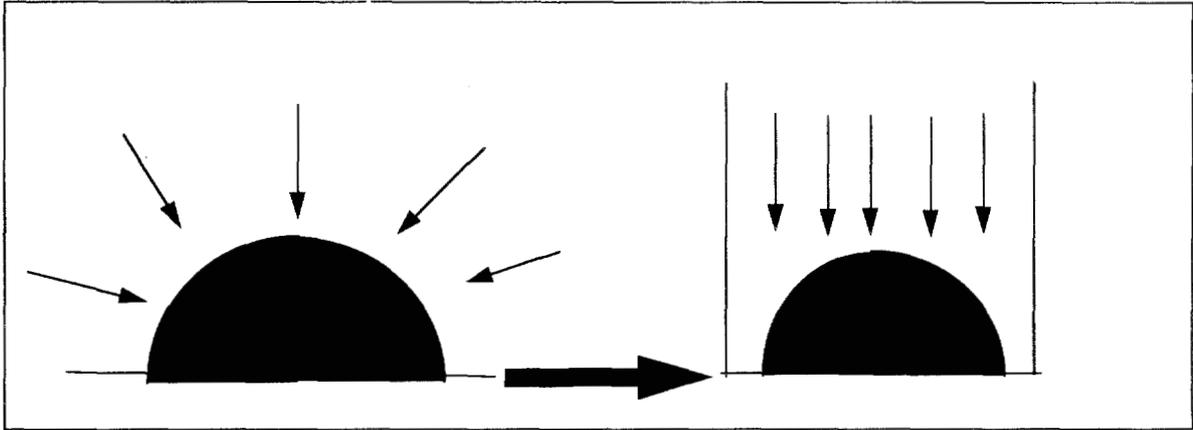


Figura 13. Transformación del transporte de masa hemisférico en transporte lineal equivalente a una area plana

Utilizando el método de Evans [47] para contar las superposiciones, el cual es equivalente al de Avrami [33], se obtuvo la siguiente expresión para la densidad de corriente :

$$i(t) = nF c D^{1/2} (\pi t)^{-1/2} \{1 - \exp[-q(At - 1 + \exp(At))]\} \quad (54)$$

donde nF es la carga transferida por mol de depósito. D es el coeficiente de difusión, t el tiempo, v es el volumen molar del depósito, c es la concentración efectiva de la especie en solución, igual a la diferencia de las concentraciones en el seno de la disolución y en la superficie del electrodo, A es la constante de velocidad del proceso, N_0 es el número de sitios activos en la superficie y $q = (2\pi)^{3/2} D (vc)^{1/2} (N_0/A)$.

El transitorio de corriente teórico obtenido mediante ésta teoría tiene una forma característica, con un incremento en la velocidad de formación del depósito hasta cierto máximo y luego una caída asintótica de la corriente de acuerdo a la ecuación de Cottrel (ver figura 14 a. Este transitorio al igual que el de la figura 14 b se construyeron con las constantes de la plata).

$$i = K t^{-1/2} \quad (55)$$

donde $K = nFAD^{1/2}C\pi^{-1/2}$, A = área del conductor electrónico y n = número de electrones transferidos.

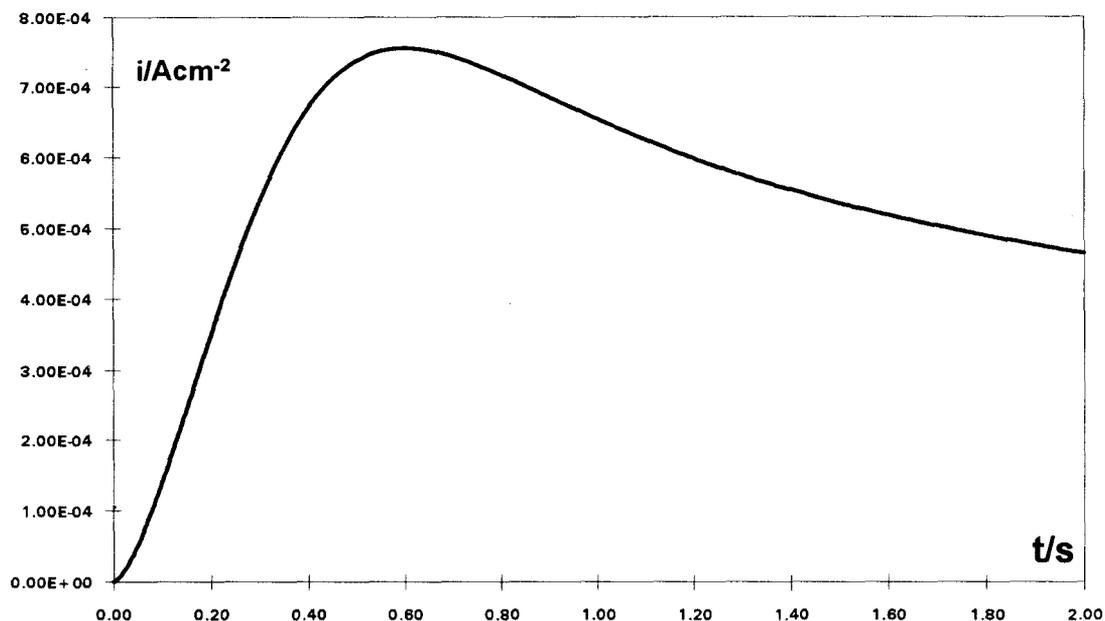


Figura 14 a. Transitorio potenciostático teórico generado a partir de la ecuación 54 para la nucleación múltiple con crecimiento de núcleos hemisférico controlado por difusión. Con los datos $A = 0.8s^{-1}$, $N_0 = 8 \times 10^6 cm^{-2}$, $D = 3 \times 10^{-5} cm^2 s^{-1}$, $C = 2.2 \times 10^{-6} mol/cm^3$, $M = 107.86 g/mol$ y $\rho = 10.5 g/cm^3$.

Las diferencias debidas a los parámetros A y N_0 se muestran en la figura (14 b).

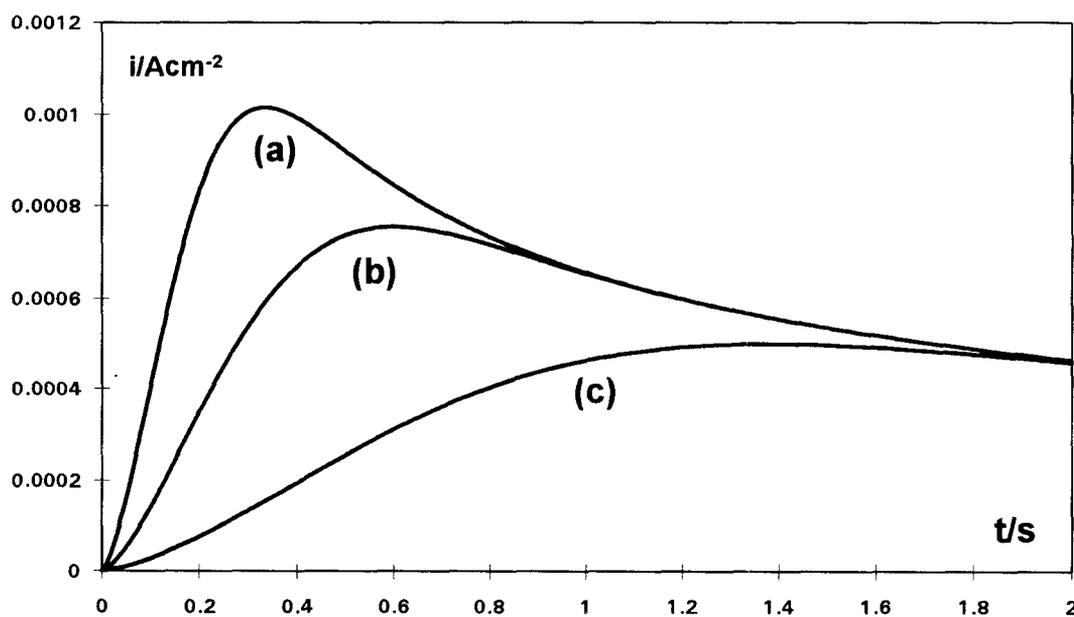


Figura 14 b. Transitorio potenciostático teórico generado a partir de la ecuación 54 para la nucleación múltiple con crecimiento de núcleos hemisférico controlado por difusión. Con los datos (a) $A = 1s^{-1}$, $N_0 = 2 \times 10^7 cm^{-2}$; (b) $A = 0.8s^{-1}$, $N_0 = 8 \times 10^6 cm^{-2}$; (c) $A = 0.3s^{-1}$, $N_0 = 4 \times 10^6 cm^{-2}$, $D = 3 \times 10^{-5} cm^2 s^{-1}$, $C = 2.2 \times 10^{-6} mol/cm^3$, $M = 107.86 g/mol$ y $\rho = 10.5 g/cm^3$.

Las cantidades importantes que definen la cinética del proceso de nucleación, A y No , se pueden obtener de la ecuación 54 a partir de las coordenadas del punto máximo del transitorio de corriente (i_m, t_m) resolviendo el sistema de ecuaciones no lineales 56:

$$\begin{cases} \ln(1 - i_m t_m^{1/2} / a) + x - \alpha [1 - \exp(-x / \alpha)] = 0 \\ \ln\{1 + 2x[1 - \exp(-x / \alpha)]\} - x + \alpha[1 - \exp(-x / \alpha)] = 0 \end{cases} \quad (56)$$

donde $a = nFD^{1/2}C\pi^{-1/2}$, $b = NoD\pi k$, $x = bt_m$, $\alpha = b/A$ y $k = (8\pi v_c)^{1/2}$. El número de núcleos a tiempos infinitos viene dado aproximadamente, por la siguiente expresión:

$$N_s = (ANo/2kD)^{1/2}$$

Si No es muy pequeña y/o A es muy grande (α tiende a cero), entonces la nucleación está limitada por la rapidez de agotamiento de sitios activos, para este caso:

$$J_{\max} t^{1/2} / zFcD^{1/2}\pi^{-1/2} = 0.7153 \quad (57)$$

donde $J_{\max} = i_m/A$

Al contrario, si α tiende a infinito, entonces la nucleación está controlada por la extensión de las zonas de exclusión y

$$J_{\max} t^{1/2} / zFcD^{1/2}\pi^{-1/2} = 0.9034 \quad (58)$$

Estos dos casos limites corresponden a lo que usualmente ha sido llamado nucleación instantánea y progresiva respectivamente.

El conjunto de ecuaciones 56 puede ser resuelto gráficamente, mediante el procedimiento señalado en la referencia [44]. Sin embargo es posible encontrar sus soluciones por medio del análisis numérico [48]. Dado un conjunto de ecuaciones continua y diferenciables en las vecindades de las raíces x, α :

$$\begin{cases} f_1(x, \alpha) \\ f_2(x, \alpha) \end{cases} \quad (59)$$

La matriz Jacobiana del conjunto puede ser derivada de f_1 y f_2 con respecto a sus variables ,

$$W(x, \alpha) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x} & \frac{\partial f_1}{\partial \alpha} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x} & \frac{\partial f_2}{\partial \alpha} \end{bmatrix} \quad (60)$$

Teniendo una aproximación a las raíces del conjunto x_p y α_p , una mejor aproximación x_{p+1} , α_{p+1} puede ser encontrada de la expresión

$$\begin{bmatrix} x_{p+1} \\ \alpha_{p+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_p \\ \alpha_p \end{bmatrix} - W^{-1}(x_p, \alpha_p) \begin{bmatrix} f_1(x_p, \alpha_p) \\ f_2(x_p, \alpha_p) \end{bmatrix} \quad (61)$$

La solución de el conjunto de ecuaciones 56 es de este modo encontrado iterativamente mediante sucesivas aproximaciones de x y α hasta que los residuales $f_1(x, \alpha)$ y de $f_2(x, \alpha)$ son más pequeños que un cierto valor preestablecido como criterio de convergencia. La determinación experimental de N_0 y A (por separado) para el estudio de la nucleación en todo el presente trabajo de tesis fue obtenida mediante este método numérico, utilizando el programa **EQ001** desarrollado por el **Dr Jorge Mostany** de la Universidad Simón Bolívar en Caracas, Venezuela. El listado se puede consultar en el anexo 2.

CAPÍTULO 2

ESTUDIO DE LA ELECTRONUCLEACIÓN DE LA PLATA EN EL SISTEMA Ag(I)-NO₃-H₂O

Capítulo 2

Estudio de la electronucleación de plata en el sistema $\text{Ag(I)-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$

2.1 Introducción

En el presente capítulo se aborda (mediante un estudio potencioestático), el proceso de electronucleación (en sus primeras etapas) de la plata sobre carbón vítreo, a partir de una disolución acuosa de nitrato de plata 2.2mM , a la cual se le impuso una concentración 1M de nitrato de potasio como electrolito soporte. Los parámetros electrocinéticos importantes de éste tipo de procesos (A, No, N, Ns) pueden ser determinados de diferentes maneras, a partir del análisis de los transitorios potencioestáticos, como se a mostrado en capitulo uno de esta tesis. Para ésto es necesario comparar la respuesta experimental transitoria de la corriente, con los modelos teóricos y en función de dicha comparación, se elige el modelo que mejor represente la evidencia experimental. En ocasiones mas de un modelo puede ser aplicable para dicho análisis, por lo que es posible establecer comparaciones con los resultados obtenidos, teniendo en mente que en cado modelo existen restricciones que se deben tener en cuenta.

2.2 Análisis termodinámico de la disolución

Con el fin de saber cual es la especie química termodinámicamente más estable en las condiciones impuestas en la disolución de trabajo, se construyeron los diagramas de zonas de predominio conforme la teoría propuesta por **Rojas y col. [49-53]** para el sistema $\text{Ag}^+\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$. Obteniéndose como resultado el D.Z.P. de la figura 15, el cual muestra que a las condiciones impuestas en la disolución ($\text{pNO}_3^- = 0$ y $\text{pH} = 6$), la especie química predominante del ión plata es la plata libre (coordinada con moléculas de agua únicamente $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n^+$).

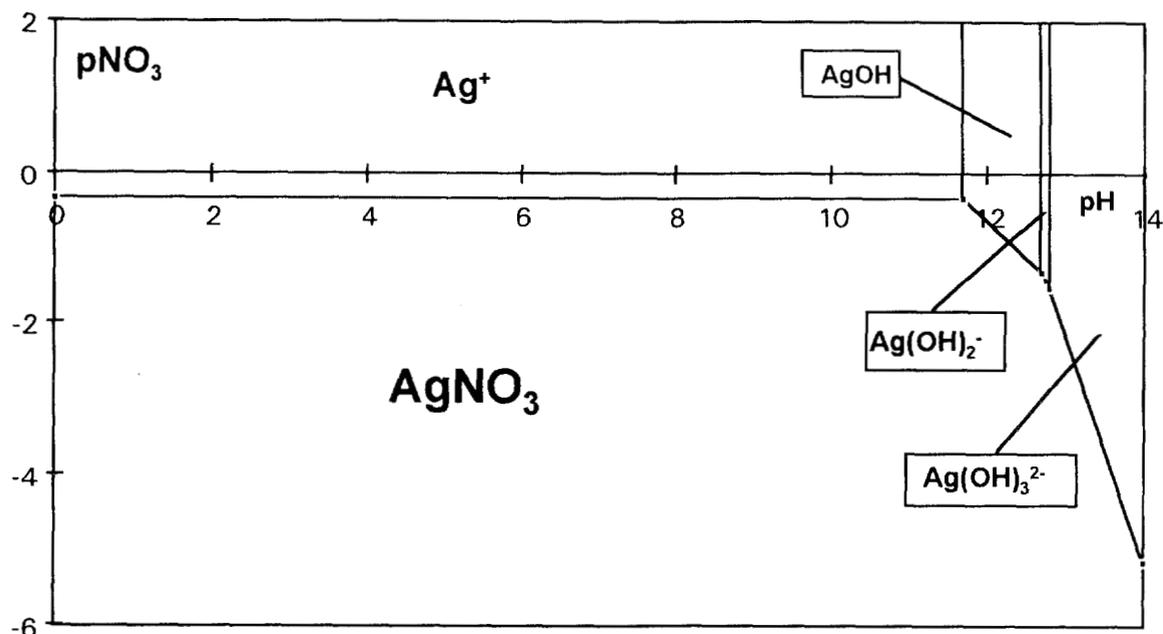


Figura 15. Diagrama de zonas de predominio $pNH_3 = f(pH)$ para las especies químicas solubles del ión $Ag(I)$. Construido conforme a la teoría de las referencias 49-53.

2.3 Voltamperometría de barrido triangular.

Con el fin de establecer el intervalo de potenciales, a imponer sobre el electrodo de trabajo (en el estudio de la nucleación mediante la técnica potencioestática), se realizó un estudio general con voltamperometría de barrido triangular. en el sistema de disoluciones aquí considerado, así como en los discutidos en los otros capítulos.

En la figura 16 se muestra dos voltamperogramas sucesivos típicos para la reducción de plata sobre carbón vítreo para una concentración de plata 2.2 mM y una velocidad de barrido de 100 mV/s. Estos voltamperogramas muestran las características propias de un proceso de nucleación y crecimiento, por lo menos de una forma cualitativa, las cuales son, una gran separación de picos (I_a y I_c o I'_a y I'_c) y un entrecruzamiento sobre la rama catódica, debido a que en este caso es más fácil depositar plata sobre plata que sobre carbón vítreo.[54].

Se puede observar un pico de reducción (I_c) cuya forma manifiesta el control difusional de la reacción $Ag^+ + 1e^- = Ag$; un pico de oxidación (I_a) muy agudo debido a que el paso $Ag - 1e^- = Ag^+$; no depende de la difusión de la especie electrooxidada. En el segundo barrido el pico I'_a es más grande que el I_a debido a que desde potenciales menores se deposita la plata, aunque el potencial en que se presentan no cambia. Así mismo, se observa un segundo pico anódico II_a el cual es reproducible para todos los barridos de potencial. Con esto se presume que pueden existir dos formas de depositar plata sobre grafito en este sistema.

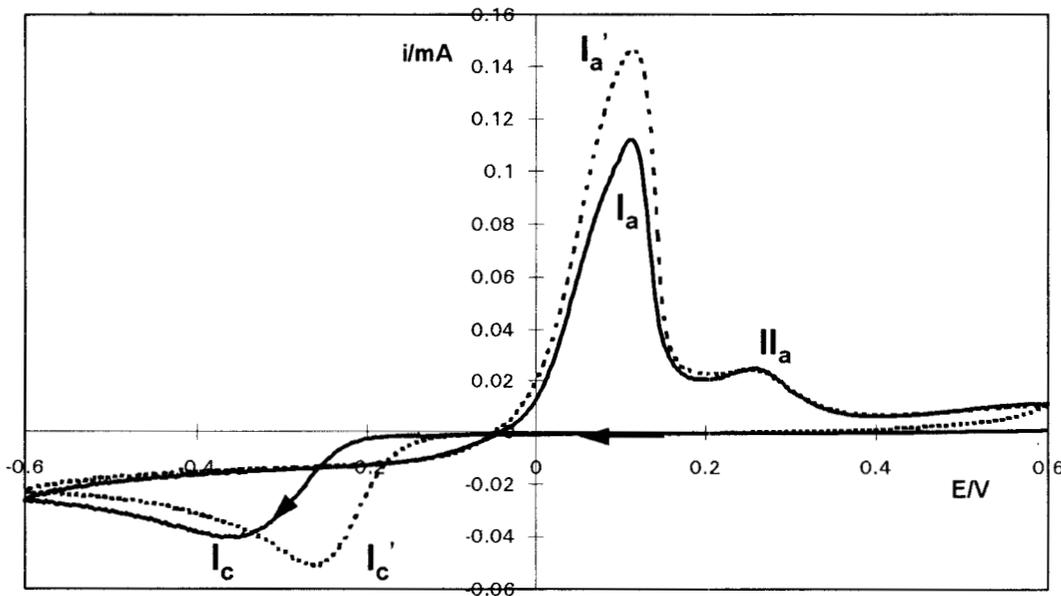


Figura 16. Voltamperograma de barrido triangular para la electroreducción de plata sobre carbón vítreo a partir de una disolución acuosa 2.2mM de $AgNO_3$ y 1M de KNO_3 a una velocidad de barrido de 100mV/s. Línea continua primer barrido, línea cortada segundo barrido.

Como se muestra en la figura 16, los voltamperogramas de barrido triangular sucesivos no fueron reproducibles ya que la reacción de electrodeposición se lleva a cabo más rápidamente en el segundo y en los sucesivos barridos de potencial. Parece ser que existe plata intercalada en el carbón (en el primer barrido), la cual no se disuelve

anódicamente en forma rápida, durante el barrido inverso, y por lo tanto promueve la nucleación y el depósito de plata en los siguientes ciclos catódicos.

La relación de carga catódica/anódica fue determinada para ambos barridos de potencial mostrados en la figura 16. En la tabla 1 se muestran las cargas estimadas para cada pico, mediante la integración del mismo.

Tabla 1. Cargas asociadas con cada pico de la figura 16

ciclo	Q_{Ia}	Q_{IIa}	Q_{Ic}	$Q_{I'a}$	Q_{IIa}	$Q_{I'c}$
	/mC	/mC	/mC	/mC	/mC	/mC
1°	0.1167	0.049	0.2024			
2°				0.1599	0.046	0.2206

Para el primer barrido Q_c/Q_a (Q_a igual a la suma de Q_{Ia} y Q_{IIa}) se encontró igual a 1.22 mientras que para el segundo barrido fue de 1.07. La diferencia en estos valores y la tendencia al valor de uno para la relación Q_c/Q_a del segundo barrido indica que en este segundo barrido se depositó más plata sobre plata la cual energéticamente es más fácil de disolver. Algo importante a hacer notar es que la carga asociada con el pico II_a es prácticamente la misma en cada barrido, lo que puede indicar, que la cantidad de plata intercalada en el carbono es una cantidad fija, característica del electrodo utilizado. (para confirmar esto sería necesario hacer este mismo estudio con diferentes electrodos de carbón vítreo).

Todo lo anterior reafirma la suposición de la existencia de dos formas distintas de depositar plata sobre grafito.

Guanawardena y col. [55], estudiando el electrodeposición de plata sobre carbón vítreo, a partir de disoluciones de $AgClO_4$ en solución acuosa de $NaClO_4$, reportan la existencia de un segundo pico anódico con las mismas características que el mostrado

en el voltamperograma anterior, excepto que este segundo pico únicamente se presentó en este medio a concentraciones muy diluidas, menores a 10^{-8} mol/cm³ (la concentración 2.2mM utilizada en esta parte de la tesis para el ión plata corresponde a una concentración 2.2×10^{-6} mol/cm³). Este hecho puede indicar que la naturaleza del electrolito soporte (aún cuando éste no forme complejos estables con el ión metálico) desempeña un papel importante en el proceso de electrocristalización de la plata (o quizá de cualquier ión metálico que se quiera depositar) y por lo tanto sería muy conveniente el intentar establecer cual puede ser el posible papel del electrolito soporte en el proceso del electrodeposición de iones metálicos. En el capítulo 4 se tratará esta situación, para el electrodeposición de plata.

2.4 Técnica Potenciostática

A partir de los resultados del estudio anterior, se seleccionó el intervalo de potencial a aplicar al electrodo (-180mV a -420mV). Los transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos en el intervalo de potencial señalado (figura 17), muestran el efecto de la nucleación y crecimiento más claramente que los voltamperogramas. Así mismo presentan el comportamiento predicho por la teoría de Scharifker y col. [40-44], la cual describe el proceso de nucleación múltiple con crecimiento controlado por difusión al utilizar la técnica transitoria potenciostática. **Debido a esto, se seleccionan los modelos anteriores para estudiar el proceso de nucleación en este sistema.**

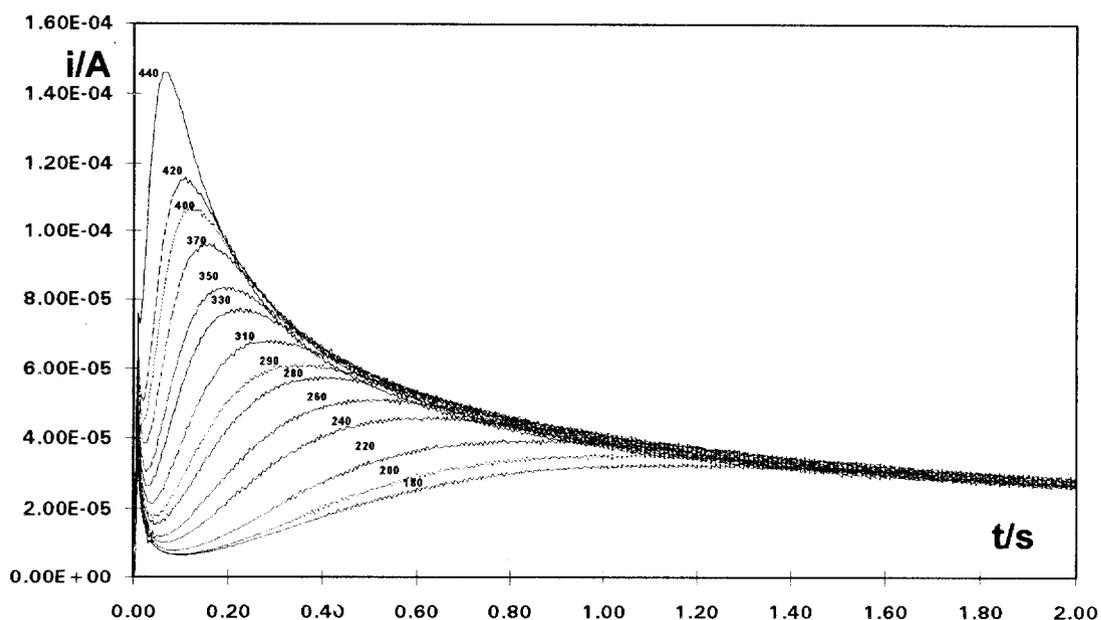


Figura 17. Familia de transitorios potenciostáticos experimentales para la electronucleación de plata sobre carbón vítreo a partir de una disolución acuosa 2.2mM en AgNO_3 y 1M en KNO_3 , a los potenciales indicados (con respecto a ESC).

Por la característica antes mencionada, estos transitorios son susceptibles de analizarse de varias maneras:

i) Es posible analizar la parte creciente de cada transitorio, donde puede ser factible la suposición de que las zonas de exclusión no han crecido demasiado, es decir se presume que los núcleos crecen en forma independiente unos de otros (ecuaciones 41 y 43 correspondiente a la nucleación instantánea y progresiva respectivamente).

ii) A partir de las coordenadas del máximo observado, donde las zonas de exclusión ya tienen un papel relevante, clasificando a la nucleación como instantánea ó progresiva. Mediante las dos formas de análisis anteriores, se pueden encontrar los parámetros N (densidad numérica de núcleos formados), si la nucleación es instantánea; o bien, el producto $A\text{No}$ (velocidad de nucleación por la densidad numérica de sitios activos) si la nucleación es progresiva.

iii) A partir de las coordenadas del máximo del transitorio y ocupando el método propuesto por Scharifker y Mostany [44]; a través del cual es posible la evaluación de los

parámetros **A** (velocidad de nucleación) y **No** (densidad numérica de sitios activos) por separado. En este trabajo se ocupó el programa EQ001, mencionado en el capítulo 1.

2.4.1 Evaluación del coeficiente de difusión

Para cualquiera de las maneras anteriores de analizar los transitorios potencioestáticos, es necesario el conocimiento del coeficiente de difusión de la especie electrodepositada. En este trabajo el valor numérico del coeficiente de difusión de la Ag(I) se determinó mediante diferentes técnicas electroquímicas:

Cronoamperometría de electrodo estacionario (técnica de difusión no estacionaria) a altos potenciales (donde se cumple la ecuación de Cottrell, para una difusión lineal a un electrodo plano) y cronoamperometría con disco rotatorio (ecuación de Levich), donde se controlan las condiciones hidrodinámicas de la disolución (técnica de difusión estacionaria).

2.4.1.1 Técnica de difusión no estacionaria

En la figura 18 se muestra la variación de la corriente a tiempos grandes (más allá del máximo de corriente), para el transitorio potencioestático obtenido a -440mV (ver figura 17), con respecto a la inversa de la raíz cuadrada del tiempo de aplicación de la perturbación de potencial. De esta figura es claro que se cumple la ecuación de Cottrell (ecuación 55), ya que se muestra un comportamiento lineal con ordenada al origen (Coeficiente de correlación (R) de 0.998 y pendiente $(di/dt^{-1/2})$, de $4.29 \times 10^{-5} \text{ A/s}^{-1/2}$), entonces a partir de la pendiente se estima el coeficiente de difusión de la plata en este medio, siendo igual a $2.55 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

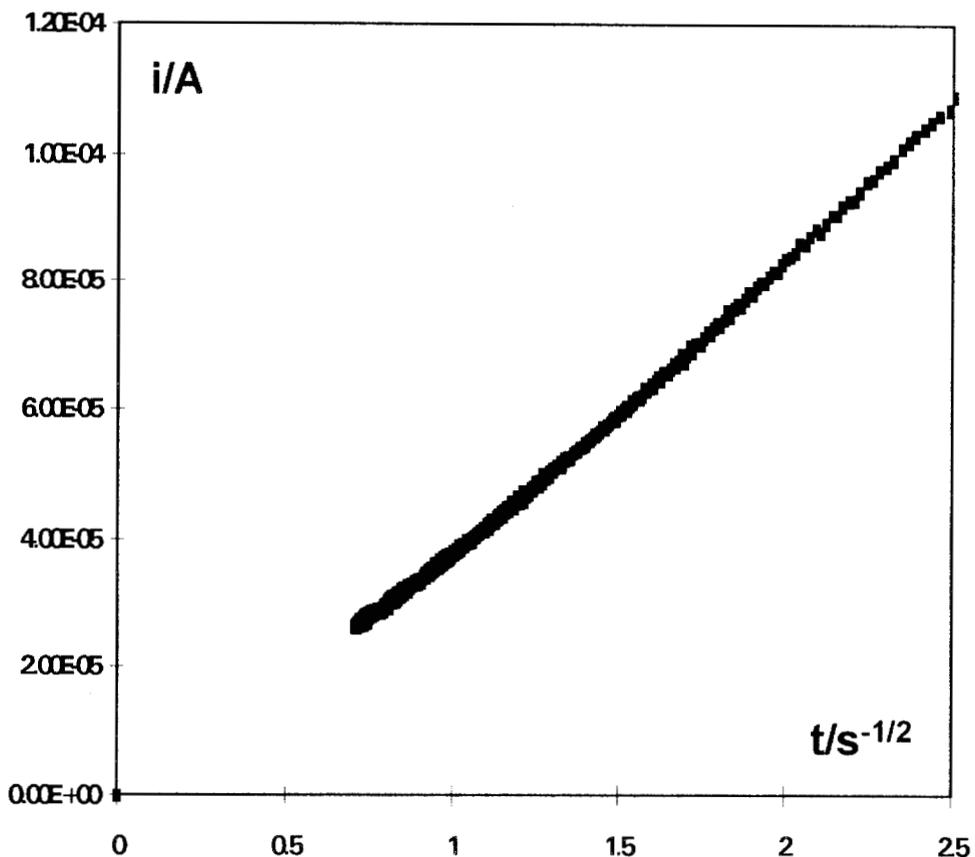


Figura 18. Gráfico $i = i(t^{-1/2})$ para la electronucleación de plata sobre carbón vítreo a partir de una disolución acuosa 2.2mM de AgNO_3 amortiguada a $\text{pNO}_3 = 0$.

2.4.1.2 Técnica de difusión estacionaria

En la figura 19 se muestran los cronoamperogramas de disco rotatorio obtenidos a -0.55mV (Potencial al cual, la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo es prácticamente cero), a diferentes velocidades angulares de rotación del electrodo de trabajo. En estos cronoamperogramas se aprecia que a velocidades angulares pequeñas y tiempos cortos, el proceso de formación electroquímica de una nueva fase, aún está controlado por la difusión de la especie electroactiva (se presenta todavía el máximo de corriente), pero a medida que la

velocidad angular se hace mayor, (con lo que se está aumentando el suplemento de especie electroactiva hacia el electrodo), el control difusional cambia por un control cinético. Sin embargo, en todas las velocidades angulares se alcanzan condiciones de estado estacionario a tiempos grandes (mesetas en los cronoamperogramas) es decir la presencia de corrientes límites catódicas para cada velocidad.

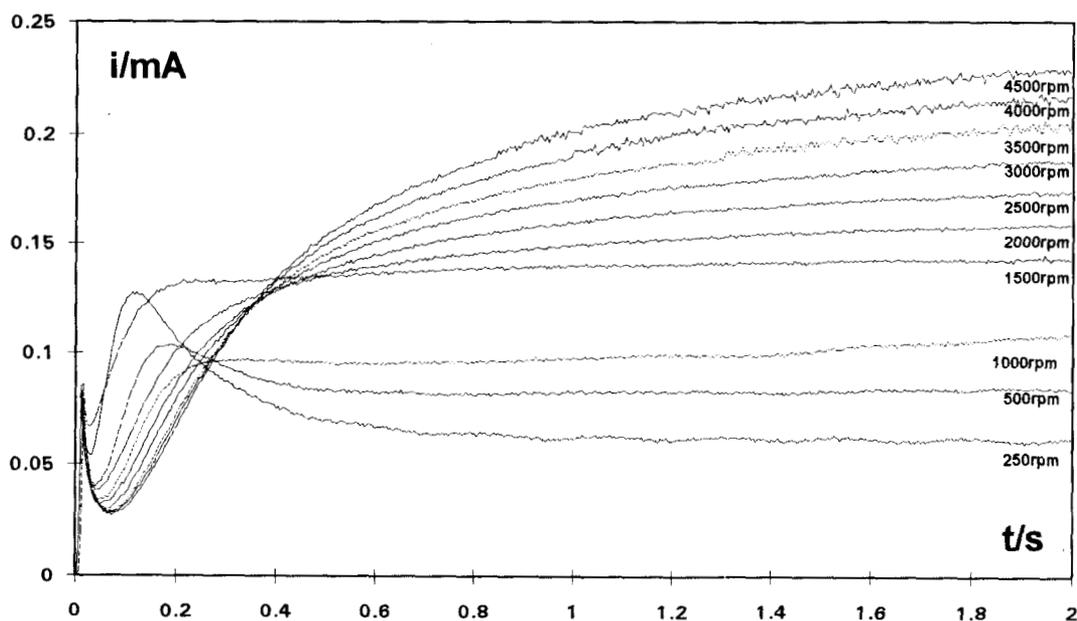


Figura 19. Cronoamperometrías con disco rotatorio para el depósito de plata sobre carbón vítreo a partir de una disolución acuosa, $[Ag(I)'] = 2.2mM$ y $1M$ en nitrato de potasio. Todas a un potencial de $-0.55mV$ vs E.S.C. , a las velocidades angulares indicadas.

A partir de la corriente límite catódica para cada velocidad angular impuesta al electrodo de trabajo, se construyó la gráfica mostrada en la figura 20, donde se puede apreciar que la corriente límite varía en forma directamente proporcional con la raíz cuadrada de la frecuencia de rotación ($R = 0.999$ y $(di_{l,c}/df^{1/2}) = 1.01 \times 10^{-5} A/s^{-1/2}$) y en el origen prácticamente es cero ($f = \omega/2\pi$, donde f es la frecuencia en s^{-1} y ω es la velocidad angular en revoluciones por segundo). De lo anterior se deduce que se cumple la ecuación de Levich, la cual es:

$$i_{l,c} = 0.620nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C\omega^{1/2} \quad (62)$$

Donde $i_{l,c}$ es la corriente límite catódica, A es el área del electrodo, C es la concentración de la especie electroactiva en el seno de la disolución, ν es la viscosidad de la disolución y ω es la velocidad angular del electrodo. Los otros términos tienen su significado acostumbrado.

A partir de la pendiente ($di_{l,c}/df^{1/2}$), se puede estimar el valor del coeficiente de difusión de la plata en este medio y con esta técnica el cual es $1.13 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (empleando el valor de $0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$ para la viscosidad de la disolución, el cual corresponde al del agua pura a 25° C).

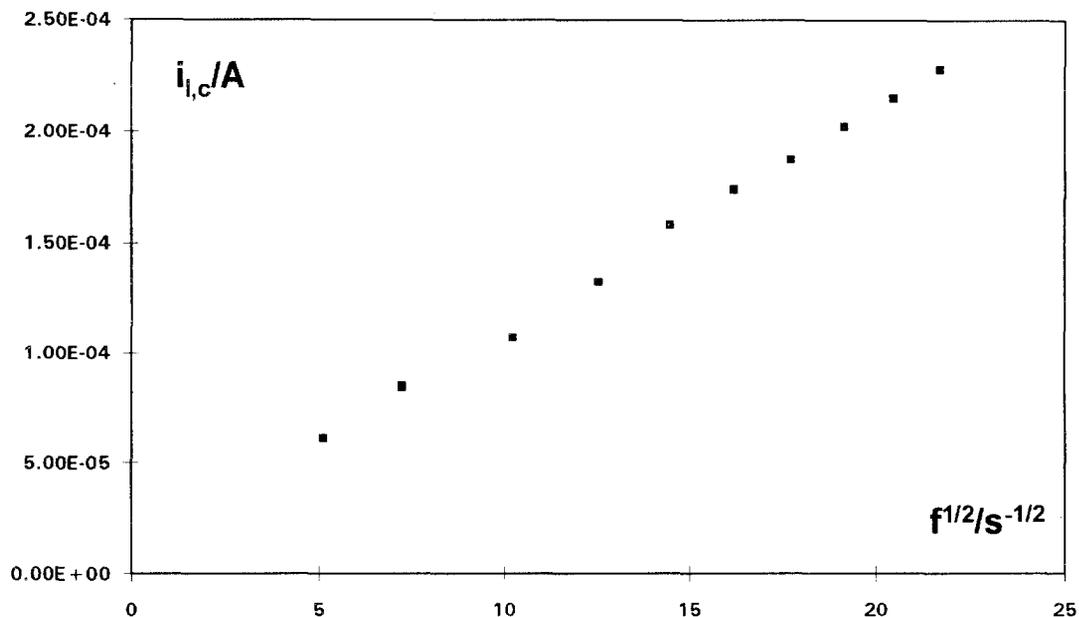


Figura 20. Variación de la corriente límite catódica con respecto a la raíz cuadrada de la frecuencia para el depósito de plata sobre carbón vítreo a partir de una disolución acuosa, $[Ag(I)] = 2.2 \text{ mM}$ y 1 M en nitrato de potásio.

Aunque los valores para el coeficiente de difusión para el ión plata libre en este sistema, determinados mediante las dos técnicas anteriores no coinciden, tampoco son muy distintos y es difícil a primera instancia el determinar cual es el más correcto.

2.4.2 Análisis del proceso de nucleación

Una vez determinado el valor del coeficiente de difusión, éste se ocupará en el cálculo de los parámetros propios de la nucleación (N , A , N_0 y N_s). En este caso se seleccionó el valor de $2.55 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, encontrado por la técnica de difusión no estacionaria; más adelante en este capítulo se explicará el porqué de esta elección.

2.4.2.1 Análisis de las partes crecientes de los transitorios.

La parte creciente de los transitorios potencioestáticos de la figura 17 puede ser analizada de acuerdo a las ecuaciones 41 (nucleación instantánea) y/o 43 (nucleación progresiva) para un proceso de nucleación limitado por la difusión de la especie electrodepositante y núcleos que crecen en forma tridimensional, sin tomar en cuenta el traslape de los campos difusionales alrededor de cada núcleo creciente.

En la figura 21 se muestra la variación de la corriente de la parte creciente de los transitorios de la figura 17, en función de la raíz cuadrada del tiempo, encontrándose un comportamiento lineal de esta variación, lo que significa que se puede ocupar la ecuación 41 es decir que la nucleación es instantánea. El proceso de nucleación de plata en solución acuosa de perclorato sobre carbón vítreo [55] también se lleva a cabo mediante nucleación tridimensional instantánea limitada por la difusión. Los valores de las intersecciones de estas líneas sobre el eje del tiempo se incrementan sistemáticamente con la disminución del sobrepotencial (esta situación no ha sido explicada adecuadamente por ningún autor, lo que podría ser interesante para analizar en investigaciones posteriores). En la tabla 2 se muestran los valores de las pendientes de dichas rectas así como el valor de la densidad numérica de núcleos de plata que se formaron instantáneamente, con crecimiento controlado por la difusión de la plata del

seno de la disolución al electrodo. El valor de N se calculó utilizando la pendiente obtenida de las rectas de la figura 21, ocupando la ecuación 41.

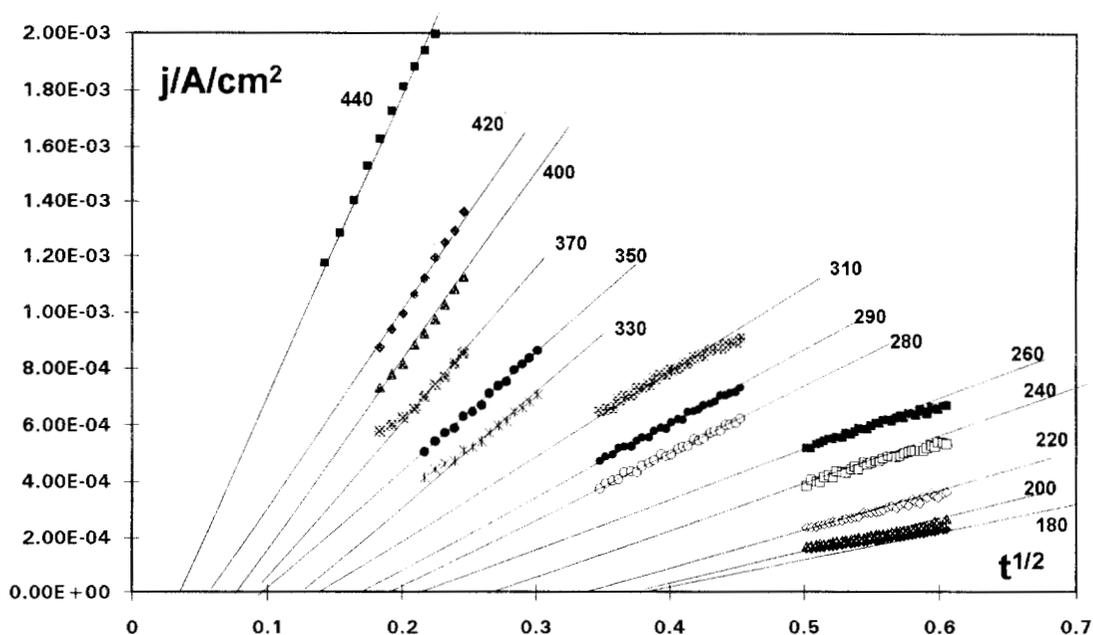


Figura 21. Gráficos de J vs $t^{1/2}$ para las partes crecientes de todos los transitorios potenciostáticos de la figura 17. A los potenciales negativos indicados.

Existe evidentemente una marcada dependencia de la corriente de crecimiento con los valores del sobrepotencial a una concentración dada. Esto implica que el número total de sitios disponibles para la nucleación es dependiente del potencial. A partir de los datos reportados en la tabla 2 se puede establecer que la densidad numérica de núcleos, crece en forma exponencial con el potencial aplicado. Este hecho podría deberse a que existen una distribución de sitios activos de diferente energía, los cuales nuclean a diferente sobrepotencial.

Tabla 2. Análisis de las partes crecientes de los transitorios de la figura 17 utilizando las pendientes de las líneas de la figura 21 y la ecuación 41.

$-E$ /mV	$10^4(di/dt)^{1/2}$ /Acm ⁻² s ^{-1/2}	$10^{-6}N$ /cm ⁻²	$\ln N$
440	103	9.15	16.0
420	77.5	6.91	15.7
400	64.2	5.73	15.6
370	45.4	4.05	15.2
350	42.4	3.78	15.1
330	34.8	3.11	14.9
310	25.1	2.24	14.6
290	24.1	2.15	14.6
280	22.8	2.04	14.5
260	14.6	1.30	14.1
240	14.4	1.28	14.1
220	12.3	1.10	13.9
200	8.70	0.78	13.6
180	7.08	0.63	13.4

Sin embargo, como se muestra en la figura 22, la corriente de la parte creciente de estos transitorios (sistema aquí estudiado), también muestra una relación lineal con $t^{3/2}$, lo que implicaría que la nucleación no es instantánea sino progresiva (ecuación 43), por lo tanto ocupando la pendiente de las líneas de la figura 22, se podrá estimar el valor del producto AN_0 . En la tabla 3 se reportan datos, tanto de la pendiente como de los valores encontrados para el producto AN_0 a cada potencial impuesto.

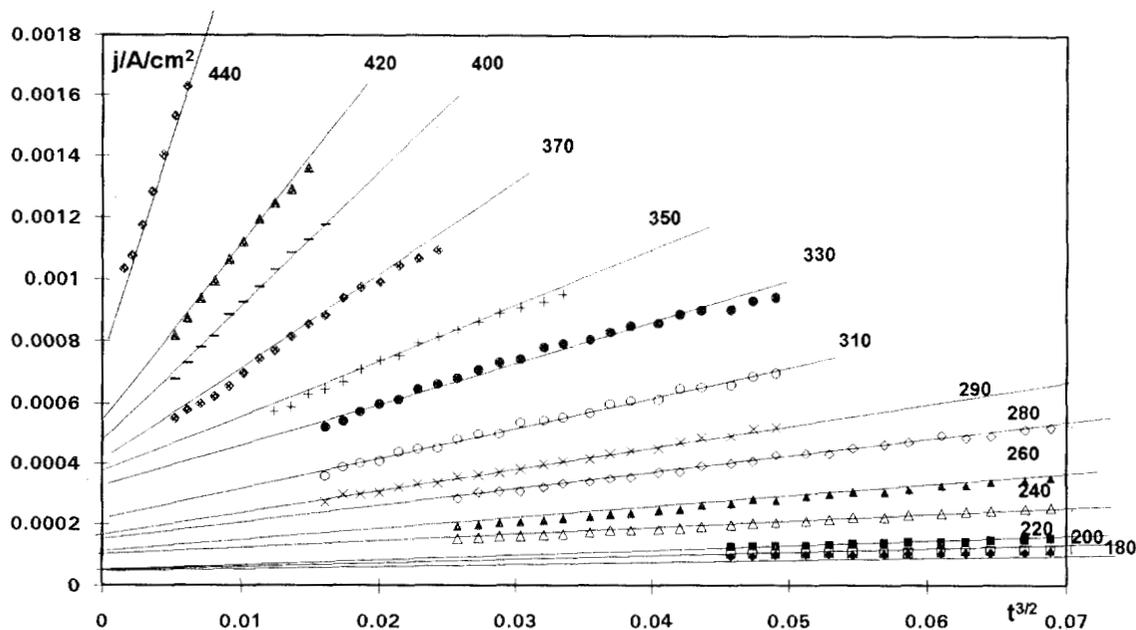


Figura 22. Gráficos de J vs $t^{3/2}$ para las partes crecientes de todos los transitorios potencioestáticos de la figura 17. A los potenciales negativos indicados.

Las líneas de la figura 22 interceptan al eje del tiempo en valores negativos y de nuevo los valores de las intersecciones son dependiente del potencial. Esta situación tampoco ha sido aclarada.

El análisis de los datos de la tabla 3 muestra que el $\ln ANo$ se comporta linealmente en todo el intervalo de potencial estudiado.

Tabla 3. Análisis de las partes crecientes de los transitorios de la figura 17 utilizando las pendientes de las líneas de la figura 22 y la ecuación 43.

E /mV	$10^4(di/dt^{3/2})$ /Acm ⁻² s ^{-3/2}	$10^{-6}ANo$ /s ⁻¹ cm ⁻²	$\ln(ANo)$
440	1420	190	19.1
420	564	75.5	18.1
400	459	61.4	17.9
370	298	39.9	17.5
350	183	24.4	17.0
330	127	16.9	16.6
310	100	13.4	16.4
290	73.9	9.89	16.1
280	54.6	7.31	15.8
260	38.1	5.10	15.4
240	24.5	3.28	15.0
220	13.9	1.86	14.4
200	9.18	1.23	14.0
180	7.84	1.05	13.9

De esta forma se muestra que el análisis de las curvas cronoamperométricas, de la manera descrita en esta sección, es poco específica ya que predice de manera indiferente los dos tipos de nucleaciones. La contradicción en comportamiento de nucleación encontrado anteriormente puede ser debida, a la suposición requerida para el análisis anterior, de que los núcleos crecen en forma independiente unos de otros bastante antes del máximo de corriente. Esto último podría indicar que a tiempos mucho menores que el tiempo de aparición del máximo, el traslape de campos de difusión ya se manifiesta en el proceso de nucleación .

2.4.2.2 Análisis considerando el traslape de los campos de difusión.

Para esta forma de analizar los transitorios es necesario clasificar al proceso de nucleación como instantáneo ó progresivo. Como se ha indicado en la sección 1.3.4 existen varias criterios para llevar a cabo dicha clasificación, uno de los cuales emplea una relación adimensional (ecuaciones 57 y 58). Esta relación utiliza las coordenadas del máximo del transitorio potencioestático y depende del coeficiente de difusión.

Se espera un valor para la relación adimensional anterior de **0.7153** en el caso de una nucleación **instantánea** ó un valor de **0.9034** para el caso de una nucleación **progresiva**. De la figura 23 se establece que para todo el intervalo de potencial aquí estudiado esta relación está más próxima a la correspondiente a una nucleación progresiva que a una relación instantánea, sin ser estrictamente (según esta forma de clasificar la nucleación) nucleación progresiva "pura". Cabe destacar que el valor de la relación adimensional experimental es prácticamen independiente del potencial aplicado, lo que indicaría que el tipo de nucleación es independiente del potencial, en este caso.

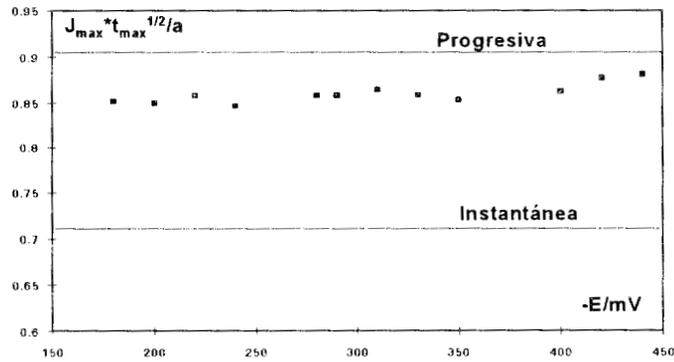


Figura 23. Variación del parámetro adimensional $J_{max} t_{max}^{1/2} / a$ en función del potencial. $a = nFD^{1/2}t^{1/2}$

Otro criterio quizá más conveniente y confiable (sobre todo cuando se desconoce el coeficiente de difusión) para clasificar al tipo de nucleación que se presenta, es mediante la comparación del transitorio potenciostático completo, presentado (en una forma adimensional), con los transitorios teóricos de las ecuaciones 51 y 52 correspondiente a una nucleación instantánea y progresiva respectivamente. Esta comparación se presenta en la figura 24.

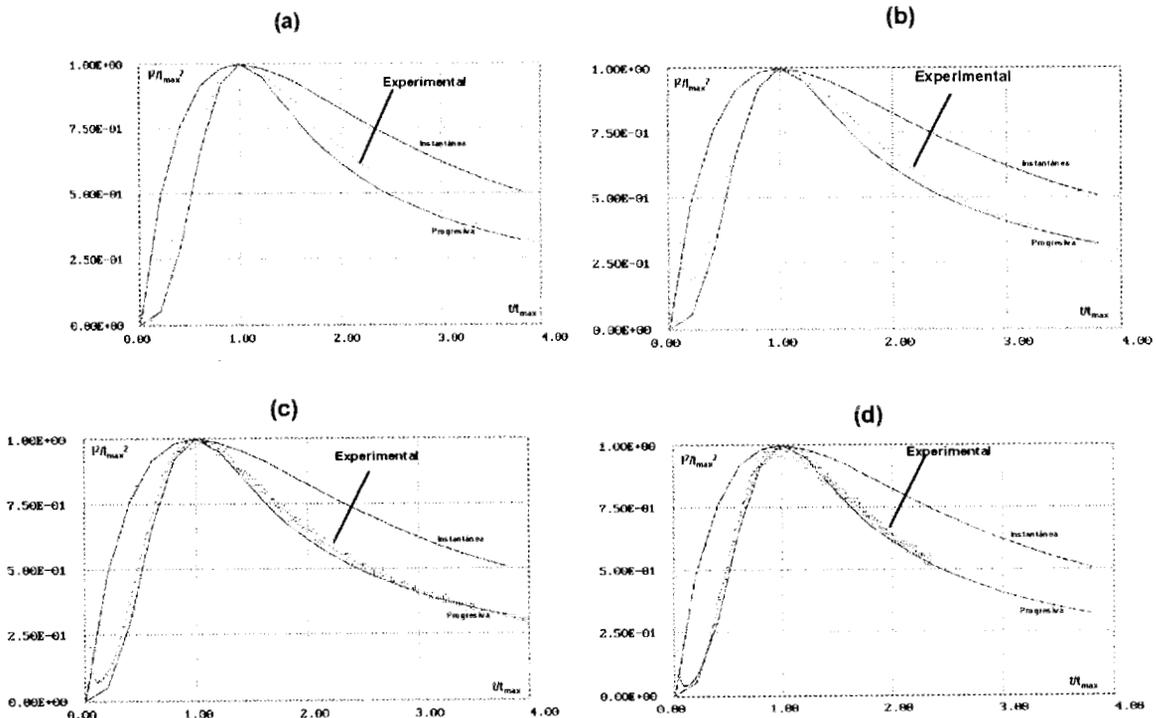


Figura 24. Comparación de los gráficos teóricos adimensionales (líneas continuas) para las nucleaciones instantánea y progresiva con los datos experimentales (línea punteada) del depósito de plata sobre carbón vítreo, a partir de una disolución acuosa 2.2mM en $AgNO_3$ y 1M en KNO_3 a un potencial impuesto de (a) -440 (b) -420 (c) -280 (d) -220 mV vs ESC.

De nuevo el comportamiento de la nucleación de plata en este sistema se apega más al correspondiente de una nucleación progresiva. Es importante puntualizar que esta forma de clasificación toma en cuenta a todo el transitorio y no sólo al máximo, y es independiente del coeficiente de difusión.

El tratamiento de los transitorios potencioestáticos a través de los máximos, mediante el modelo que considera el traslape de las zonas de difusión, requiere que el producto $J_{max}^2 * t_{max}$ sea independiente de las velocidades de nucleación y crecimiento (ver ecuaciones 50a y 50b). Por lo tanto a una concentración dada de especie electrodepositante, $J_{max}^2 * t_{max}$ no deberá variar con el sobrepotencial, para potenciales lo suficientemente catódicos, para los cuales la concentración superficial de los iones plata sea virtualmente cero. En la tabla 4 (donde se reportan los resultados del análisis de los máximos de corriente) se muestra que este hecho se cumple dentro del error experimental.

Ocupando el valor de $2.55 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ para el coeficiente de difusión de la plata y $2.2 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^3$ para la concentración, en las ecuaciones 50a y 50b se tiene que para una nucleación instantánea, $J_{max}^2 * t_{max}$ debe de ser igual a $1.83 \times 10^{-7} \text{ A}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}$ y para una nucleación progresiva debe de ser igual a $2.93 \times 10^{-7} \text{ A}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}$. Comparando estos valores con los reportados en la tabla 3 se corrobora que el tipo de nucleación que mejor representa a los datos experimentales es la **progresiva**.

A partir del valor medio de este producto, el valor del coeficiente de difusión para la plata puede ser estimado, mediante la ecuación 50b. En este caso es de $2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, lo cual está en correspondencia con el obtenido por medio de la ecuación de Cottrell ($2.55 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$). Por esta razón es que se selecciono este valor para el análisis de los transitorios.

tabla 4. Análisis de los máximos de corriente para el depósito de plata sobre carbón vítreo.

$-E$ /mV	t_{max} /s	$10^5 i_{max}$ /A	$10^4 J_{max}$ /Acm ⁻²	$J^*t^{1/2}/a$	$10^5 D$ /cm ² s ⁻¹ *	$10^{-6} ANo$ /s ⁻¹ cm ⁻² **	$10^{-5} Ns$ /cm ⁻² ***	$10^7 J_{max}^2 t_{max}$ /A ² cm ⁻⁴ s
180	1.20	3.29	4.65	0.85	2.220	1.03	8.04	2.599
200	1.03	3.55	5.03	0.85	2.212	1.40	9.37	2.589
220	0.85	3.94	5.57	0.86	2.255	2.11	11.5	2.640
240	0.61	4.61	6.52	0.85	2.196	3.95	15.8	2.571
280	0.40	5.74	8.12	0.86	2.256	9.54	24.5	2.641
290	0.36	6.10	8.63	0.86	2.257	12.1	27.6	2.642
310	0.29	6.80	9.61	0.86	2.290	18.7	34.3	2.681
330	0.22	7.70	10.9	0.86	2.259	30.8	44.0	2.645
350	0.19	8.33	11.8	0.85	2.230	42.2	51.5	2.610
400	0.12	10.6	15.0	0.86	2.279	112	83.9	2.668
420	0.10	11.6	16.4	0.88	2.358	156	99.3	2.760
440	0.07	14.6	20.7	0.88	2.381	402	159	2.787

*calculado a partir de la ecuación 50b

**estimado mediante la ecuación 50.

*** calculado utilizando la ecuación 53

Una vez que se establece que la nucleación es progresiva, la velocidad de nucleación del estado estacionario (ANo) a varios potenciales, puede ser calculada a través de la corriente máxima, por medio de la ecuación 50, los valores de éste modo obtenidos aparecen en la tabla 4 así mismo se puede estimar la densidad numérica de nucleación por medio de la ecuación 53.

2.4.2.3 Análisis de los máximos de corriente, tomando en cuenta las zonas de exclusión [44].

La tercera forma de analizar los transitorios es mediante el método propuesto por Scharifker y Mostany [44]. Mediante este método no es necesario clasificar a la nucleación, ya que dentro de los formalismos en que se basa (ver sección 1.4), la nucleación instantánea y progresiva son consideradas como casos límite. Además se pueden determinar por separado la velocidad de nucleación y la densidad numérica de

sitios activos para la nucleación, situación que mediante ninguna de las dos formas anteriores se puede lograr.

En la tabla 5 se resumen los resultados encontrados mediante esta última forma de analizar los transitorios.

Tabla 5. Análisis de los transitorios mediante el programa EQ001.

-E /mV	A /s⁻¹	lnA	10⁻⁶No /cm⁻²	lnNo	10⁻⁶Ns /cm⁻²	lnNs	Ns/No	10⁻⁶ANo /s⁻¹cm⁻²	Ln(ANo)
180	1.71	0.54	1.49	14.21	1.46	14.19	0.98	2.54	14.75
200	2.2	0.79	1.64	14.31	1.75	14.37	1.07	3.60	15.10
220	2.15	0.77	2.27	14.64	2.03	14.52	0.89	4.88	15.40
240	3.84	1.35	2.72	14.81	2.94	14.89	1.09	10.4	16.16
280	4.59	1.52	4.82	15.39	4.31	15.28	0.89	22.1	16.91
290	5.15	1.64	5.44	15.51	4.85	15.39	0.89	28.0	17.15
310	5.4	1.69	7.45	15.82	5.81	15.58	0.78	40.2	17.51
330	8.09	2.09	8.74	15.98	7.71	15.86	0.88	70.7	18.07
350	10.85	2.38	9.51	16.07	9.31	16.05	0.98	103	18.45
400	13.74	2.62	17.9	16.70	14.3	16.48	0.8	246	19.32
420	16.15	2.78	28.6	17.17	15.6	16.56	0.55	462	19.95
440	15.02	2.71	48.1	17.69	24.0	16.99	0.51	722	20.40

Una vez calculados los valores de A y No estos pueden ser utilizados para generar los transitorios teóricos (predichos por el modelo de Scharifker y col 44), mediante la ecuación 54. Algunos ejemplos típicos de esto se muestran en la figura 25 (en todos los casos se utilizó el valor de $2.55 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ para el coeficiente de difusión de los iones plata. En esta misma figura se comparan los transitorios del modo anterior obtenidos, con los transitorios experimentales.

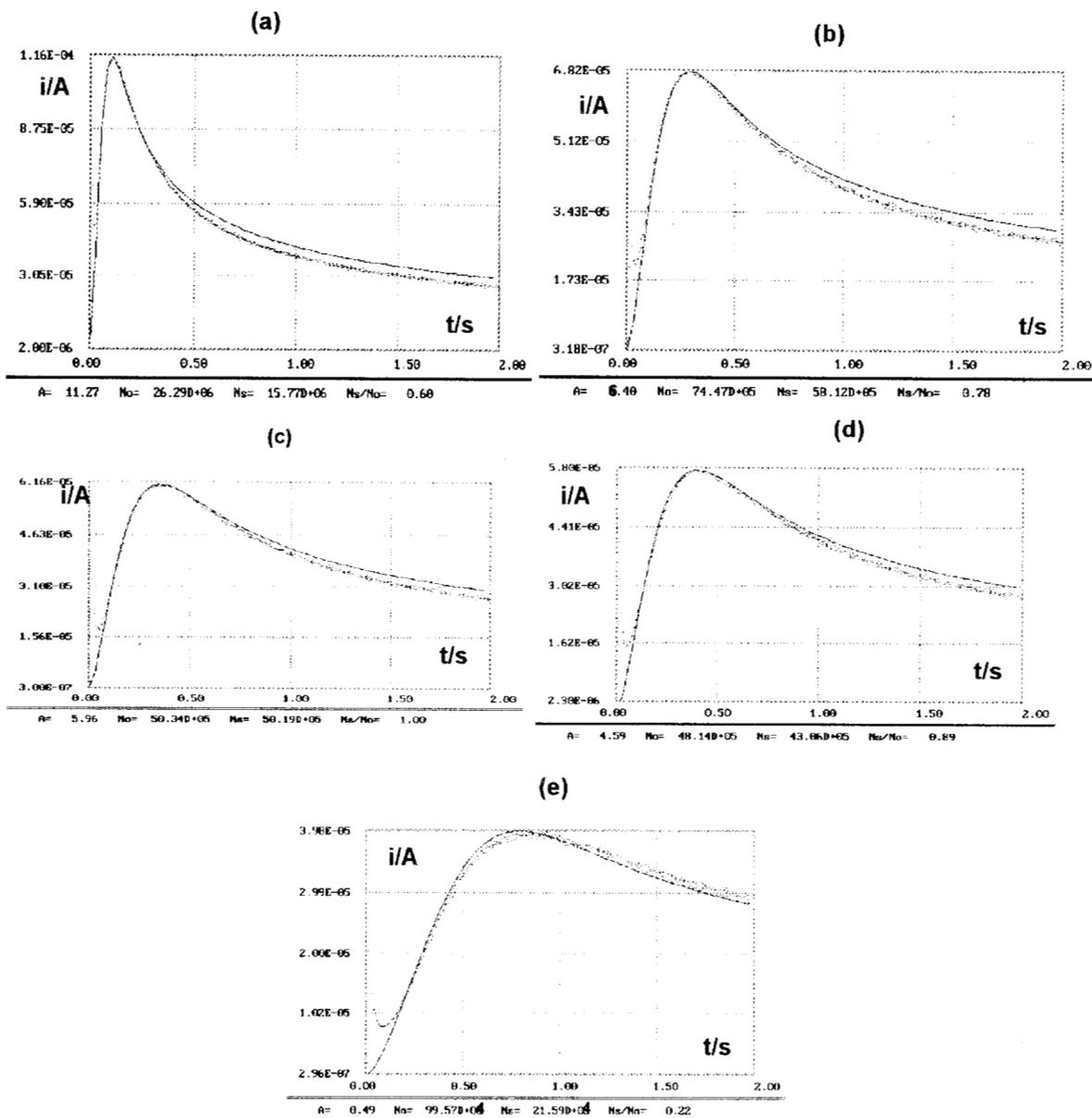


Figura 25. Transitorio experimental (puntos) obtenido al imponer un potencial al electrodo de (a) -420, (b) -310, (c) -290, (d) -280, (e) 220 mV y teórico (línea continua) calculado mediante la ecuación 54 con los valores de (a) $A = 11.27$ y $N_0 = 26.29 \times 10^6$, (b) $A = 6.4$ y $N_0 = 74.47 \times 10^5$, (c) $A = 5.96$ y $N_0 = 50.34 \times 10^5$, (d) $A = 4.59$ y $N_0 = 48.14 \times 10^5$, (e) $A = 0.49 \text{ s}^{-1}$ y $N_0 = 99.57 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$, encontrados mediante el programa EQ001.

De la comparación anterior queda claro que el modelo de la referencia 33 representa bastante bien a los resultados experimentales obtenidos en esta parte de la tesis.

La capacidad predictiva del modelo ocupado para estudiar la nucleación en esta última parte ha sido comprobada en varios trabajos [56-59], donde se han comparado las densidades numéricas de saturación de núcleos, obtenidas a través del análisis de los transitorios ($N_{s,i}$) y las obtenidas por microscopía directa de la superficie del electrodo ($N_{s,m}$). La concordancia entre los valores numéricos de N_s calculados por ambos métodos presenta resultados excelentes, especialmente en el estudio de la nucleación de plata en el sistema que se tratará en el capítulo 4 [59].

El poder determinar la velocidad de nucleación por separado es de gran importancia para el estudio de la nucleación, desde el punto de vista de la teoría atomística. Esto se debe a que la variación del logaritmo natural de la velocidad de nucleación con el potencial, puede ser utilizada para evaluar el número de átomos que forman el núcleo crítico (ecuación 2b). En la figura 26 se muestra la variación del logaritmo natural de la velocidad de nucleación con respecto al potencial y se puede apreciar un cambio de pendiente.

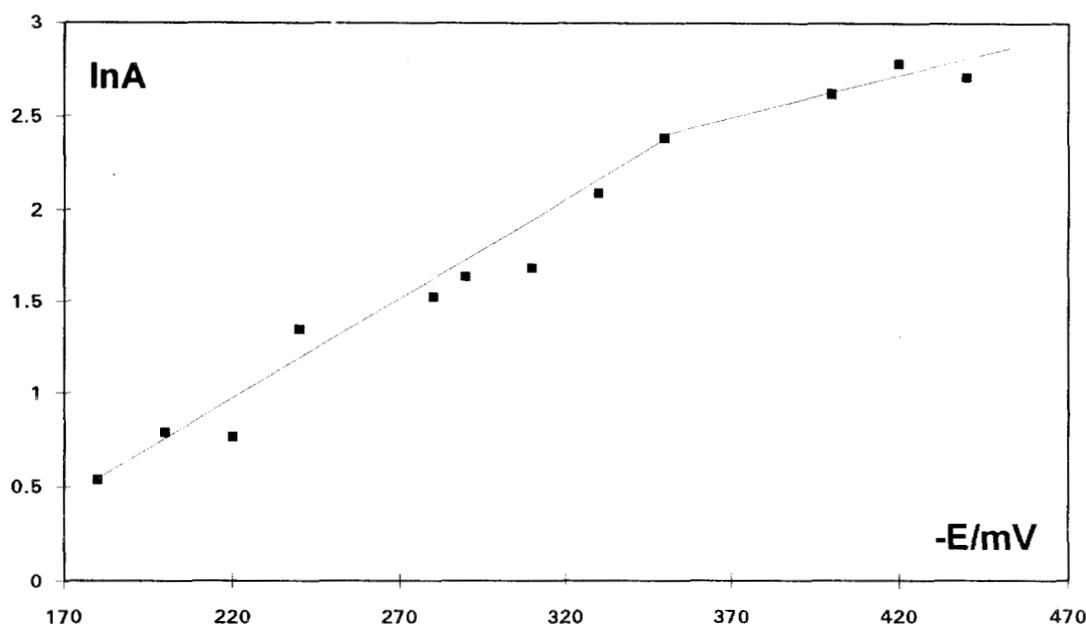


Figura 26. Dependencia del logaritmo natural de la velocidad de nucleación con el sobrepotencial para la electronucleación de plata sobre carbón vítreo a partir de disoluciones acuosas 2.2mM de AgNO_3 y $\text{pNO}_3 = 0$.

A partir de los valores de las pendientes de las rectas que se muestran en la figura 26 y ocupando la ecuación 2b con una temperatura de 25°C y un coeficiente de transferencia α de 0.5, se encontró que para el intervalo de potencial de -180 a -350 mV, el número de átomos que forman el núcleo crítico es de 1, lo que significa que la agrupación de 2 átomos forman un núcleo estable. Mientras que para el intervalo de potencial de -350 a -420 mV, el número de átomos que forman el núcleo crítico es de cero, lo que significa que un sitio activo hace las veces de núcleo crítico, es decir que la descarga de un único átomo sobre la superficie del sustrato se puede considerar un núcleo estable, el cual puede crecer espontáneamente al valor de supersaturación correspondiente.

Estos resultados indican que el proceso de nucleación se lleva a cabo por incorporación directa de átomos desde la solución y no a través de adátomos. El resultado anterior concuerda con lo obtenido por Milchev y col. [25,26] quienes estudian

la electrocristalización de la plata en este mismo sistema, pero a una concentración 6mM y a una temperatura de 36°C.

Estos autores determinan el tamaño del núcleo crítico mediante la variación de la velocidad de nucleación del estado estacionario con el potencial, esta velocidad la determinaron a partir de la pendiente de las curvas $N=N(t)$, es decir que mediante el conteo directo de los núcleos formados.

Estos valores tan pequeños para el número de átomos que forman el núcleo crítico, sugiere que la teoría clásica de la nucleación no es aplicable [25,26], ya que utiliza en su desarrollo cantidades macroscópicas como lo es la tensión superficial.

En la figura 27 se presenta la variación de la densidad numérica de número de sitios activos de nucleación, observándose que esta densidad crece en forma exponencial con el potencial aplicado. Esta situación denota la importancia que tiene el utilizar a A y no a A_{No} para hacer cálculos del número de átomos que forman el núcleo crítico.

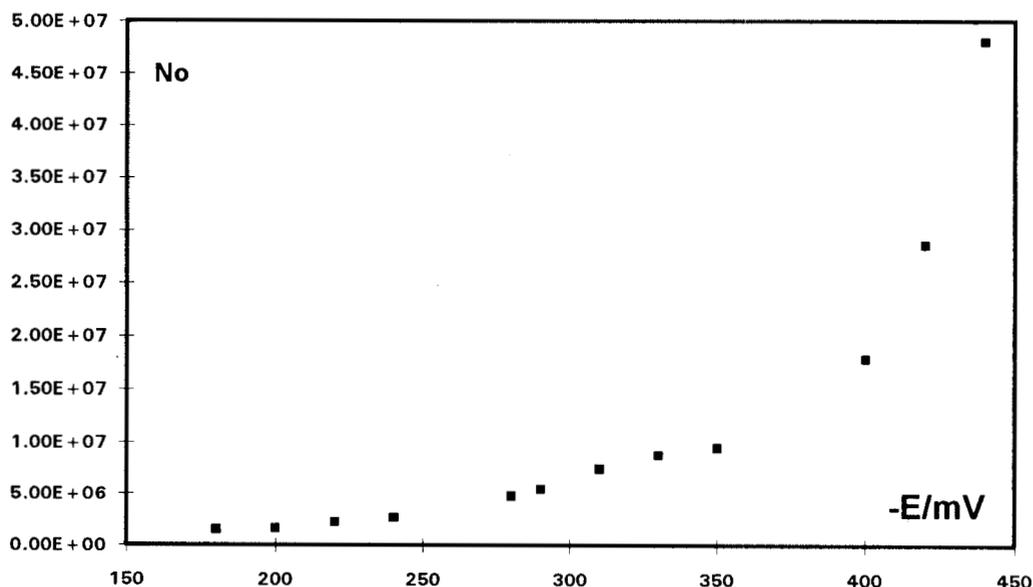


Figura 27. Dependencia de la densidad numérica de sitios activos para la nucleación con el sobrepotencial, para la electronucleación de plata sobre carbón vítreo a partir de disoluciones acuosas 2.2mM de $AgNO_3$ y $pNO_3 = 0$.

La densidad numérica de saturación de núcleos presenta de igual forma una tendencia a crecer en forma exponencial con el potencial (ver figura 28). Esta densidad, puede ser comparada con los datos obtenidos mediante el conteo de núcleos formados por la observación directa de la superficie del electrodo.

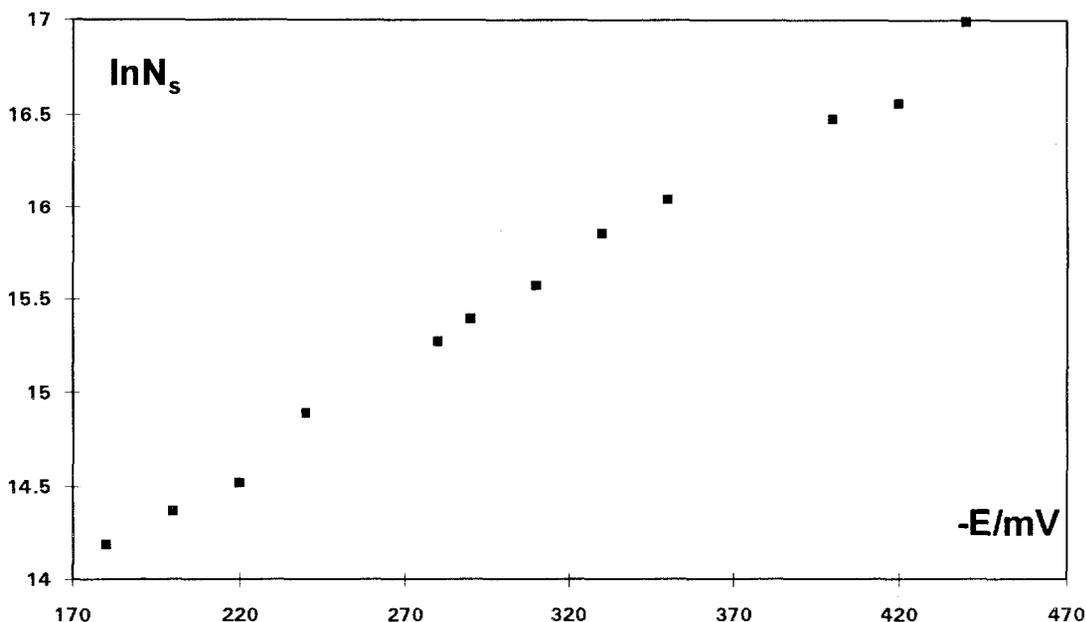


Figura 28. Variación del logaritmo natural de la densidad numérica de saturación de núcleos con el sobrepotencial. N_s fue calculada para cada potencial con los valores correspondientes de A y N_0 obtenidos mediante el programa EQ001.

2.5 Comparación entre algunos datos obtenidos mediante la serie de análisis anteriores.

En la figura 29 se presenta la variación del logaritmo natural de la velocidad de nucleación del estado estacionario con el potencial, obtenida mediante las tres formas anteriores de análisis. Algo importante a hacer notar, es que en los tres casos se obtiene un comportamiento lineal y que las pendientes, en los tres casos, son prácticamente iguales, aunque a un potencial dado siempre se cumple que el valor de $\ln(A N_0)$ es mayor si se obtiene por medio del programa. Así mismo, cabe señalar que a bajos

potenciales, los valores encontrados por el método que considera que los núcleos crecen en forma independiente (método uno) y los obtenidos por el método que considera el traslape de campos de difusión y clasifica a la nucleación son muy parecidos, lo que puede indicar que el traslape de éstos campos se hace más importante conforme el potencial se incrementa.

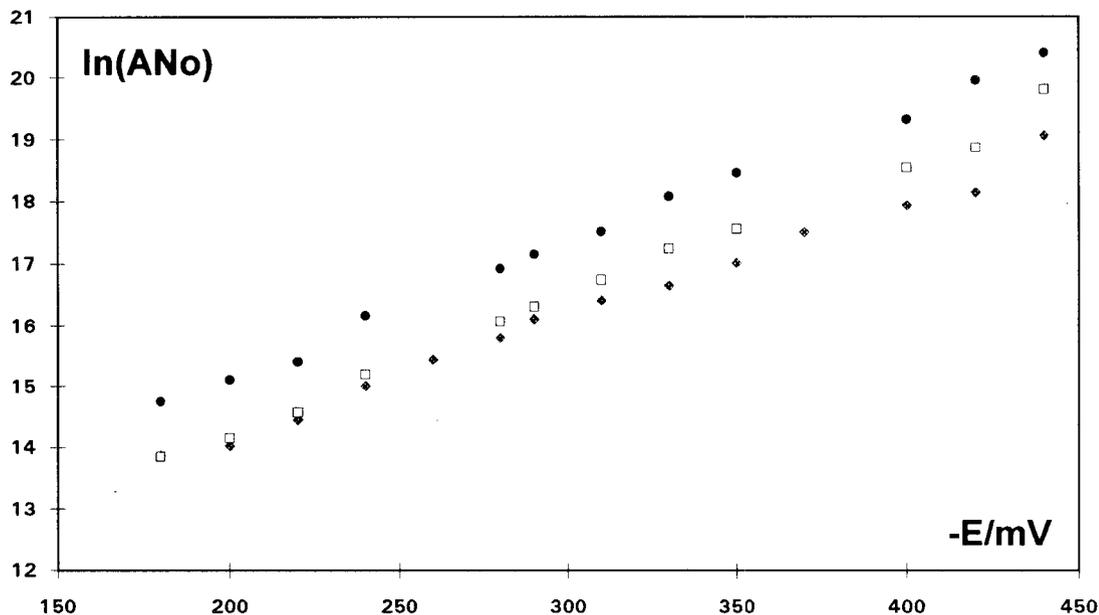


Figura 29. Variación del logaritmo natural de la velocidad de nucleación del estado estacionario con el potencial. Los valores de A_{No} han sido calculados de diferentes maneras . Círculos (EQ001). Cuadros (corriente del máximo) y Rombos (parte creciente del transitorio)

A partir del valor de las pendientes de la gráfica anterior, también es posible hacer una estimación del número de átomos que forman el núcleo crítico. En éste caso resulto ser igual a un átomo en todo el intervalo de potencial. Ésta situación contrasta con lo obtenido anteriormente (ver figura 26), donde el tamaño del núcleo crítico, se encontró que variaba con el potencial. Esta situación se puede deber, a que al calcular el tamaño del núcleo crítico de esta última forma, se requiere de la suposición que N_0 no cambia apreciablemente con el potencial, y por lo tanto la variación de A_{No} con el potencial se debe únicamente a la variación de A . Es por esto que la suposición anterior

es errónea ya que N_0 varía en forma exponencial con el potencial. Apesar de esto, casi no hay diferencia en el número de átomos que forman el núcleo crítico, ya sea que se estime mediante la pendiente de la curva $\ln AN_0 - E$ o mediante $\ln A - E$. Sin embargo existe diferencia en el comportamiento de n_k (número de átomos que forman el núcleo crítico) con el potencial.

Por lo que respecta a la variación de la densidad numérica de saturación de núcleos, tampoco se encontró correspondencia entre los valores obtenidos mediante las tres técnicas anteriores (ver figura 29), sin embargo se mantiene la tendencia respecto a que a un potencial dado, N_s es mayor cuando se calculó mediante el programa EQ001.

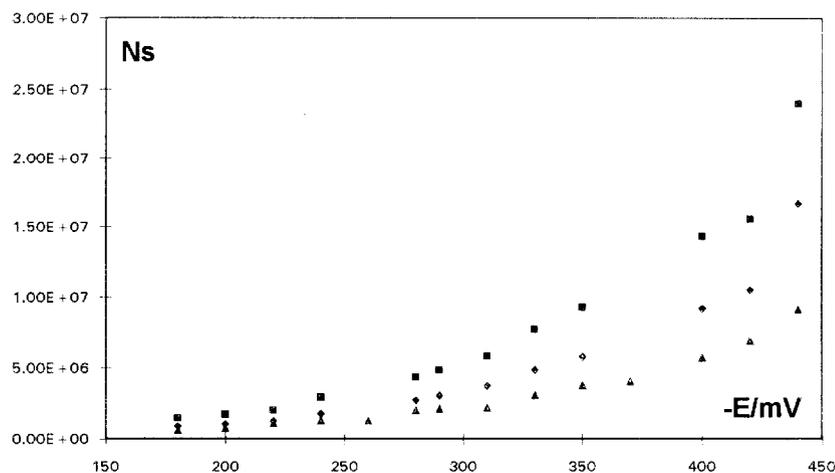


figura 29. Variación de la densidad numérica de saturación de núcleos con el potencial . Cuadros (EQ001), Rombos (tiempo de máximo) y Triangulos (parte creciente del transitorio).

Como última comparación se presenta en la figura 30 la variación del logaritmo natural de la velocidad de nucleación del estado estacionario con el sobrepotencial , obtenidas mediante el máximo de corriente (ecuación 50) y mediante el tiempo del máximo (ecuación 48). De esta comparación se establece que es indiferente utilizar una u otra coordenada del máximo para el cálculo de los parámetros electrocinéticos de la nucleación mediante la segunda forma de análisis aquí realizado.

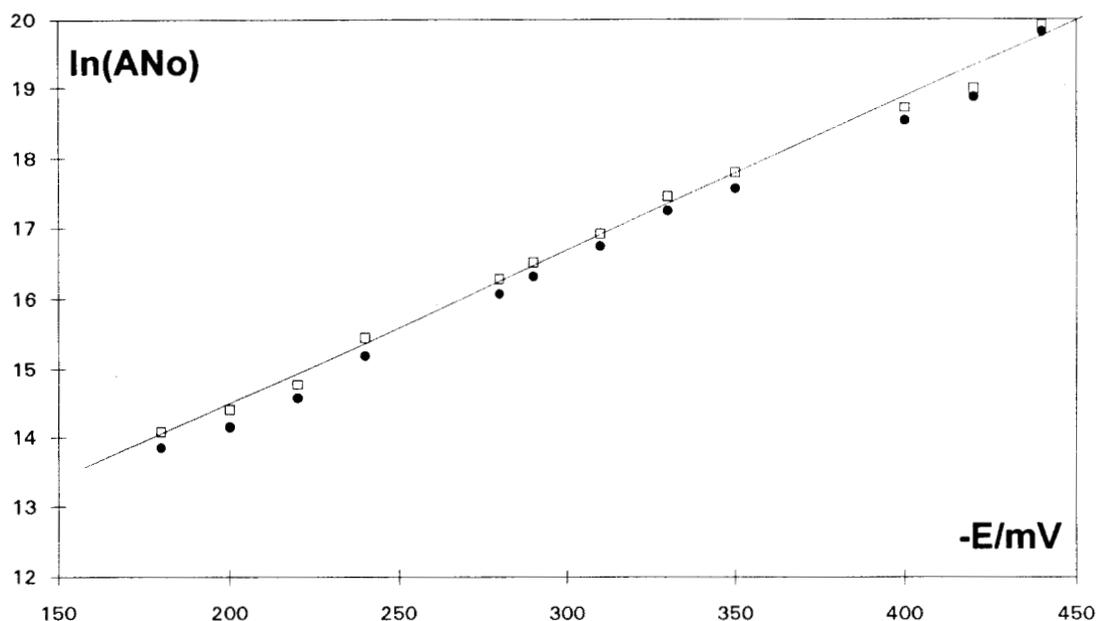


Figura 30. Variación del logaritmo natural de la velocidad de nucleación del estado estacionario con el potencial. Cuadros (tiempo del máximo), Círculos (corriente del máximo).

2.6 Conclusiones del capítulo 2

Como conclusiones de éste segundo capítulo, donde se estudió la electronucleación de la plata sobre carbón vítreo a partir de una disolución acuosa de nitrato de plata 2.2mM y 1M en nitrato de potasio, utilizando la técnica potenciostática (imponiendo al electrodo pulsos simples de potencial) se puede decir que :

*Existen al menos dos formas energéticamente distintas en que se deposita la plata sobre el carbón vítreo (lo que quedó de manifiesto en el estudio voltamperométrico previo)

*El mecanismo de formación de núcleos en este medio, es mediante la incorporación directa de los iones plata desde el seno de la disolución con núcleos que crecen en forma hemisférica mediante control difusional. El número de átomos que forman el núcleo crítico es de igual a uno para los potenciales catódicos estudiados,

hasta -350mV y a partir de este valor de potencial (en sentido catódico), es igual a cero, lo que significa que un sitio activo hace las veces de núcleo crítico.

*Por lo que se refiere a los modelos utilizados para estimar los parámetros electrocinéticos de la nucleación, se puede decir que, los que clasifican al tipo de nucleación como instantánea ó progresiva (primera y segunda forma de análisis realizados en este capítulo), ofrecen una buena descripción cualitativa, pero en éste caso, no se pueden considerar del todo adecuados, ya que la forma de nucleación que se presenta en el sistema de estudio, no corresponde exactamente a ninguna de las ya citadas, si bien, se podría apegar más a la progresiva (como lo muestran los criterios de clasificación). El modelo propuesto por Scharifker y Mostany al no necesitar de tal clasificación, logra representar mejor los hechos experimentales, situación que queda de manifiesto al lograr reproducir los resultados obtenidos por otros investigadores [25,26], mediante una técnica diferente a las aquí usadas. Este resultado no es en absoluto trivial ya que muchos autores [45,46,66-70] continúan utilizando los métodos 1 y 2 únicamente, aun varios años después de aparecido el método 3.

CAPÍTULO 3

ESTUDIO POTENCIOSTÁTICO DE LA ELECTROCRISTALIZACIÓN DE LA PLATA SOBRE CARBÓN VÍTREO EN EL SISTEMA $\text{Ag(I)-NH}_3\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$. (INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE LA ESPECIE ELECTRODEPOSITANTE)

Capítulo 3

Estudio potencioestático de la electrocristalización de la plata sobre carbón vítreo en el sistema $\text{Ag(I)-NH}_3\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$. (influencia de la concentración de la especie electrodepositante)

3.1 Introducción

En éste capítulo se estudia el proceso de electronucleación de plata sobre carbón vítreo a partir de disoluciones acuosas amoniacales 1M en nitrato de potasio (como electrolito soporte), donde la especie predominante de el ión plata es el complejo diamínplata(I) . Este tipo de disoluciones amoniacales son muy importantes, ya que se ha demostrado recientemente [2-5] que pueden ser utilizadas como baños lixiviantes (alternativos a la cianuración tradicional), del tipo no contaminantes, en los procesos de extracción de metales preciosos (como la plata) a partir de minerales que los contengan, e inclusive de otro tipo de fuentes (por ejemplo películas fotográficas). Por esta razón es importante desarrollar estudios en este tipo de medios, para que lleguen a fomentar su empleo, en bien del equilibrio ecológico. En esta parte se analiza la influencia de la concentración de plata sobre los parámetros cinéticos (A, N_o, N_s) de su electronucleación sobre carbón vítreo, así como la influencia del potencial.

3.2 Análisis Termodinámico

Este estudio se llevó a cabo en disoluciones acuosas de plata 2.2, 4, 6 y 10mM a las cuales se les impuso las condiciones de $\text{pH} = 11$, $\text{pNH}_3 = -0.2$ y $\text{pNO}_3 = 0$. Al igual que en el capítulo 2 se realizó un estudio termodinámico de las disoluciones en las condiciones antes mencionadas.

En la figura 31 se muestra un ejemplo del tipo de diagramas obtenidos del estudio termodinámico realizado. A partir de éste, se establece que en las condiciones de trabajo

($p\text{NH}_3 = -0.2$), la especie química predominante del ión plata en todas las disoluciones es el complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ (diamínplata(I)).

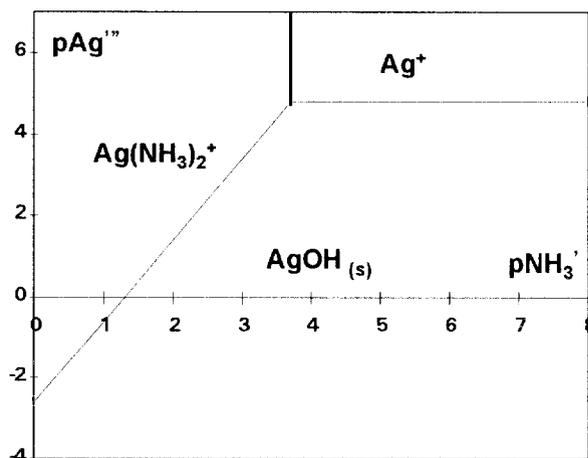


Figura 31. Diagrama de existencia - predominio $p\text{Ag} = f(p\text{NH}_3)$ para las especies solubles e insolubles de la plata en disoluciones con amortiguamiento en $\text{pH} = 11$ y $p\text{NO}_3 = 0$.

3.3 Estudio Voltamperométrico

En la figura 32 se muestran voltamperogramas de barrido triangular típicos, obtenidos en las disoluciones correspondientes a la concentración más baja y más alta de plata aquí estudiadas. Estos voltamperogramas muestran las características cualitativas propias del proceso de nucleación, ya señalados en el capítulo dos de esta tesis. Es necesario señalar que en esta ocasión tampoco fueron reproducibles los voltamperogramas de ciclos sucesivos, por la razón antes descrita en la sección 2.3. La relación de carga anódica-carga catódica para el voltamperograma de la concentración 10mM es de 0.97 y para la 2.2mM es de 0.95.

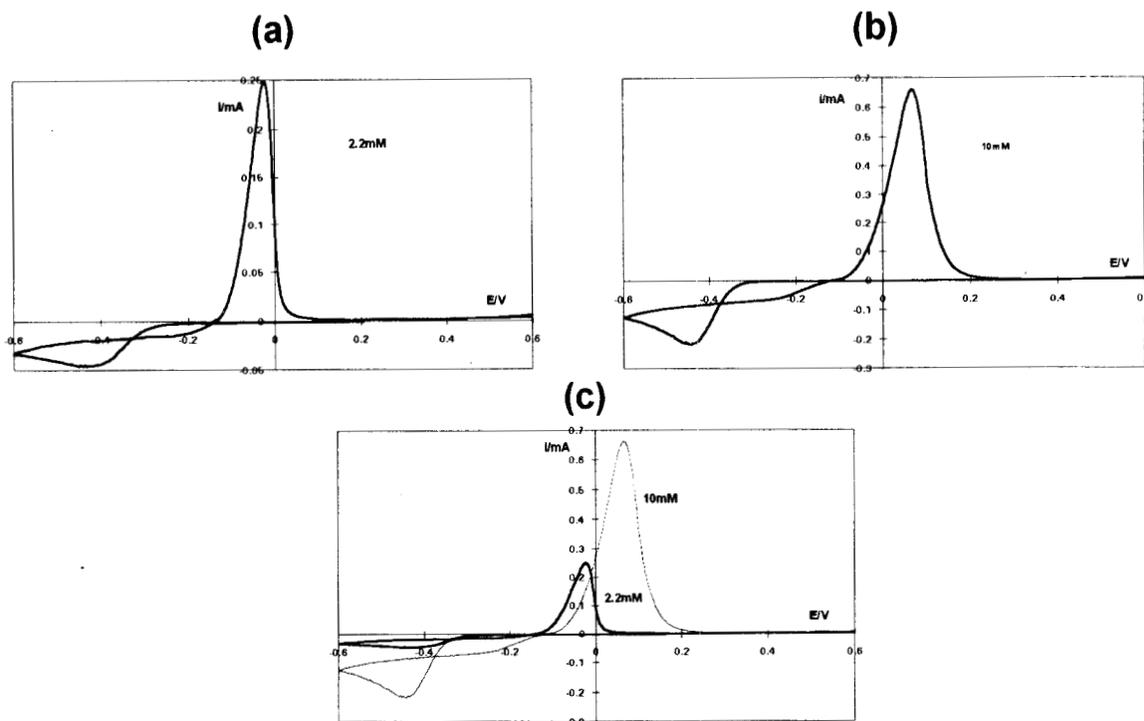


Figura 32. Voltamperometrías de barrido triangular para la electroreducción de plata sobre carbón vítreo a partir de (a) una disolución acuosa 2.2mM de AgNO_3 , con un $\text{pH}=11$, $\text{pNO}_3=0$ y $\text{pNH}_3=-0.2$, (b) igual que (a) pero 10mM en AgNO_3 , (c) comparación de (a) y (b). Todas a una velocidad de barrido de 100mV/s.

A partir de voltamperogramas como los anteriores, para cada concentración, se seleccionaron los potenciales a imponer en la técnica potenciostática. Es importante hacer notar el desplazamiento anódico que sufre el pico de oxidación, al aumentar la concentración de plata, lo cual se debe a cambios en el potencial termodinámico de equilibrio, dado por la ecuación de Nernst. Sin embargo el pico catódico se presenta aproximadamente en el mismo potencial, así mismo, el sobrepotencial necesario para provocar el proceso de reducción, es el mismo sin importar la concentración, situación por la cual se pueden establecer comparaciones entre los cambios en los parámetros cinéticos del proceso de electrocristalización, debidos a cambios en la concentración, a un potencial dado, ya que son energéticamente similares.

Otro detalle importante a señalar es que la presencia de 1.6M de amoníaco ocasiona la desaparición del segundo pico de oxidación, observado y discutido en el

voltamperograma obtenido en el medio estudiado en el capítulo 2, lo que podría significar que la presencia de amoniaco hace inaccesibles ciertos sitios de depósito de plata sobre carbón vítreo (que llamamos plata intercalada en el capítulo 2) los cuales requieren de mayor energía para poder oxidar a la plata que se hubiera depositado en ellos.

3.4 Estimación del coeficiente de difusión del complejo de plata en este medio.

3.4.1 Mediante la ecuación de Cottrell.

En la figura 33 se muestran los gráficos $i = i(t^{-1/2})$ obtenidos a altos potenciales y para tiempos mayores que el tiempo del máximo correspondiente, para todas las concentraciones estudiadas. Estos gráficos muestran el comportamiento predicho por la ley de Cottrell, por lo que de sus pendientes es posible estimar el valor del coeficiente de difusión del diamínplata(I) para cada concentración. Los valores encontrados se reportan en la tabla 6.

Tabla 6. Cálculo del coeficiente de difusión del diamínplata(I) mediante la ecuación de Cottrell, para las diferentes concentraciones estudiadas.

concentración /mM	$(di/df^{1/2})$ /mAs ^{1/2}	$10^5 D$ /cm ² s ⁻¹
10	0.266	4.57
6	0.187	6.6
4	0.108	4.9
2.2	0.078	8.5

Se espera que el valor del coeficiente de difusión sea una cantidad independiente de la concentración. El valor promedio es de $6.12 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Este valor es sorprendentemente alto para este tipo de iones en disolución acuosa (3 veces mayor que el encontrado para el ión de plata coordinada con moléculas de agua con esta misma técnica).

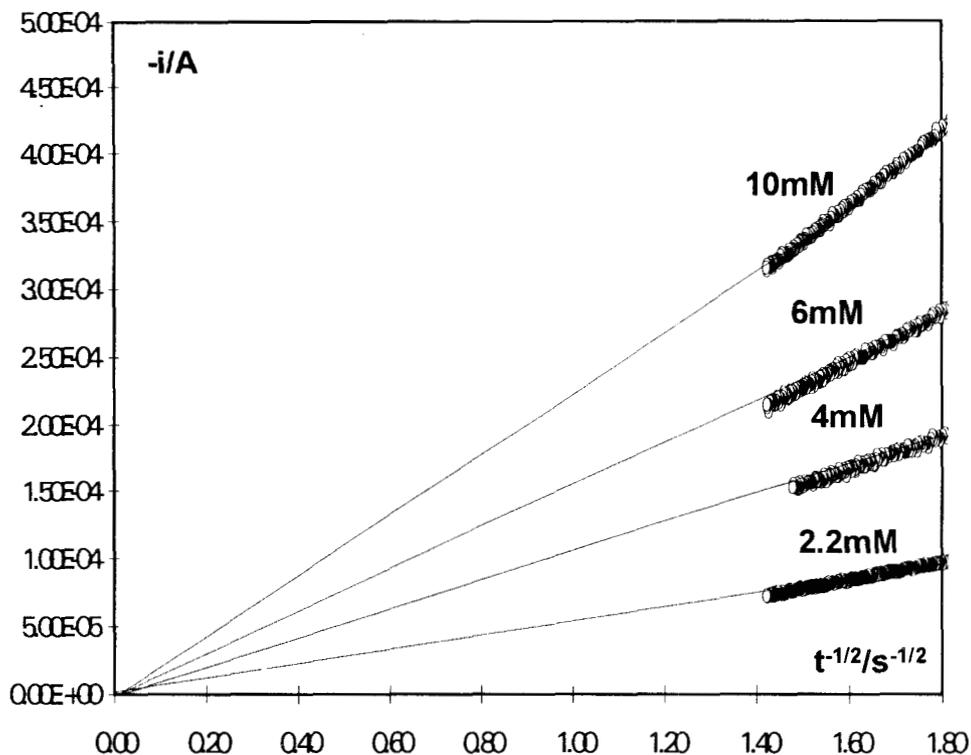


Figura 33. Gráficos $i=i(t^{-1/2})$ para la electroreducción de la plata sobre carbón vítreo a partir de disoluciones acuosas de nitrato de plata, amortiguadas a $\text{pH}=11$, $\text{pNO}_3=0$ y $\text{pNH}_3=-0.2$ a las concentraciones de plata indicadas.

3.4.2 Cálculo del coeficiente de difusión del diamínplata mediante la técnica de disco rotatorio.

Se realizaron cronoamperometrías con disco rotatorio en las disoluciones 2.2 y 10mM de nitrato de plata, variando la velocidad angular del electrodo de trabajo en el intervalo de 250 a 4500 rpm, imponiendo un potencial de -0.55V en todas ellas. En la figura 34 se muestran los cronoamperogramas de este modo obtenidos, para sendas concentraciones. Se puede observar que a bajas velocidades de rotación se presenta aún el máximo de corriente (lo que implica un proceso de nucleación aun limitado por difusión). Conforme la velocidad de rotación se incrementa el máximo desaparece, nótese que para la concentración menor, se requiere mayor velocidad angular para que desaparezca el control difusional.

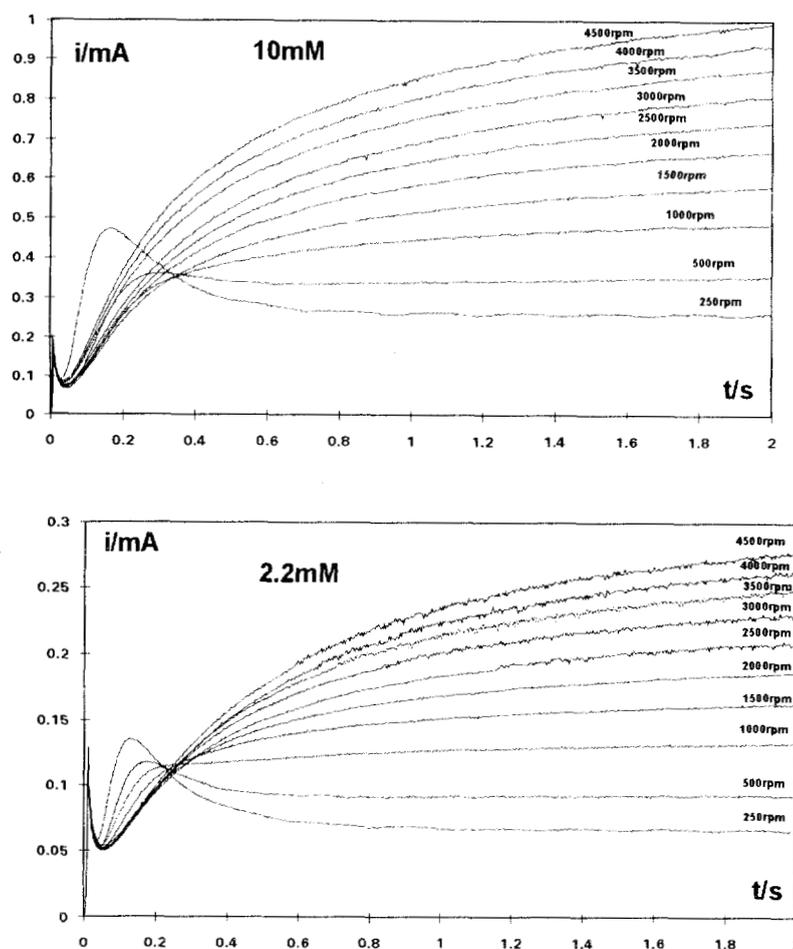


Figura 34 . Cronoamperometrías con disco rotatorio para el depósito de plata sobre carbón vítreo a partir de una disolución acuosa, Para dos concentraciones de $Ag(I)$ en solución (a) $[Ag(I)'] = 10mM$ que contiene $1M$ en nitrato de potasio a las que se impuso un $pH=11$ y un $pNH_3=0.2$. (b) $[Ag(I)'] = 2.2mM$.Todas a un potencial de $-0.55mV$ vs E.S.C. , a las velocidades angulares indicadas.

A partir de las corrientes límites encontradas a las velocidades angulares correspondientes, para cada concentración, se obtuvieron las gráficas mostradas en la figura 35. De las pendientes de éstas y utilizando la ecuación 62 se estimaron los valores para el coeficiente de difusión del diamínplata(I) en ambas concentraciones. Para la concentración $2.2mM$ se encontro que el valor es de $1.58 \times 10^{-5} cm^2 s^{-1}$ y para la concentración $10mM$ de $1.05 \times 10^{-5} cm^2 s^{-1}$. Para este cálculo se utilizó el valor de la viscosidad cinemática del agua a $25^\circ C$. Estos resultados concuerdan con el hecho de la

independencia del coeficiente de difusión con la concentración. Los valores aquí obtenidos, comparados con el obtenido para el coeficiente de difusión de la plata libre, a partir de la misma técnica, ($1.13 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) sugieren que los posibles cambios debidos al amoniaco (radio del complejo de plata predominante y viscosidad de la disolución) no afectan demasiado al transporte del ión plata, aunque sería necesario estimar la viscosidad de la disolución para utilizarla en la ecuación de Levich en cada caso. Esto último está fuera de los objetivos de este trabajo de tesis.

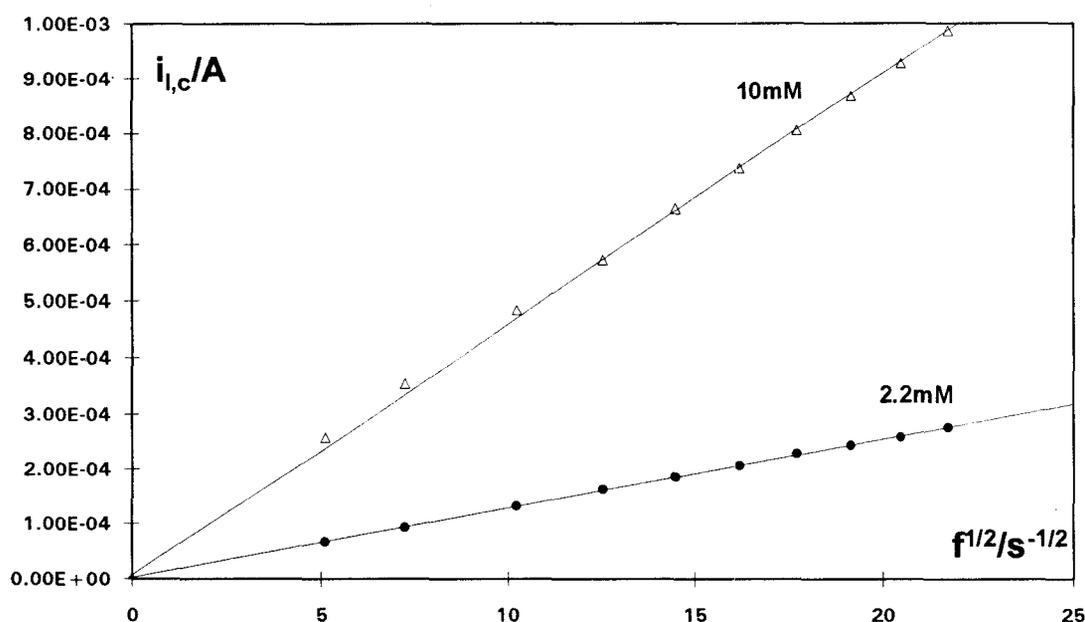


Figura 35 Variación de la corriente límite catódica con respecto a la raíz cuadrada de la frecuencia de rotación, para el depósito de plata sobre carbón vítreo a partir de disoluciones acuosas de nitrato de plata, amortiguadas a $\text{pH}=11$, $\text{pNH}_3=-0.2$ y $\text{pNO}_3=0$, a las concentraciones de plata indicadas.

Sin embargo de nuevo existe discrepancia en los valores obtenidos para el coeficiente de difusión mediante la técnica estacionaria y la no estacionaria, siendo en esta ocasión bastante mayor que en el sistema sin amoniaco (capítulo 2). Lo que se ha propuesto generalmente en la literatura es que mediante la técnica de difusión no estacionaria aquí utilizada, el valor encontrado para el coeficiente de difusión siempre es mayor, que el obtenido por la técnica de difusión estacionaria. El porque de esta

situación aun no se ha podido aclarar. Algo importante a hacer notar es que en este trabajo, los valores para el coeficiente de difusión de las especies de plata obtenidos mediante la ecuación de Cottrell (ocupando la parte final de los transitorios, obtenidos a grandes potenciales catódicos), concuerda bien con los valores obtenidos mediante los máximos de corriente (ocupando el modelo de nucleación correspondiente), como se mostró en el capítulo anterior y se mostrará en lo que resta de éste.

En el trabajo presentado por C.L. Hussey y col. J. [68], donde se estudia el electrodepósito de plomo sobre carbón vítreo a partir de sales fundidas de cloroaluminatos, emplean para el estudio el modelo propuesto en la referencia [41]. Estos autores encuentran que el coeficiente de difusión que estiman mediante este modelo (a partir del máximo de corriente) es muy próximo a los reportados para este ión en este tipo de medios (aproximadamente $9 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), mientras que el calculado por la ecuación de Cottrell, a pesar de que la relación $i = i(t^{-1/2})$ les resultó lineal con ordenada al origen, fue de $6 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, es decir aproximadamente 100 veces mayor. Esto último podría indicar que a pesar de que la ecuación de Cottrell proporcione valores sistemáticamente altos para el coeficiente de difusión en proceso de electrodepósito, el modelo para la nucleación de Scharifker y Hills [41] es adecuado para que a través de los máximos de corriente se estime el coeficiente de difusión (ecuaciones 50a y 50b).

En diferentes trabajos [43,60-65] donde se estudia el electrodepósito de plata a partir de disoluciones donde el ión plata(I) se encuentra coordinado con moléculas de agua únicamente (menos en 65 donde está formando complejos con tiosulfato), se han reportado valores para el coeficiente de difusión de dicho ión que varían desde un valor de $4 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ hasta $2.2 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, encontrados por diferentes técnicas electroquímicas; aunque si bien el electrolito soporte no fue siempre el mismo, así como el sustrato sobre el cual se producía el depósito. Por todo lo anterior se puede afirmar que ligeras variaciones en la naturaleza del medio iónico, afectan notablemente al transporte en solución acuosa del ión plata.

3.5 Técnica Potenciostática

En las figuras 36, 37, 38 y 39 se muestran los transitorios potenciostáticos obtenidos en estos sistemas para las concentraciones 10, 6, 4 y 2.2mM respectivamente. todos ellos muestran el comportamiento típico esperado para un proceso de nucleación tridimensional limitado por la difusión , de tal forma que es factible analizarlos del mismo modo que se hizo en el capítulo 2, en esta ocasión únicamente se analizarán a través de los máximos de corriente , mediante las técnica 2 y 3 señaladas en la sección 2.4.

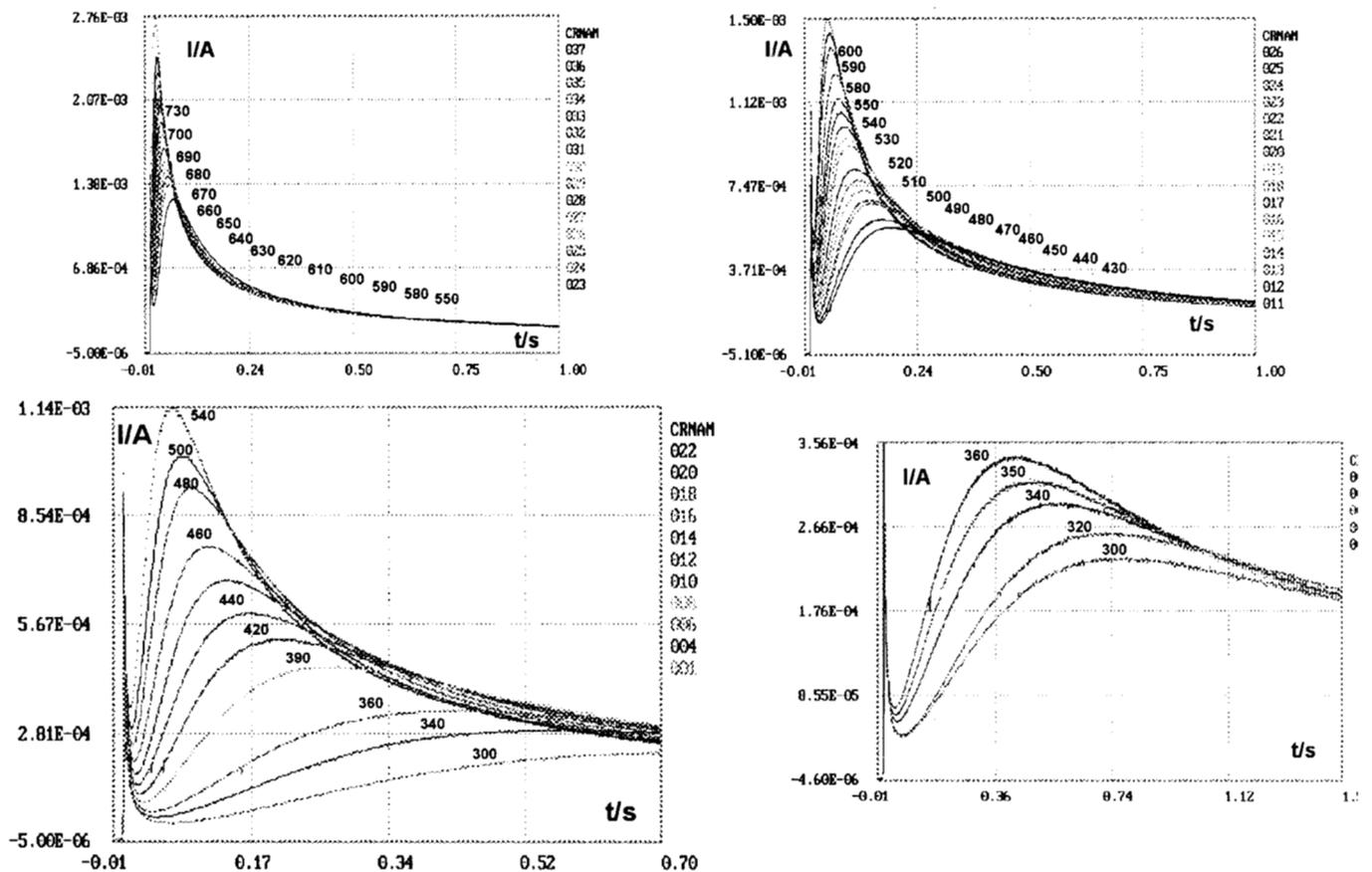


Figura 36. Familia de transitorios potenciostáticos correspondientes a la electroreducción de plata sobre carbón vítreo en el sistema $\text{Ag-NH}_3\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$. concentración 10mM. A los potenciales indicados.

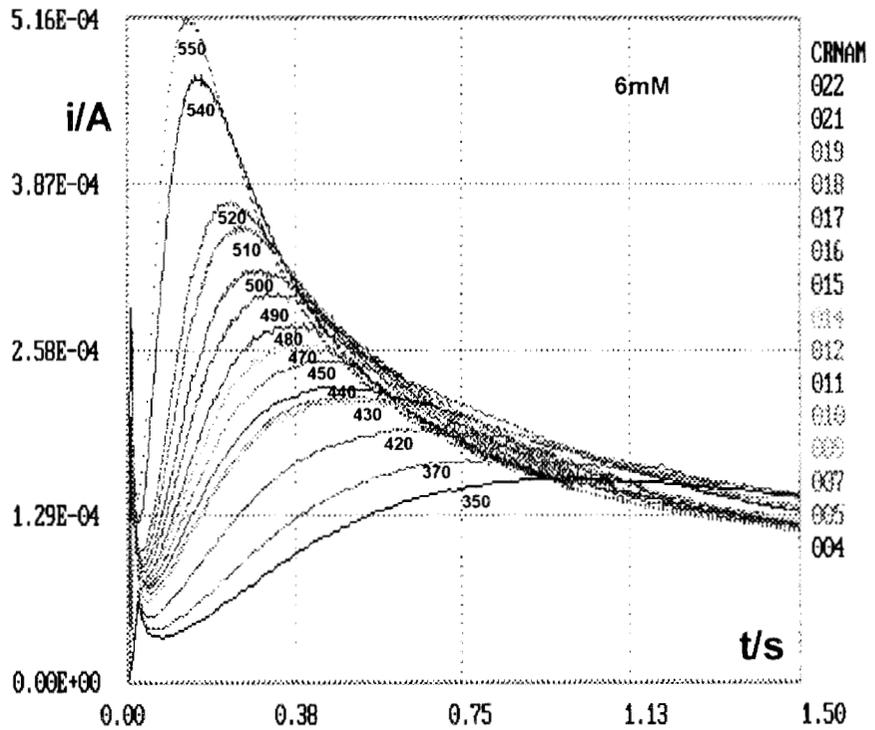
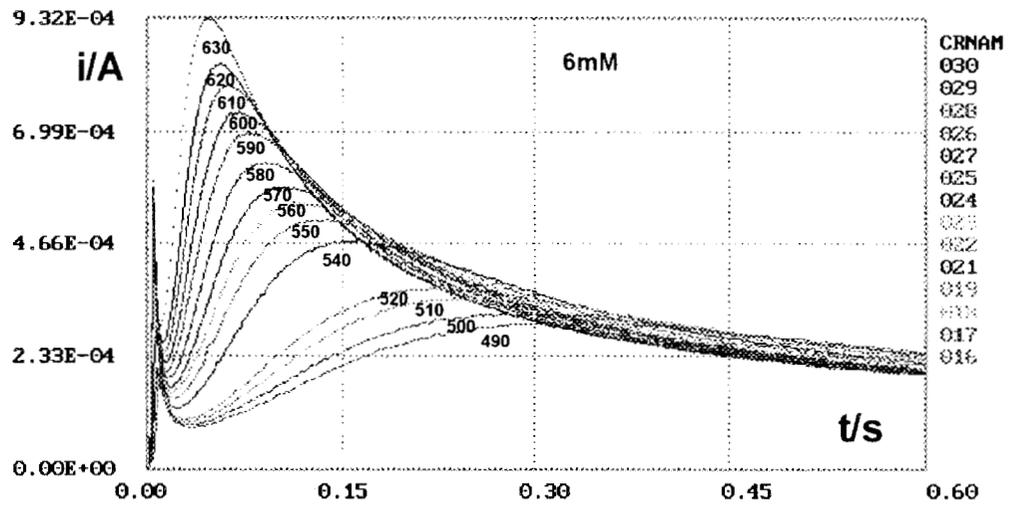


Figura 37 Familia de transitorios potenciostáticos correspondientes a la electroreducción de plata sobre carbón vítreo, a partir de una disolución acuosa 6mM de nitrato de plata amortiguada a pH=11, $pNH_3=-0.2$ y $pNO_3=0$, a los potenciales indicados.

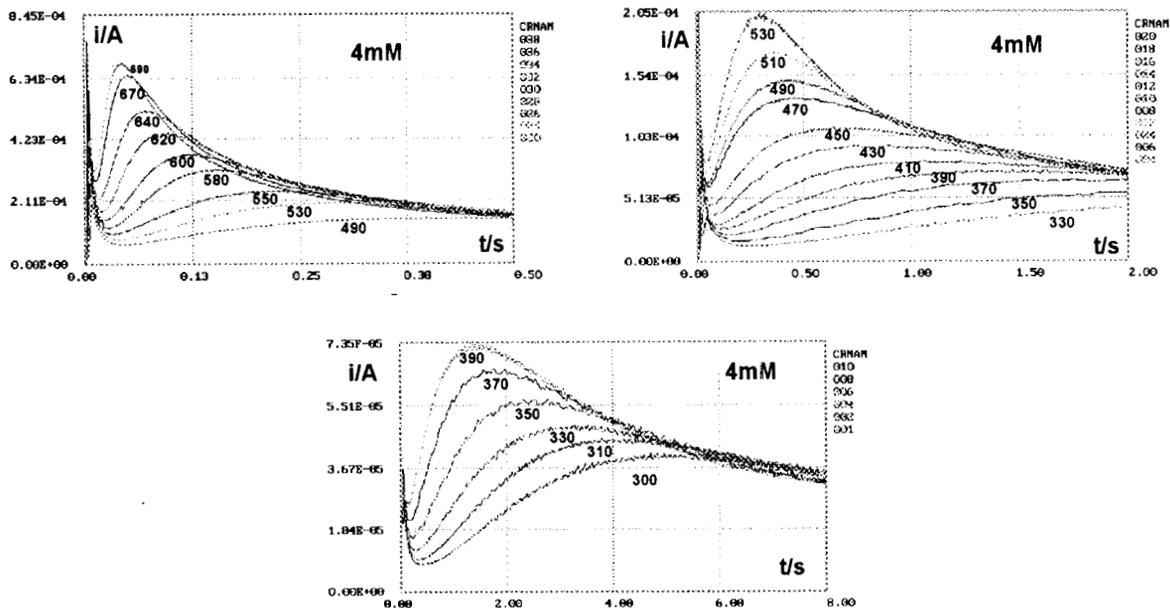


Figura 38 Familia de transitorios potenciostáticos correspondientes a la electroreducción de plata sobre carbón vítreo, a partir de una disolución acuosa 4mM de nitrato de plata amortiguada a $\text{pH}=11$, $\text{pNH}_3=-0.2$ y $\text{pNO}_3=0$, a los potenciales indicados.

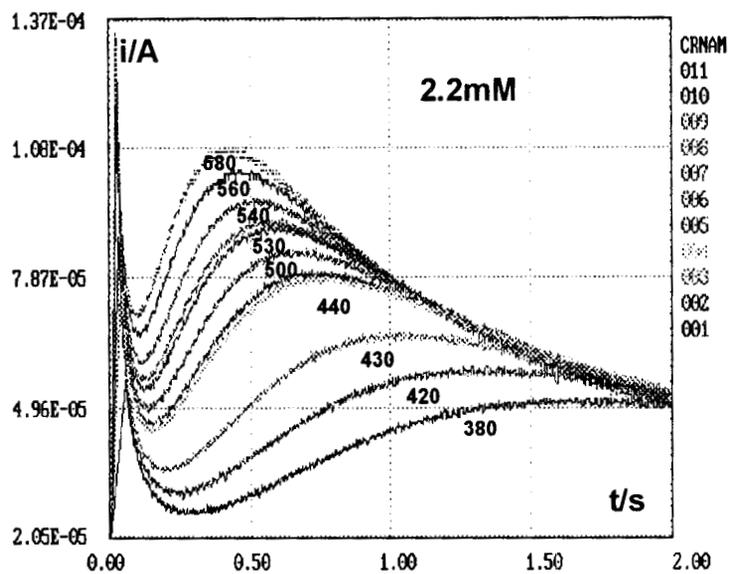


Figura 39. Familia de transitorios potenciostáticos correspondientes a la electroreducción de plata sobre carbón vítreo, a partir de una disolución acuosa 2.2mM de nitrato de plata amortiguada a $\text{pH}=11$, $\text{pNH}_3=-0.2$ y $\text{pNO}_3=0$, a los potenciales indicados.

3.5.1 Criterios de clasificación del tipo de nucleación

3.5.1.1 Parámetro adimensional

Como se ha mencionado antes, un parámetro que permite distinguir entre tipos de nucleación es el adimensional de las ecuaciones 57 y 58. En la figura 40 se encuentran graficados los adimensionales como una función del potencial, para cada concentración. Para generar los valores adimensionales se ocupó el coeficiente de difusión de $9 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$. La razón se dará más adelante.

De estas gráficas se establece que se presentan cambios en la forma del proceso de nucleación de la plata en este medio amoniacal. Conforme se hace más catódico el potencial, la nucleación cambia de instantánea a progresiva, ésta es la tendencia en todas las concentraciones aquí estudiadas. Cabe mencionar que esta tendencia que presenta el tipo de nucleación con el potencial también fue reportada para el caso del depósito de plomo sobre carbón vítreo [56]. Esto se debe a que a bajos potenciales la nucleación tiene lugar sobre una pequeña densidad numérica de sitios activos, sobre la superficie del sustrato (nucleación instantánea) y el desarrollo de zonas de exclusión de nucleación no inhibe el proceso de nucleación. A grandes potenciales, la nucleación ocurre sobre un gran densidad de sitios activos (nucleación progresiva), la mayoría de los cuales desaparecen por las zonas de exclusión, antes de que acepten un núcleo. (ver parámetro alfa en la parte final del capítulo 1).

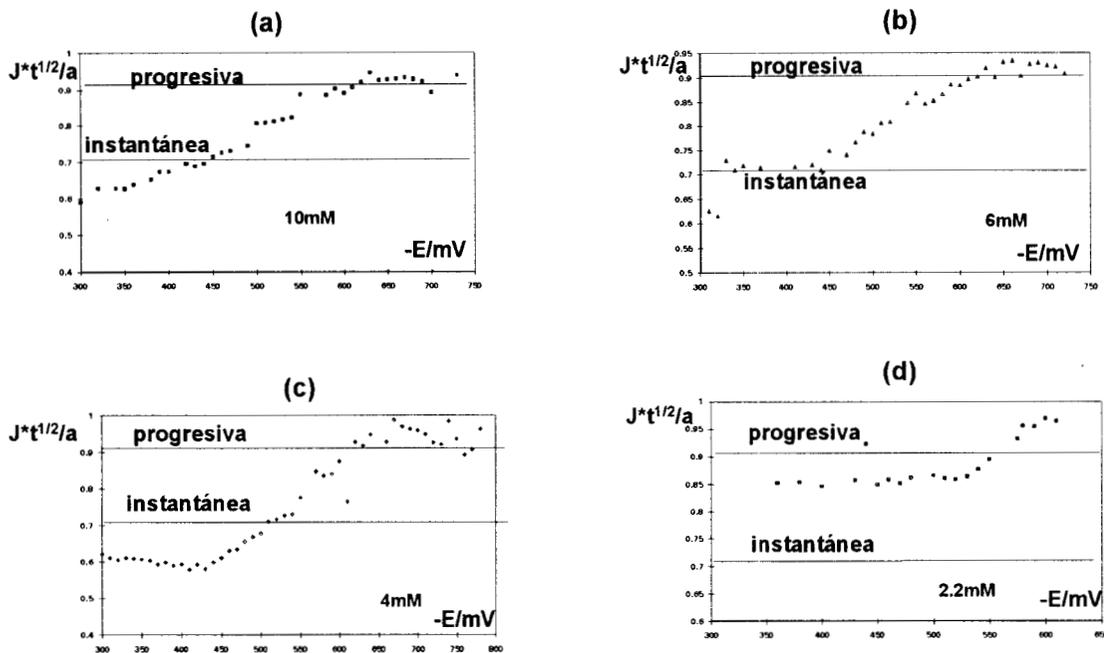


Figura 40. Variación del parámetro adimensional $J^*t^{1/2}/a$ en función del potencial. $a = nFcD^{1/2}\nu^{-1/2}$. Obtenidas con el coeficiente de difusión de $9 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$. (a) 10mM, (b) 6mM, (c) 4mM y (d) 2.2mM

3.5.1.2 Curvas teóricas adimensionales

El otro criterio, consiste en comparar al transitorio experimental completo (no sólo el máximo, como en el criterio anterior) puesto en una forma adimensional, con las curvas teóricas dadas por las ecuaciones 51 y 52, para la nucleación instantánea y progresiva respectivamente. Esta comparación se hace para algunos potenciales representativos en las figuras 41, 42, 43 y 44 para las concentraciones aquí estudiadas. Algo importante, ya antes señalado, es que este segundo criterio es independiente del coeficiente de difusión de la especie electrodepositada, a diferencia del primero.

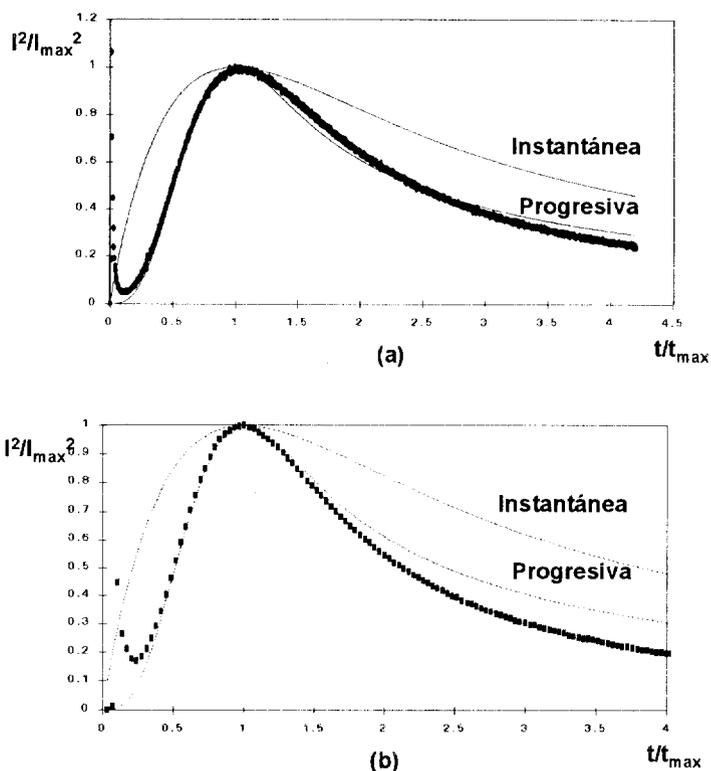


Figura 41. Comparación de los gráficos teóricos adimensionales (líneas delgadas) para las nucleaciones instantánea y progresiva con los datos experimentales (líneas gruesas) del depósito de plata sobre carbón vítreo, en una disolución 10mM de Ag(I) a diferentes potenciales impuestos. (a) -400mV (b) -650mV. En el sistema Ag(I)-NH₃-NO₃-H₂O.

Segun este segundo criterio, para la concentración 10 mM se tiene que el modelo que mejor describe los resultados experimentales es el correspondiente a la nucleación progresiva (ver figura 40), para todos los potenciales estudiados, situación que contrasta con el primer criterio, el cual predice cambios en el tipo de nucleación, dependiendo del potencial. Lo mismo ocurre para la concentración 6mM, sin embargo los datos experimentales ya no siguen tan cercanamente a la curva teórica de la nucleación progresiva. sobretodo a bajos sobrepotenciales y antes del máximo (ver figura 41, (a) y (b). Para la concentración 4mM (ver figura 42) se presenta un comportamiento intermedio, aunque predomina la nucleación progresiva. Sin embargo, a bajos potenciales, casi se obtiene un comportamiento puramente instantáneo (figura 42c), lo cual está de acuerdo con lo predicho por el criterio anterior. Por último, para la concentración 2.2mM (figura 43), predominó la tendencia hacia una nucleación progresiva en todo el intervalo de potencial aunque no fue "pura", sobretodo antes del máximo, de nuevo de acuerdo con el criterio anterior.

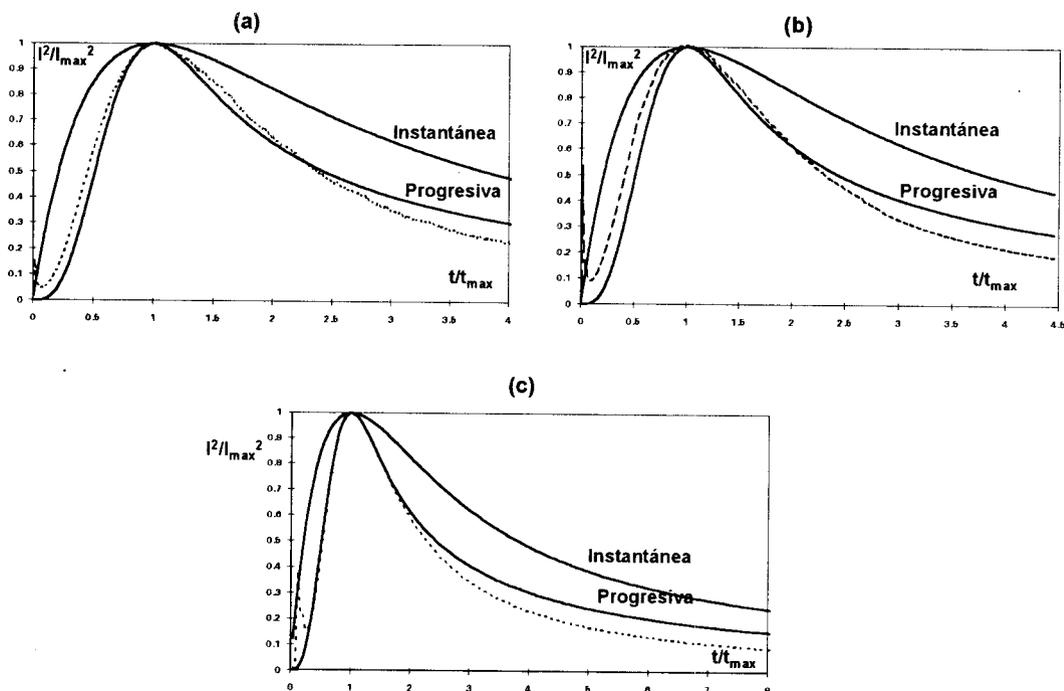


Figura 42. Comparación de los gráficos teóricos adimensionales (líneas continuas) para las nucleaciones instantánea y progresiva con los datos experimentales (línea punteadas) del depósito de plata sobre carbón vítreo, en una disolución 6mM de Ag(I), a diferentes potenciales. (a) -340 mV (b) -450 mV y (c) -680 mV. En el sistema Ag-NH₃-NO₃-H₂O.

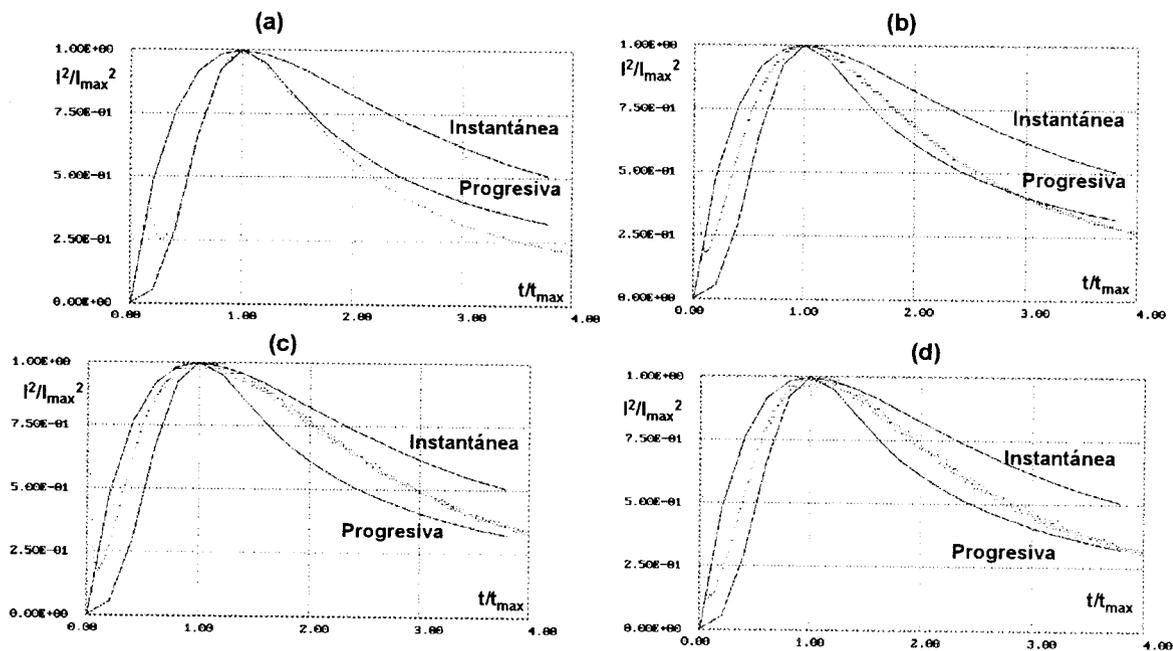


Figura 43. Comparación de los gráficos teóricos adimensionales (líneas continuas) para las nucleaciones instantánea y progresiva con los datos experimentales (línea punteadas) del depósito de plata sobre carbón vítreo, en una disolución 4mM de Ag(I) a diferentes potenciales. (a) -710 mV (b) -490 mV (c) -440 mV y (d) -390 mV. En el sistema Ag-NH₃-NO₃-H₂O.

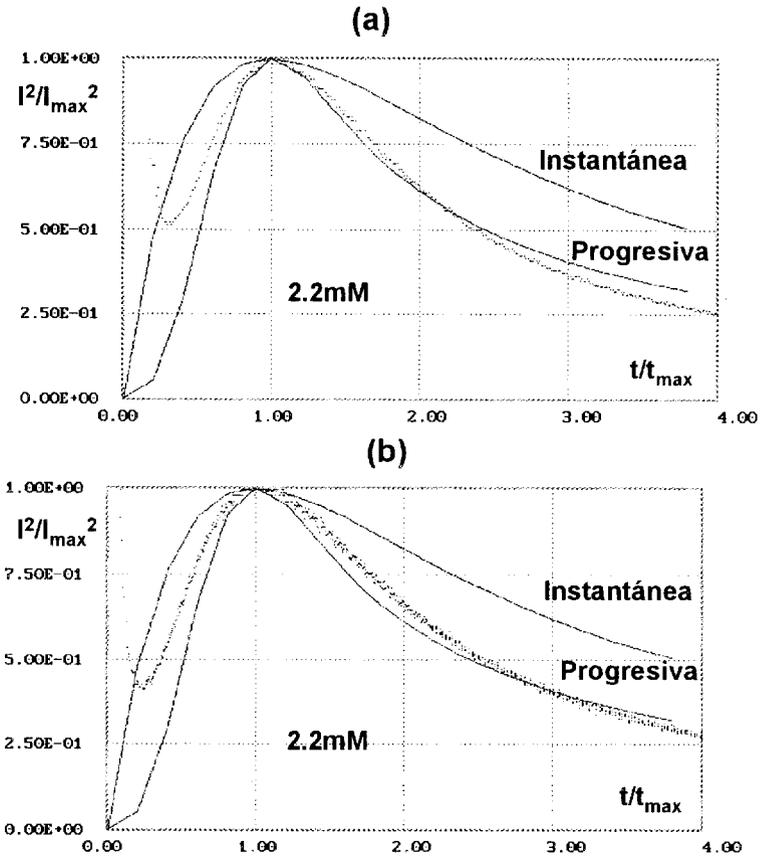


Figura 44. Comparación de los gráficos teóricos adimensionales (líneas continuas) para las nucleaciones instantánea y progresiva, con los datos experimentales (líneas punteadas) del depósito de plata sobre carbón vítreo, en una disolución 2.2mM de Ag(I) a diferentes potenciales. (a) -670mV (b) -500mV. En el sistema Ag(I)-NH₃-NO₃-H₂O.

Una vez realizado el análisis anterior se puede decir como una buena aproximación, que la nucleación presente preferencialmente fue la progresiva, para todas las concentraciones y para todos los potenciales, por lo que se analizarán los transitorios (mediante este segundo método). Se supone entonces, validas las ecuaciones del modelo correspondiente a la nucleación progresiva, para describir todas las curvas cronoamperométricas obtenidas en esta parte del estudio.

3.5.2 Análisis de los transitorios mediante los máximos de corriente de acuerdo a la nucleación progresiva

En las tablas 7-10 se reportan los datos obtenidos al analizar los transitorios de las figuras 36-39 a través de sus máximos de corriente y suponiendo, por los resultados anteriores, un comportamiento progresivo para su nucleación. Bajo esta teoría es

necesario que se cumpla que a altos potenciales el producto $J_m^2 t_m$ sea una cantidad constante [41]. Por ejemplo en la tabla 7 (10mM) se puede apreciar que a partir del valor de -600mV, se cumple esta condición. Utilizando el valor constante obtenido, se puede estimar el valor del coeficiente de difusión para el diamínplata(I) en este medio y para esta concentración, utilizando la ecuación 50b, encontrándose $8.4 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$.

En las tabla 7-10 se reportan los valores del coeficiente de difusión estimado mediante esta forma, para todos los potenciales, aunque sólo tiene sentido hacer ésto para cuando se obtiene la constancia en el producto antes mencionado. Para la concentración 6mM (tabla 8), a partir de un potenciales más catódicos que -620mV, se da la constancia en el producto $J_m^2 t_m$, encontrando un valor de $9.2 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ para el coeficiente de difusión del diamínplata(I) en esta concentración. Para la concentración 4mM (tabla 9) la constancia en el producto $J_m^2 t_m$, se da a partir de -570 mV, obteniendo mediante la ecuación 50b el valor de $9.4 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ y para la concentración 2.2mM se obtiene el valor de $9. \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$. Estos resultados concuerdan de muy buena forma, con la no dependencia del coeficiente de difusión con la concentración, aunque son valores sorprendentemente altos para este tipo de ión, ciertamente se aproximan mas a los obtenidos por la ecuación de Cottrell que a los estimados mediante la ecuación de Levich. Por estos resultados, se decidió utilizar el valor de $9 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ para el análisis de los transitorios potenciostáticos. Un resumen de los valores del coeficiente de difusión del ion $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ estimados mediante los diferentes métodos ocupados en este capítulo se muestra en la tabla 11.

Tabla 7. Análisis a partir de los máximos de corriente para la concentración 10mM y cuando la nucleación es progresiva.

-E /mV	$10^3 J_{max}$ /Acm ⁻²	$10t_{max}^{1/2}$ /s ^{1/2}	$J^*t^{1.5}/a$	$10^5 D$ cm ² s ⁻¹	$10^{-6} ANo$ /s ⁻¹ cm ⁻²	LnANo	$10^{-5} Ns$ /cm ⁻²	LnNs	$10^{-6} J_m^2 t_m$ /A ² cm ⁻⁴ s
300	3.33	8.62	0.59	3.40	0.06	11.05	0.72	12.16	8.23
320	3.67	8.33	0.63	3.86	0.09	11.44	0.87	12.23	9.33
340	4.13	7.40	0.63	3.86	0.15	11.92	1.11	12.46	9.33
350	4.46	6.83	0.63	3.84	0.20	12.22	1.29	12.62	9.30
360	4.78	6.50	0.64	4.00	0.27	12.51	1.49	12.72	9.66
380	5.60	5.67	0.65	4.16	0.51	13.13	2.04	12.99	10.1
390	6.45	5.08	0.67	4.44	0.89	13.70	2.70	13.21	10.7
400	6.42	5.11	0.67	4.44	0.87	13.68	2.68	13.20	10.7
420	7.44	4.54	0.69	4.73	1.58	14.27	3.60	13.44	11.4
430	7.95	4.21	0.69	4.64	2.06	14.54	4.11	13.59	11.2
440	8.44	4.00	0.69	4.72	2.62	14.78	4.63	13.69	11.4
450	9.38	3.71	0.71	4.99	3.99	15.20	5.72	13.85	12.0
460	9.66	3.65	0.72	5.14	4.49	15.32	6.07	13.88	12.4
470	10.3	3.46	0.73	5.21	5.72	15.56	6.85	13.98	12.6
480	11.0	4.09	0.92	8.32	7.48	15.83	7.84	13.65	20.1
490	11.6	3.11	0.74	5.44	9.48	16.06	8.82	14.19	13.1
500	13.1	3.00	0.81	6.36	15.0	16.53	11.1	14.27	15.3
510	13.5	2.90	0.81	6.40	17.4	16.67	11.9	14.33	15.4
520	14.3	2.77	0.81	6.48	21.5	16.88	13.3	14.43	15.6
530	15.1	2.63	0.82	6.54	26.9	17.11	14.9	14.53	15.8
540	16.1	2.49	0.82	6.64	34.8	17.37	16.9	14.64	16.0
550	17.7	2.43	0.89	7.69	51.0	17.75	20.5	14.69	18.6
580	19.4	2.21	0.88	7.66	73.6	18.11	24.6	14.88	18.5
590	20.4	2.16	0.90	7.98	88.7	18.30	27.0	14.93	19.2
600	21.3	2.04	0.89	7.77	106	18.48	29.5	15.04	18.7
610	22.3	1.97	0.91	8.04	129	18.67	32.5	15.11	19.4
620	23.5	1.91	0.92	8.30	157	18.87	35.8	15.17	20.0
630	25.0	1.84	0.95	8.78	202	19.13	40.7	15.24	21.2
640	25.5	1.77	0.93	8.39	216	19.19	42.1	15.32	20.3
650	26.6	1.70	0.93	8.43	258	19.37	46.0	15.41	20.3
660	27.9	1.62	0.93	8.47	312	19.56	50.6	15.50	20.4
670	29.4	1.54	0.93	8.52	386	19.77	56.3	15.60	20.9
680	31.0	1.46	0.93	8.44	474	19.98	62.4	15.71	20.4
690	32.8	1.37	0.92	8.33	595	20.20	69.9	15.84	20.1
700	34.1	1.27	0.89	7.81	698	20.36	75.7	15.98	18.8
730	39.0	1.17	0.94	8.63	1200	20.90	99.1	16.15	20.8

Tabla 8. Analisis a partir de los máximos de corriente para la concentración 6mM y cuando la nucleación es progresiva.

$-E$ /m V	$10^3 J_m$ /Acm ⁻²	$t_m^{1/2}$ /s ^{1/2}	$J^*t^{1/2}$ /a	$10^5 D$ /cm ² s ⁻¹	$10^{-5} ANo$ /cm ⁻² s ⁻	$LnANo$	$10^{-5} Ns$ /cm ⁻²	$LnNs$	$10^6 J_m^2 t_m$ /A ² cm ⁻⁴ s	$LnANo$
310	1.44	1.34	0.63	4.32	0.22	10.01	0.48	11.52	3.76	11.47
320	1.46	1.31	0.62	4.19	0.23	10.02	0.50	11.58	3.64	11.59
330	2.09	1.08	0.73	5.87	0.97	11.48	1.01	11.95	5.10	12.34
340	2.23	0.99	0.71	5.55	1.26	11.75	1.15	12.14	4.83	12.71
350	2.42	0.92	0.72	5.71	1.76	12.08	1.36	12.27	4.96	12.99
370	2.75	0.81	0.71	5.64	2.93	12.59	1.76	12.54	4.90	13.52
410	3.06	0.72	0.72	5.66	4.52	13.02	2.18	12.75	4.92	13.95
430	3.13	0.71	0.72	5.72	4.90	13.10	2.27	12.78	4.98	14.01
440	3.22	0.68	0.71	5.55	5.55	13.23	2.42	12.88	4.83	14.19
450	3.52	0.66	0.75	6.20	7.90	13.58	2.89	12.94	5.39	14.32
470	3.72	0.62	0.74	6.05	9.85	13.80	3.22	13.08	5.26	14.59
480	3.93	0.60	0.77	6.49	12.3	14.02	3.60	13.12	5.65	14.68
490	4.29	0.57	0.79	6.86	17.3	14.36	4.28	13.23	5.96	14.91
500	4.53	0.54	0.78	6.79	21.5	14.58	4.77	13.35	5.91	15.14
510	4.99	0.50	0.81	7.19	31.9	14.97	5.81	13.49	6.25	15.42
520	5.29	0.47	0.81	7.22	40.1	15.20	6.51	13.60	6.28	15.64
540	6.64	0.40	0.85	7.94	99.5	16.11	10.3	13.96	6.91	16.36
550	7.32	0.37	0.87	8.32	148	16.51	12.5	14.11	7.23	16.66
560	7.74	0.34	0.85	7.91	184	16.73	13.9	14.27	6.88	16.99
570	8.26	0.32	0.85	8.03	239	16.99	15.9	14.39	6.99	17.22
580	8.9	0.30	0.87	8.31	332	17.32	18.7	14.52	7.23	17.48
590	9.84	0.28	0.89	8.67	481	17.69	22.6	14.66	7.55	17.76
600	10.4	0.26	0.89	8.65	611	17.93	25.4	14.78	7.52	18.01
610	11.2	0.25	0.90	8.89	814	18.21	29.3	14.90	7.74	18.24
620	11.9	0.24	0.90	9.00	1020	18.44	32.9	15.00	7.83	18.44
630	13.2	0.22	0.92	9.34	1570	18.87	40.7	15.18	8.13	18.80
640	13.6	0.20	0.90	8.97	1770	18.99	43.3	15.28	7.80	19.00
650	15.2	0.19	0.93	9.59	2720	19.42	53.7	15.43	8.34	19.29
660	15.8	0.18	0.94	9.66	3230	19.59	58.5	15.51	8.40	19.45
670	16.9	0.17	0.90	9.01	4180	19.85	66.5	15.70	7.84	19.85
680	18.7	0.15	0.93	9.51	6240	20.25	81.3	15.85	8.27	20.14
690	19.2	0.15	0.93	9.56	7030	20.37	86.3	15.90	8.32	20.25
700	20.3	0.14	0.93	9.46	8710	20.58	96.0	16.02	8.23	20.48
710	21.6	0.13	0.92	9.41	1130	20.84	109	16.16	8.19	20.75
720	23.0	0.12	0.91	9.10	1430	21.08	123	16.31	7.92	21.06

Tabla 9. Analisis a partir de los máximos de corriente para la concentración 4mM

-E /mV	$10^{-4}J$ /Acm ⁻²	$t_{max}^{1/2}$	$J_m \cdot t_m^{1/2}$ /a	$10^5 D$ /cm ² s ⁻¹	$10^{-4} ANo$ cm ⁻² s ⁻¹	LnANo	$10^{-4} Ns$ /cm ⁻²	LnNs	$10^6 J_m^2 \cdot t_m$ /A ² cm ⁻⁴ s
300	5.70	2.25	0.62	4.24	1.51	8.11	4.42	10.69	1.64
310	6.38	1.98	0.61	4.10	2.53	8.57	5.73	10.95	1.59
320	6.51	1.92	0.61	4.04	2.83	8.65	6.06	11.01	1.56
330	6.97	1.81	0.61	4.11	3.60	8.92	6.83	11.13	1.59
340	7.46	1.68	0.61	4.00	4.80	9.19	7.89	11.27	1.57
350	8.01	1.56	0.61	4.05	6.45	9.48	9.14	11.42	1.56
360	8.63	1.44	0.60	4.01	8.86	9.77	10.7	11.58	1.55
370	9.24	1.33	0.59	3.87	12.5	10.05	12.7	11.75	1.50
380	10.1	1.22	0.60	3.94	17.2	10.40	14.9	11.91	1.52
390	10.3	1.18	0.59	3.82	19.7	10.47	16.0	11.98	1.48
400	11.4	1.07	0.59	3.87	28.9	10.88	19.4	12.17	1.49
410	11.4	1.05	0.58	3.69	32.2	10.90	20.4	12.22	1.42
420	12.5	0.98	0.59	3.86	41.9	11.25	23.3	12.35	1.49
430	13.3	0.90	0.58	3.70	58.8	11.51	27.6	12.52	1.43
440	14.7	0.84	0.60	3.95	77.0	11.90	31.6	12.66	1.52
450	15.4	0.82	0.61	4.11	86.4	12.10	33.5	12.72	1.59
460	16.3	0.80	0.63	4.30	94.7	12.38	35.0	12.76	1.69
470	19.1	0.69	0.63	4.44	173	12.95	47.3	13.06	1.71
480	19.9	0.68	0.65	4.72	181	13.11	48.4	13.09	1.82
490	21.3	0.65	0.67	4.90	219	13.38	53.3	13.18	1.89
500	22.3	0.63	0.68	5.06	247	13.57	56.6	13.24	1.96
510	24.4	0.60	0.71	5.55	298	13.94	62.1	13.33	2.15
520	25.9	0.57	0.72	5.66	362	14.17	68.6	13.43	2.19
530	28.5	0.53	0.73	5.82	501	14.551	80.6	13.59	2.25
540	31.8	0.47	0.73	5.86	762	14.98	99.4	13.80	2.26
550	34.1	0.47	0.78	6.65	783	15.26	101	13.82	2.57
570	42.8	0.41	0.85	7.93	1380	16.18	134	14.10	3.06
580	44.6	0.39	0.84	7.69	1720	16.34	149	14.21	2.97
590	46.6	0.37	0.84	7.79	2000	16.52	161	14.29	3.01
600	52.2	0.35	0.88	8.45	2680	16.97	186	14.43	3.27
610	58.1	0.33	0.77	6.45	3310	16.64	207	14.54	2.49
620	62.8	0.30	0.93	9.47	4460	17.71	241	14.69	3.66
630	64.8	0.29	0.92	9.27	5280	17.84	262	14.77	3.58
640	74.0	0.26	0.95	9.90	7870	18.37	320	14.97	3.83
660	79.0	0.24	0.93	9.46	1120	18.63	381	15.15	3.66
670	91.2	0.22	0.99	10.80	15400	19.21	447	15.31	4.16
680	93.1	0.22	0.97	10.40	18000	19.29	484	15.39	4.00
690	96.4	0.21	0.96	10.20	21400	19.43	526	15.47	3.95
700	104	0.19	0.96	10.20	29400	19.74	617	15.63	3.93
710	107	0.18	0.95	9.92	33900	19.83	663	15.70	3.84
720	110	0.17	0.93	9.46	42900	19.97	746	15.82	3.66
730	117	0.16	0.92	9.35	56000	20.21	852	15.95	3.61
740	132	0.15	0.98	10.70	68400	20.68	942	16.05	4.13
750	137	0.14	0.94	9.67	96500	20.83	1120	16.23	3.74
760	140	0.13	0.89	8.8038	1260000	20.91	1280	16.36	3.40
770	147	0.13	0.91	9.08	1460000	21.12	1380	16.43	3.51
780	162	0.12	0.96	10.20	1710000	21.51	1490	16.51	3.94

Tabla 10. Analisis a partir de los máximos de corriente para la concentración 2.2mM y cuando la nucleación es progresiva.

$-E$ /mV	$10^{-4}J_{max}$ /Acm ⁻²	$t_{max}^{1/2}$ /s ^{1/2}	$J_m^*t_m^{1/2}$ /a	10^5D /cm ² s ⁻¹	$10^{-5}ANo$ /cm ⁻² s ⁻¹	$LnANo$	$10^{-5}Ns$ /cm ⁻²	$LnNs$	$10^7J_m^2*t_m$ /A ² cm ⁻⁴ s
360	7.34	1.32	0.85	8.01	1.72	11.82	1.73	12.06	9.37
380	8.27	1.17	0.85	8.02	2.75	12.30	2.19	12.30	9.41
400	9.38	1.02	0.85	7.89	4.72	12.80	2.87	12.57	9.23
430	11.10	0.88	0.86	8.10	8.86	13.49	3.94	12.88	9.48
440	12.20	0.86	0.92	9.37	9.47	13.84	4.07	12.92	10.96
450	12.00	0.81	0.85	7.95	12.30	13.77	4.63	13.05	9.31
460	12.70	0.77	0.86	8.13	14.90	14.01	5.11	13.14	9.51
470	12.90	0.75	0.85	8.00	16.60	14.09	5.39	13.20	9.36
480	13.60	0.72	0.86	8.19	19.50	14.30	5.84	13.28	9.59
500	14.50	0.68	0.87	8.27	24.60	14.55	6.56	13.39	9.68
510	15.20	0.64	0.86	8.17	30.70	14.75	7.33	13.50	9.57
520	16.00	0.61	0.86	8.13	37.70	14.94	8.12	13.61	9.52
530	16.70	0.59	0.86	8.23	43.30	15.10	8.70	13.68	9.63
540	17.90	0.56	0.88	8.50	54.10	15.39	9.73	13.79	9.94
550	19.80	0.51	0.90	8.85	74.10	15.78	11.38	13.94	10.35
575	22.60	0.47	0.93	9.57	107.0	16.31	13.71	14.13	11.21
580	24.30	0.45	0.96	10.00	130.0	16.61	15.08	14.23	11.78
590	25.90	0.42	0.95	10.05	170.0	16.87	17.24	14.36	11.76
600	27.50	0.40	0.97	10.33	203.0	17.10	18.85	14.45	12.09
610	29.30	0.37	0.96	10.25	265.0	17.36	21.54	14.58	12.00

Tabla 11 Valores encontrados para el coeficiente de difusión del ión Ag(NH₃)₂⁺, mediante diferentes métodos electroquímicos, para diferentes concentraciones del ión plata.

Método	$10^5D_{Ag(NH_3)_2^+}$ /cms ⁻¹			
	[Ag(I)] /mM			
	2.2	4	6	10
Cronoamperometra con electrodo de disco rotatorio (Ec. de Levich)	1.58	-	-	1.05
cronoamperometria con electrodo estacionario (Ec. de Cottrell)	8.5	4.9	6.6	4.57
Análisis de los máximos, para la nucleación progresiva	9.0	9.4	9.2	8.4

De la inspección de los datos de las tablas 7-10 se establece que para todas las concentraciones, los parámetros cinéticos ANo , y Ns dependen fuertemente del potencial impuesto al electrodo. En la figura 45 se muestra la variación del logaritmo natural del producto ANo con el potencial, para todas las concentraciones aquí estudiadas. De esta figura se establece que para todas las concentraciones, ANo crece en forma exponencial con el potencial. Del valor de la pendiente de estos gráficos, es posible estimar el tamaño del núcleo crítico mediante la teoría atomística (ecuación 2b), encontrando que para todas las concentraciones el núcleo crítico está formado por un átomo en todo el intervalo de potencial, es decir que un único átomo que se logre reducir sobre la superficie, constituye un centro de crecimiento. Para un potencial dado (más anódicos que -600mV) el producto ANo es mayor conforme mayor es la concentración, pero para valores de potencial más catódicos que -600mV prácticamente no hay diferencia en la velocidad de nucleación.

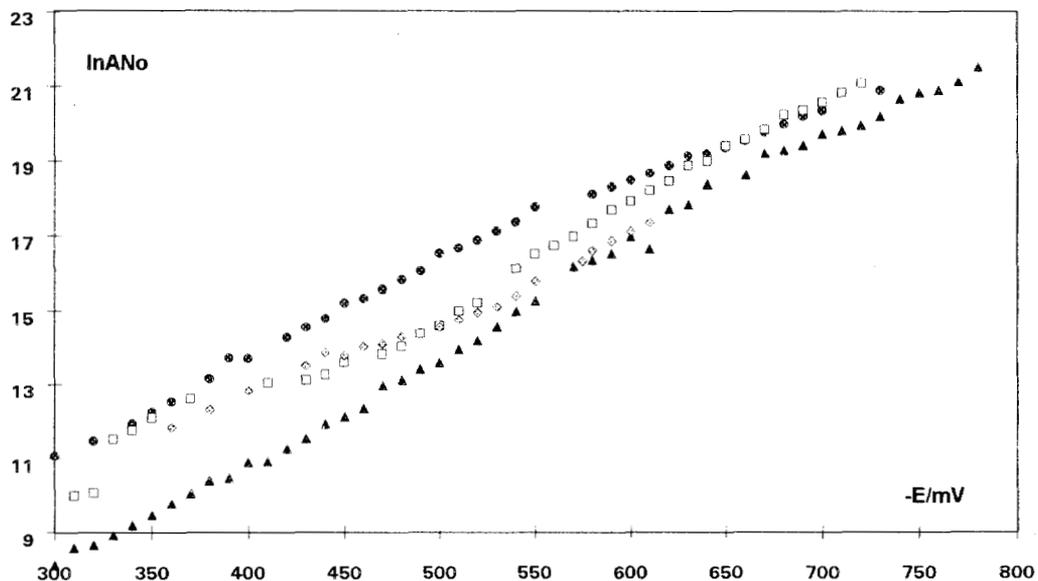


Figura 45. Variación del logaritmo natural de la velocidad de nucleación del estado estacionario (ANo) con el potencial para la electronucleación de la plata sobre carbón vítreo en el sistema $Ag(I)-NH_3-NO_3-H_2O$. Relaciones obtenidas a diferentes concentraciones de $Ag(I)$ en solución. Círculos (10mM), Cuadros (6mM), Triángulos (4mM) y rombos (2.2mM).

La densidad numérica de saturación de núcleos crece en forma exponencial con el sobrepotencial y no mostro tener dependencia con la concentración de la especie electrodepositante, como se muestra en la figura 46.

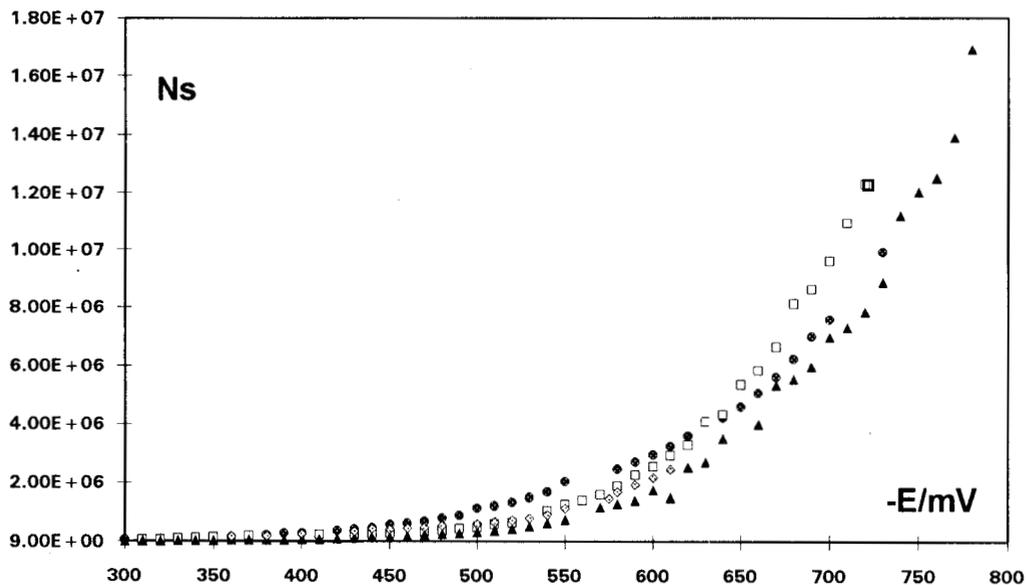


Figura 46. Variación de la densidad numérica de saturación de núcleos con el potencial para la electronucleación de plata sobre carbón vítreo en el sistema $Ag(I)-NH_3-NO_3-H_2O$. Datos obtenidos a diferentes concentraciones de $Ag(I)$ en solución. Círculos (10mM), Cuadros (6mM), Triángulos (4mM) y rombos (2.2mM).

3.5.3 Análisis de los transitorios mediante el programa EQ001

En las tablas 12-15 se reportan los resultados del análisis de los transitorios mediante el programa EQ001, para todas las concentraciones estudiadas.

Tabla12. Análisis de los transitorios mediante el programa EQ001. para la concentración 10mM.

$-E$ /mV	t_m /s	$10^4 i_m$ /A	A /s ⁻¹	$10^{-6} N_o$ /cm ²	$10^{-6} N_s$ /cm ²	LnA	LnN_o	LnN_s	$LnAN_o$
300	0.74	2.35	0.95	0.51	0.34	-0.05	13.13	12.75	13.08
320	0.69	2.59	1.33	0.68	0.35	0.29	13.44	12.76	13.72
340	0.55	2.92	2.22	0.75	0.47	0.80	13.52	13.06	14.32
350	0.47	3.15	2.48	0.92	0.55	0.91	13.74	13.22	14.64
360	0.42	3.38	2.57	1.07	0.60	0.94	13.88	13.31	14.83
380	0.32	3.96	3.01	1.53	0.77	1.10	14.24	13.56	15.34
390	0.26	4.56	3.63	1.92	0.95	1.29	14.47	13.76	15.76
400	0.26	4.54	4.48	1.56	0.96	1.50	14.26	13.77	15.76
420	0.21	5.26	4.38	2.60	1.21	1.48	14.77	14.01	16.25
430	0.18	5.62	5.18	2.81	1.36	1.64	14.85	14.12	16.49
440	0.16	5.97	5.55	3.20	1.50	1.71	14.98	14.22	16.69
450	0.14	6.63	5.61	4.14	1.71	1.72	15.24	14.35	16.96
460	0.13	6.83	6.03	4.15	1.77	1.80	15.24	14.38	17.04
470	0.12	7.26	6.92	4.42	1.95	1.93	15.30	14.48	17.24
480	0.17	7.76	7.53	5.03	2.16	2.02	15.43	14.59	17.45
490	0.10	8.23	8.54	5.40	2.38	2.14	15.50	14.68	17.65
500	0.09	9.24	8.21	6.15	2.44	2.11	15.63	14.71	17.74
510	0.08	9.58	8.91	6.48	2.61	2.19	15.68	14.77	17.87
520	0.08	10.1	9.8	7.09	2.86	2.28	15.77	14.87	18.06
530	0.07	10.7	11.3	7.59	3.17	2.42	15.84	14.97	18.27
540	0.06	11.4	11.47	9.21	3.51	2.44	16.04	15.07	18.48
550	0.06	12.5	14.94	10.3	4.23	2.70	16.14	15.26	18.85
580	0.05	13.7	18.64	11.3	4.94	2.93	16.24	15.41	19.17
590	0.05	14.4	18.53	12.6	5.20	2.92	16.35	15.46	19.27
600	0.04	15.1	19.26	13.6	5.47	2.96	16.43	15.51	19.38
610	0.04	15.8	20.52	14.5	5.80	3.02	16.49	15.57	19.51
620	0.04	16.6	21.32	15.9	6.18	3.06	16.58	15.64	19.64
630	0.03	17.7	23.88	14.1	6.06	3.17	16.46	15.62	19.63
640	0.03	18.0	39.11	10.8	6.80	3.67	16.20	15.73	19.86
650	0.03	18.8	40.62	12.2	7.36	3.70	16.32	15.81	20.02
660	0.03	19.7	41.32	14.2	8.00	3.72	16.47	15.90	20.19
670	0.02	20.8	46.87	15.4	8.88	3.85	16.55	16.00	20.40
680	0.02	21.9	54.35	16.7	9.96	4.00	16.63	16.11	20.63
690	0.02	23.2	73.73	16.5	11.5	4.30	16.62	16.26	20.92
700	0.02	24.1	120	14.8	14.0	4.79	16.51	16.45	21.30
730	0.01	27.6	124.7	19.3	16.2	4.83	16.77	16.60	21.60

Tabla13. Análisis de los transitorios mediante el programa EQ001. para la concentración 6mM.

$-E$ /mV	t_{max} /s	$10^4 i_{max}$ /A	A /s ⁻¹	$10^{-5} N_o$ /cm ⁻²	$10^{-5} N_s$ /cm ⁻²	LnA	LnN_o	LnN_s	$LnAN_o$
310	1.81	1.02	0.77	2.64	1.85	-0.26	12.48	12.13	12.22
320	1.71	1.03	0.83	2.72	1.95	-0.19	12.51	12.18	12.33
330	1.17	1.47	0.95	5.58	2.90	-0.05	13.23	12.58	13.18
340	0.97	1.57	1.79	3.80	3.25	0.58	12.85	12.69	13.43
350	0.85	1.71	1.92	5.51	4.10	0.65	13.22	12.92	13.87
370	0.65	1.94	2.88	6.33	5.37	1.06	13.36	13.19	14.42
410	0.53	2.17	3.19	8.40	6.51	1.16	13.64	13.39	14.80
430	0.51	2.21	3.61	8.02	6.74	1.28	13.60	13.42	14.88
440	0.47	2.28	3.73	8.00	6.81	1.32	13.59	13.43	14.91
450	0.44	2.49	3.8	10.5	7.86	1.34	13.86	13.57	15.20
470	0.38	2.63	4.11	11.2	8.44	1.41	13.93	13.65	15.34
480	0.37	2.78	4.26	12.7	9.10	1.45	14.05	13.72	15.50
490	0.33	3.03	5.3	14.2	10.7	1.67	14.17	13.89	15.83
500	0.29	3.20	5.47	16.4	11.7	1.70	14.31	13.97	16.01
510	0.25	3.53	5.74	20.0	13.2	1.75	14.51	14.09	16.26
520	0.23	3.74	6.97	22.3	15.4	1.94	14.62	14.24	16.56
540	0.16	4.69	11.95	31.0	23.6	2.48	14.95	14.67	17.43
550	0.14	5.18	14.59	34.9	27.5	2.68	15.06	14.83	17.74
560	0.12	5.47	19.95	35.1	32.3	2.99	15.07	14.99	18.06
570	0.10	5.84	21.04	43.3	36.9	3.05	15.28	15.12	18.33
580	0.09	6.34	25.29	49.6	43.3	3.23	15.42	15.28	18.65
590	0.08	6.96	29.08	41.0	41.1	3.37	15.23	15.23	18.60
600	0.07	7.39	33.42	46.8	46.5	3.51	15.36	15.35	18.87
610	0.06	7.93	36.91	54.1	53.1	3.61	15.50	15.48	19.11
620	0.06	8.40	41.43	60.6	59.5	3.72	15.62	15.60	19.34
630	0.05	9.35	44.45	81.1	71.3	3.79	15.91	15.78	19.70
640	0.04	9.64	51.76	83.1	77.9	3.95	15.93	15.87	19.88
650	0.04	10.7	52.61	112	91.3	3.96	16.23	16.03	20.20
660	0.03	11.2	55.47	125	98.8	4.02	16.34	16.11	20.35
670	0.03	11.9	67.48	138	115	4.21	16.44	16.25	20.65
680	0.02	13.2	69.91	178	133	4.25	16.69	16.40	20.94
690	0.02	13.6	69.13	200	140	4.24	16.81	16.45	21.05
700	0.02	14.3	85.47	215	161	4.45	16.88	16.59	21.33
710	0.02	15.3	91.64	232	173	4.52	16.96	16.67	21.48
720	0.02	16.2	93.32	264	186	4.54	17.09	16.74	21.62

Tabla14. Análisis de los transitorios mediante el programa EQ001. para 4mM.

$-E$ /mV	t_m /s	$10^5 j_m$ /A	A /s ⁻¹	$10^{-5} N_o$ /cm ⁻²	$10^{-5} N_s$ /cm ⁻²	LnA	LnN_o	LnN_s	$LnAN_o$
300	5.06	4.03	0.23	1.42	0.82	-1.47	11.86	11.32	10.39
310	3.90	4.51	0.29	1.76	1.02	-1.24	12.08	11.54	10.84
320	3.69	4.60	0.56	1.14	1.16	-0.58	11.64	11.66	11.06
330	3.27	4.93	0.71	1.21	1.33	-0.34	11.71	11.79	11.36
340	2.84	5.28	0.83	1.32	1.48	-0.19	11.79	11.91	11.60
350	2.45	5.66	0.91	1.50	1.65	-0.09	11.92	12.01	11.82
360	2.09	6.10	1.02	1.69	1.85	0.02	12.04	12.13	12.06
370	1.76	6.53	1.17	1.84	2.06	0.16	12.12	12.24	12.28
380	1.50	7.13	1.43	2.10	2.43	0.36	12.25	12.40	12.61
390	1.40	7.27	1.63	2.05	2.56	0.49	12.23	12.45	12.72
400	1.16	8.05	1.88	2.44	2.99	0.63	12.40	12.61	13.04
410	1.10	8.08	1.99	2.54	3.07	0.69	12.45	12.63	13.13
420	0.96	8.82	2.26	2.74	3.55	0.82	12.52	12.78	13.33
430	0.81	9.42	2.85	2.85	3.95	1.05	12.56	12.89	13.61
440	0.71	10.40	3.06	3.54	4.56	1.12	12.78	13.03	13.90
450	0.67	10.90	3.78	3.66	5.14	1.33	12.81	13.15	14.14
460	0.64	11.50	4.18	4.03	5.65	1.43	12.91	13.25	14.34
470	0.47	13.50	4.53	5.80	7.04	1.51	13.27	13.46	14.78
480	0.46	14.10	5.65	6.01	7.99	1.73	13.31	13.59	15.04
490	0.42	15.00	6.58	6.53	8.97	1.88	13.39	13.71	15.27
500	0.40	15.80	6.97	7.11	9.62	1.94	13.47	13.78	15.42
510	0.36	17.30	9.43	8.07	11.9	2.24	13.60	13.99	15.85
520	0.33	18.30	9.95	9.05	12.9	2.30	13.72	14.07	16.01
530	0.28	20.10	10.52	11.30	14.8	2.35	13.94	14.21	16.29
540	0.23	22.40	13.37	13.60	18.4	2.59	14.13	14.42	16.72
550	0.22	24.10	16.87	14.60	21.3	2.83	14.19	14.57	17.02
570	0.17	30.30	17.91	26.80	29.6	2.89	14.80	14.90	17.69
580	0.15	31.50	21.11	27.30	32.4	3.05	14.82	14.99	17.87
590	0.14	32.90	25.13	28.60	36.2	3.22	14.87	15.10	18.09
600	0.12	36.90	28.85	37.80	44.6	3.36	15.15	15.31	18.51
610	0.11	34.00	33	41.10	49.8	3.50	15.23	15.42	18.73
620	0.09	44.40	41	52.40	62.5	3.71	15.47	15.65	19.19
630	0.09	45.80	44	53.80	65.9	3.78	15.50	15.70	19.28
640	0.07	52.30	51.7	74.90	83.6	3.95	15.83	15.94	19.77
660	0.06	55.80	61.72	80.40	94.5	4.12	15.90	16.06	20.02
670	0.05	64.50	78.53	108.0	124.	4.36	16.20	16.33	20.56
680	0.05	65.80	86.22	109.0	130	4.46	16.21	16.38	20.66
690	0.04	68.20	98.31	116.0	143	4.59	16.26	16.47	20.85
700	0.04	73.60	112.6	135.0	165	4.72	16.41	16.62	21.14
710	0.03	75.40	143.21	127.0	180	4.96	16.36	16.71	21.32
720	0.03	78.10	157.99	131.0	192	5.06	16.39	16.77	21.45
730	0.03	83.00	173.65	151.0	216	5.16	16.53	16.89	21.69
740	0.02	93.30	215	185.0	266	5.37	17.30	17.42	22.67
750	0.02	96.70	258	196.0	290	5.55	16.79	3.37	22.34
760	0.02	98.60	224	250.0	295	5.41	17.03	17.18	22.44
770	0.02	10.40	206	260.0	301	5.33	17.07	17.22	22.40

Tabla15. Análisis de los transitorios mediante el programa EQ001. para la concentración 2.2mM.

$-E$ /mV	t_{max} /s	$10^5 i_{max}$ /A	A /s ⁻¹	$10^{-5} N_o$ /cm ⁻²	$10^{-5} N_s$ /cm ⁻²	LnA	LnNo	LnNs	LnANo
360	1.74	5.20	1.20	2.80	2.81	0.18	12.55	12.54	12.73
380	1.38	5.85	1.47	3.63	3.54	0.39	12.80	12.78	13.19
400	1.05	6.63	2.26	4.28	4.15	0.82	12.97	12.94	13.78
430	0.77	7.87	2.45	6.88	6.26	0.90	13.44	13.35	14.34
440	0.74	8.60	2.51	7.15	6.47	0.92	13.48	13.38	14.40
450	0.65	8.45	2.78	7.48	7.43	1.02	13.53	13.52	14.55
460	0.59	8.98	3.09	9.12	8.10	1.13	13.72	13.60	14.85
470	0.56	9.14	3.46	9.06	8.55	1.24	13.72	13.66	14.96
480	0.52	9.64	3.76	10.30	9.50	1.32	13.84	13.76	15.17
500	0.46	10.26	3.88	12.30	10.60	1.36	14.02	13.87	15.38
510	0.41	10.78	4.43	13.10	11.60	1.49	14.08	13.96	15.57
520	0.37	11.32	4.89	14.00	12.90	1.59	14.19	14.07	15.77
530	0.35	11.78	5.47	15.50	14.00	1.70	14.25	14.15	15.95
540	0.31	12.66	5.92	18.30	15.90	1.78	14.42	14.28	16.20
550	0.27	13.97	8.14	21.30	20.10	2.10	14.57	14.51	16.67
575	0.22	15.96	10.74	27.40	26.20	2.37	14.82	14.78	17.20
580	0.20	17.16	12.44	31.60	30.30	2.52	14.97	14.92	17.49
590	0.18	18.33	14.45	35.70	34.70	2.67	15.09	15.06	17.76
600	0.16	19.44	15.54	41.10	38.60	2.74	15.23	15.17	17.97
610	0.14	20.70	18.02	46.10	44.00	2.89	15.34	15.30	18.23

3.6. Comparación entre los parámetros cinéticos, calculados para las diferentes concentraciones.

En la figura 47 se comparan los gráficos de la figura anterior, se establece de esta comparación que la velocidad de nucleación presenta a un potencial dado, una dependencia importante con la concentración, la cual es menor a grandes potenciales.

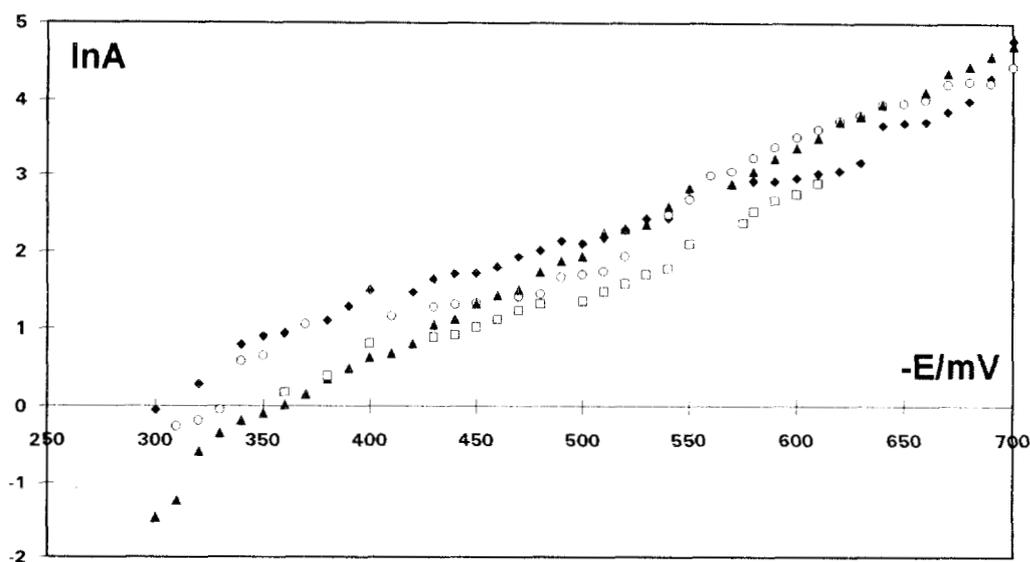


Figura 47. Comparación de la variación del logaritmo de la velocidad de nucleación con el potencial para la electronucleación de plata sobre carbón vítreo en el sistema $Ag(I)-NH_3-NO_3-H_2O$ para las concentraciones de plata (a) 10mM(rombos), (b) 6mM (círculos), (c) 4mM (triángulos) y (d) 2.2mM (cuadrados).

La densidad numérica de sitios activos de nucleación (N_o) presenta una dependencia importante con el potencial, como se puede apreciar en la figura 48 donde se establece que N_o crece en forma exponencial con el potencial y a un potencial dado (de nuevo más anódico que -600mV) también existe dependencia con la concentración, decreciendo esta dependencia para potenciales más catódicos que -600mV.

Dos aspectos de estas gráficas merecen consideración especial. Uno es que los valores de N_o ($10^6 cm^{-2} < N_o < 10^9 cm^{-2}$), son mucho más pequeños que la densidad atómica del sustrato ($\cong 10^{15} cm^{-2}$, en un arreglo compacto de átomos de carbón). Este

resultado indica que los sitios activos podrían constituir una seria limitación para la formación de núcleos y el otro es el incremento exponencial de N_0 con el potencial, lo cual indica que existe una distribución de sitios energéticos sobre la superficie del sustrato, la mayoría de los cuales se vuelven activos cuando se incrementa el potencial. Estos dos hechos parecen ser comunes para la nucleación de metales sobre sustratos de diferente naturaleza, ya que también fueron obtenidos al estudiar el depósito de plomo [42] y mercurio [27,28] sobre carbón vítreo.

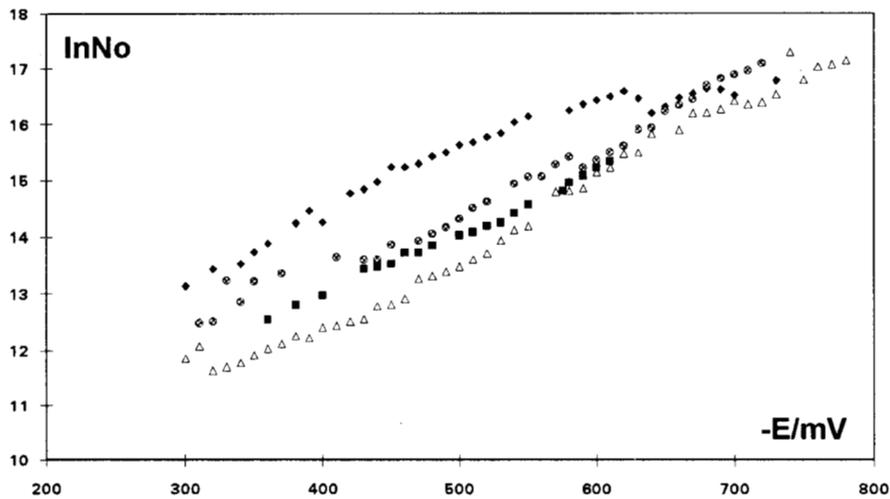


Figura 48. Dependencia del logaritmo natural de la densidad numérica de sitios activos con el sobrepotencial para la electronucleación de plata sobre carbón vítreo en el sistema $\text{Ag(I)}\text{-NH}_3\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ para las concentraciones de plata (a) 10mM(rombos), (b) 6mM (círculos), (c) 4mM (triángulos) y (d) 2.2mM (cuadrados).

La velocidad de nucleación del estado estacionario fue también obtenida al analizar los transitorios mediante este segundo método. La variación de su logaritmo con el potencial se presenta en la figura 49. En esta gráfica queda de manifiesto una vez más, que para los valores más catódicos de potencial estudiados, desaparece la dependencia de este parámetro, con la concentración.

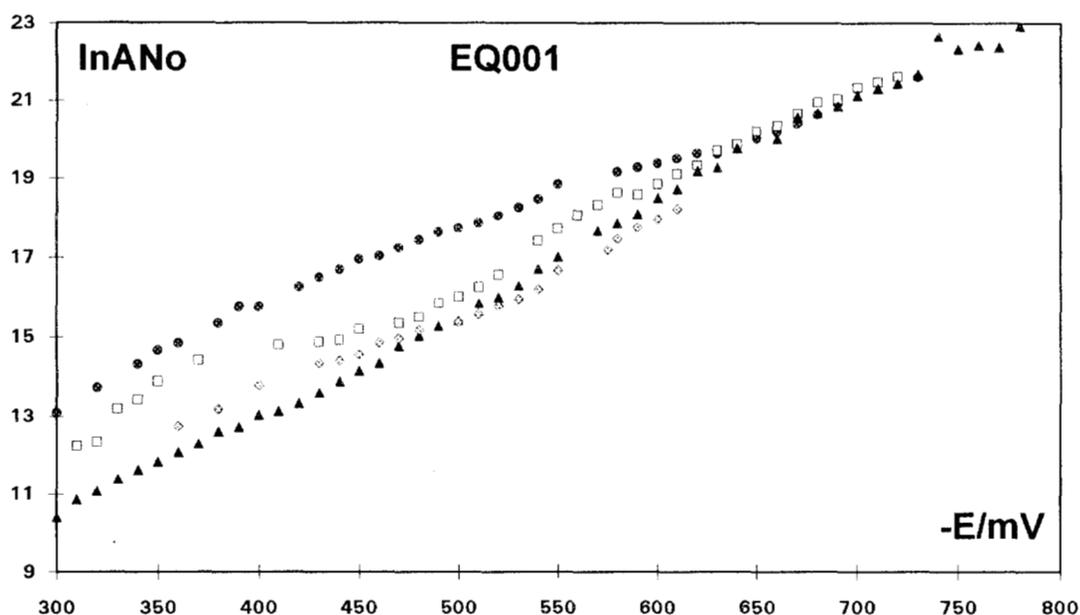


Figura 49. Dependencia del logaritmo de la velocidad de nucleación del estado estacionario para la electroneucleación de plata sobre carbón vítreo en el sistema $\text{Ag(I)-NH}_3\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ para las concentraciones de plata (a) 10mM(círculos), (b) 6mM (cuadros), (c) 4mM (triángulos) y (d) 2.2mM (rombos).

Un parámetro importante determinado del análisis de los transitorios de corriente, es la densidad de saturación de núcleos (N_s), ya que, de todos los parámetros cinéticos determinados por el análisis de los transitorios, es el único que es posible medirlo por un método directo, como lo es la observación micrografica de la superficie del electrodo. En la figura 50 se presenta la variación del logaritmo de N_s con el potencial para todas las concentraciones consideradas. Se observa una dependencia exponencial de N_s con el potencial. Así mismo se puede apreciar que este parámetro también deja de tener dependencia de la concentración a potenciales más catódicos que -650mV.

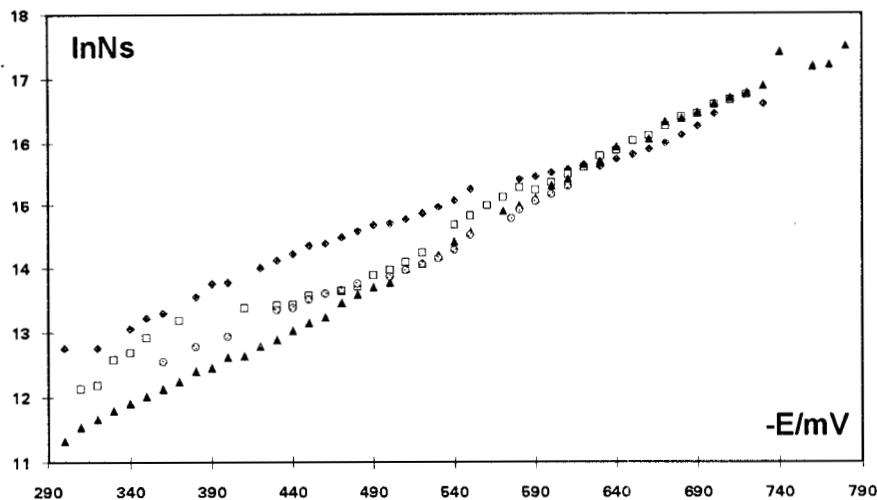


Figura 50. Dependencia del logaritmo de la densidad numérica de saturación de núcleos para la electronucleación de plata sobre carbón vítreo en el sistema $\text{Ag(I)-NH}_3\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ para las concentraciones de plata (a) 10mM(círculos), (b) 6mM (cuadros), (c) 4mM (triángulos) y (d) 2.2mM (rombos).

En la figura 51 se han graficado las variaciones del logaritmo del producto ANo con respecto al potencial, obtenidos mediante las dos formas de análisis presentados con anterioridad, para la concentración 10 mM. De esta comparación se establece que existen diferencias amplias en el valor de ANo a un potencial dado, sin embargo la tendencia en comportamiento es muy parecida, es decir son comparables estas dos formas de análisis sólo de una forma cualitativa.

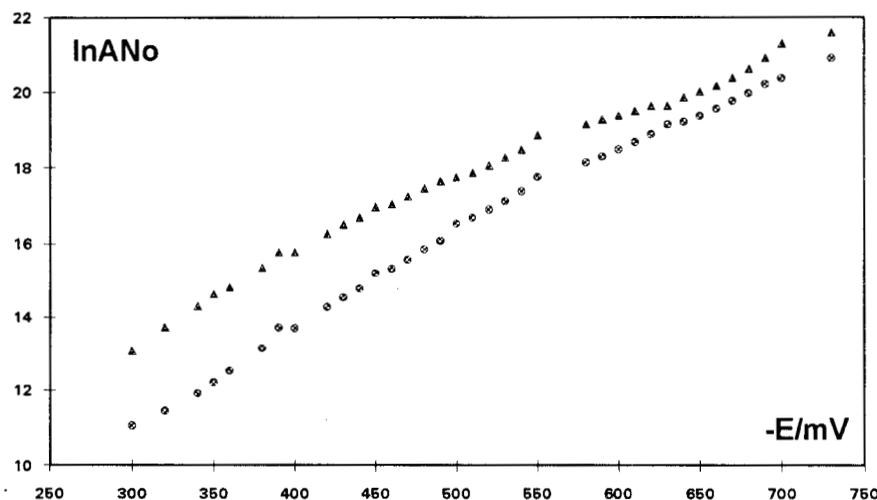


Figura 51. Dependencia del logaritmo de la velocidad de nucleación del estado estacionario para la electronucleación de plata sobre carbón vítreo en el sistema $\text{Ag(I)-NH}_3\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ para las concentraciones de plata 10mM. Triángulo (calculadas por el programa EQ001) y Círculos (a través de los máximos, clasificando la nucleación).

3.7 Cálculo del tamaño del núcleo crítico.

En la figura 52 se muestra la variación del logaritmo de la velocidad de nucleación con respecto al potencial impuesto, a partir de éstas gráficas se puede estimar el número de átomos que forman el núcleo crítico para cada concentración, con respecto al potencial. Los resultados se reportan en la tabla 16. Practicamente se puede decir que para todas las concentraciones y en todo el intervalo de potencial estudiado, el numero de átomos que forman el núcleo crítico es de uno.

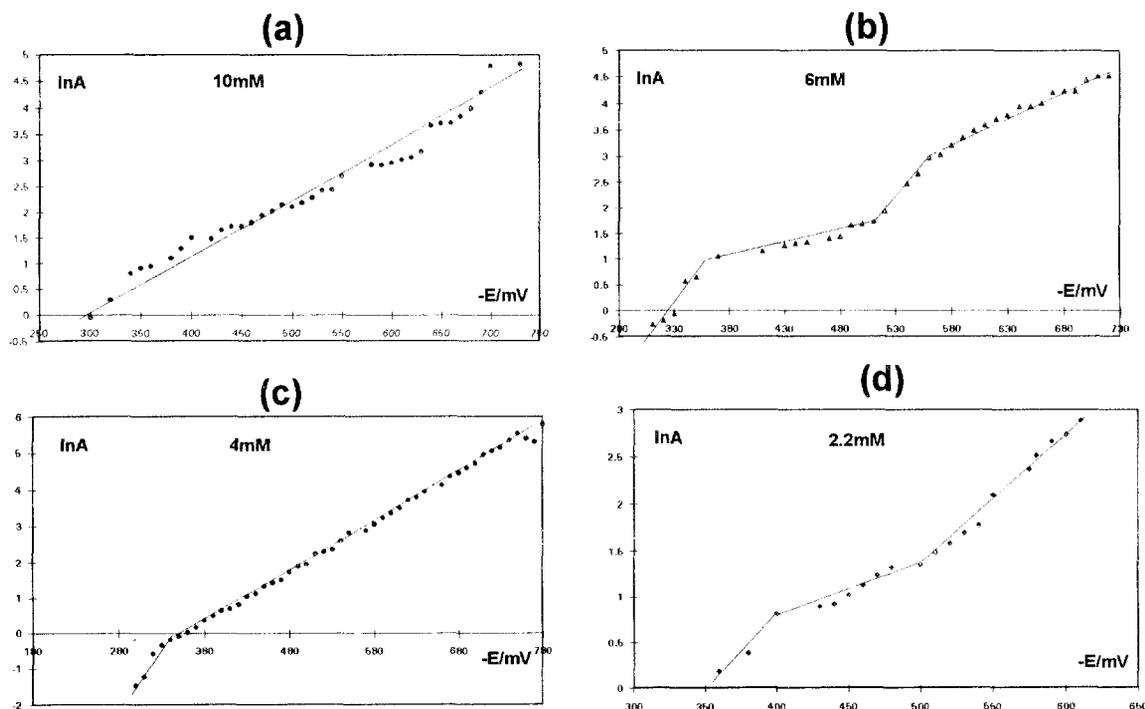


Figura 52. Variación del logaritmo de la velocidad de nucleación con el potencial para la electronucleación de plata sobre carbón vítreo en el sistema $\text{Ag(I)-NH}_3\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ para las concentraciones de plata (a) 10mM, (b) 6mM, (c) 4mM y (d) 2.2mM

Tabla 16 número de átomos que forman el núcleo crítico

concentración /mM	Intervalo de potencial en mV	$d\ln A/dE$ mV^{-1}	n_k /átomos
10	300-730	0.0099	0.75
6		0.024	1.12 0.5 1
4	300-340	0.034	1.4
	350-780	0.014	0.86
2.2	360-610	0.010	0.77

3.8 Comparación entre transitorios experimentales y teóricos.

Por último se presenta la comparación de los transitorios teóricos generados con la ecuación 54, con datos obtenidos mediante el programa EQ001 y los transitorios experimentales, para la disolución 10mM (figura 53). Es importante señalar que se utilizó (en la ecuación 54) el valor de $9 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ para el coeficiente de difusión del diamínplata(I) y se puede observar que los transitorios teóricos de este modo generados representan muy bien a los datos experimentales.

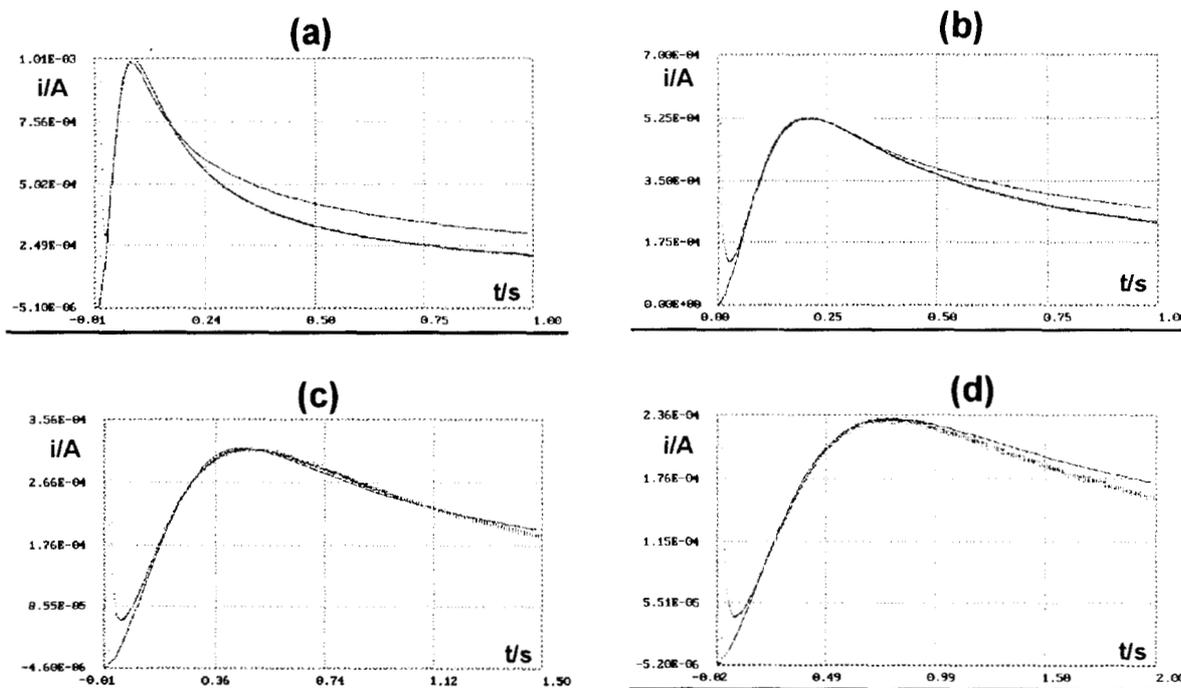


Figura 53 Transitorios experimentales (puntos) obtenidos en la electroreducción de plata sobre carbón vítreo en el sistema $\text{Ag(I)}\text{-NH}_3\text{-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ para una concentración 10mM de plata, al imponer al electrodo un potencial de (a) -520mV, (b) -420mV, (c) -350 mV, (d) 300mV y teóricos (líneas continuas) calculados mediante la ecuación 54 , con datos obtenidos a través del programa EQ001.

3.9 Conclusiones del capítulo 3.

Las primeras etapas del proceso de depósito electroquímico (potenciostático) de plata sobre carbón vítreo, a partir de disoluciones acuosas amoniacales, donde la especie predominante del ión plata es el complejo diamínplata(I), se lleva a cabo por

nucleación múltiple, con núcleos que crecen en forma tridimensional, limitados en su crecimiento por la difusión de la especie electroactiva y por incorporación directa de los átomos al núcleo en crecimiento. Siendo el tamaño del núcleo crítico de un átomo en todo el intervalo de potencial estudiado. Al imponer el potencial y transcurrir el tiempo de esta perturbación, se establece una competencia entre la formación de nuevos núcleos y el crecimiento de los ya existente.

Si se ha de clasificar al proceso de nucleación, se puede decir que conforme el potencial se hace más catódico, la nucleación cambia de instantánea a progresiva, aunque el tipo de nucleación que se presentó en este sistema fue primordialmente progresiva para todas las concentraciones aquí analizadas.

Tanto la densidad numérica de sitios activos para la nucleación (**No**) como la densidad de saturación de núcleos (**Ns**) mostraron tener una dependencia con la concentración únicamente a potenciales relativamente bajos (mas anódicos que -600mV), así mismo la velocidad de nucleación del estado estacionario (**ANo**) y la velocidad de nucleación (**A**). todos éstos parámetros se incrementaron en forma exponencial con el potencial impuesto.

Parece ser por los datos encontrados del valor de **No** que únicamente uno en un millón de sitios sobre la superficie del sustrato son activos para la nucleación., situación que por la evidencia experimental de éste y de otros trabajos, parece ser común en el electrodeposición de metales sobre sustratos diferente.

De los dos formalismos utilizados para analizar los transitorios en esta parte de la tesis, el que permite estimar por separado a los parámetros **A** y **No** [44], al no tener que clasificar la nucleación, (cuando se clasifica la nucleación como instantánea o progresiva se está utilizando un caso límite, situación que no siempre es la correcta) ofrece resultados excelentes en la comparación de los transitorios teóricos encontrados por este formalismo y la evidencia experimental (figura 53). Para éste sistema, el formalismo que

clasifica la nucleación sólo ofrece resultados cualitativos buenos, como ya se ha mostrado.

Por último, a pesar de que por dos métodos, aparentemente distintos (Ecuación de Cottrell y máximo de corriente) se estimó el coeficiente de difusión del ión plata en estos medio (donde la especie predominante es el diamínplata(I)), éste resultó ser sorprendentemente alto, en este sentido, el valor estimado por el método que utiliza un disco rotatorio, es mas cercano a los reportados. El porque de la diferencia tan grande encontrada en los valores del coeficiente de difusión mediante las técnicas ya mencionadas, aún no se ha podido aclarar, aunque como se ha señalado anteriormente, este problema es común en muchos sistemas y para diferentes iones metálicos.

CAPÍTULO 4

**ESTUDIO POTENCIOSTÁTICO DE LA NUCLEACIÓN DE LA
PLATA SOBRE CARBÓN VÍTREO A PARTIR DE DISOLUCIONES
2.2Mm DE $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ (EFECTOS DEL ELECTRLITO SOPORTE)**

Capítulo 4.

Estudio Potenciostático de la Nucleación de Plata sobre Carbón Vítreo a partir de Disoluciones 2.2mM de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ (efectos del electrolito soporte)

4.1 Introducción

Se ha mostrado (ver sección 2.3 de esta tesis) que cuando se utilizan diferentes electrolitos soportes (diferente entorno ionico) en el estudio de las primeras etapas del proceso de electronucleación de los metales (se mostró únicamente para el caso del depósito de plata sobre carbón vítreo a partir de disoluciones acuosas), se pueden provocar cambios en el proceso del electrodeposición de los iones metálicos sobre sustratos de diferente naturaleza. Esta modificación puede ser debida, a cambios en la esfera de coordinación de la especie que se va a depositar, o bien los cambios pueden deberse solo al cambio de la interfase sustrato-disolución, por el cambio del entorno ionico. En este capítulo se discutirá el efecto del entorno iónico sobre los parámetros cinéticos, del electrodeposición de plata (2.2mM) sobre carbón vítreo a partir de disoluciones amoniacales donde la especie predominante del ión plata es la misma ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$). En un caso se utiliza, nitrato de potasio como electrolito soporte (caso ya analizado en detalle en el capítulo anterior) y en otro cloruro de sodio (este caso se analiza en este capítulo)

4.2 Análisis Termodinámico

Este estudio se realiza en dos disoluciones acuosas amoniacales de nitrato de plata, en una concentración 2.2mM, a las cuales se les impone un $\text{pNH}_3=-0.2$ y un $\text{pH}=11$. Una contiene además, 1M de nitrato de potasio, mientras que la otra contiene 1M de cloruro de sodio. En la figura 54 se muestra el diagrama de existencia-predominio, resultado del análisis termodinámico de la disolución que contiene cloruros. A partir de éste, y de las condiciones impuestas en la disolución ($\text{pAg}=2.66$ y $\text{pCl}=0$), se establece que, la especie química predominante del ión plata es el complejo diamínplata(I), al igual

que en la disolución que contiene nitratos, como ya ha sido demostrado. En la misma figura 54 es posible determinar que en la disolución que contiene nitratos, la especie predominante del ión plata es el complejo diamínplata(I), únicamente es necesario recordar que la ausencia de cloruros puede ser aproximada, con un valor muy grande para el pCl, entonces a partir de las condiciones $pAg = 2.66$ y pCl muy grande (parte derecha del diagrama) se establece que la especie predominante es el $Ag(NH_3)_2^+$. Es decir que ión plata presenta la misma esfera de coordinación en ambas disoluciones.

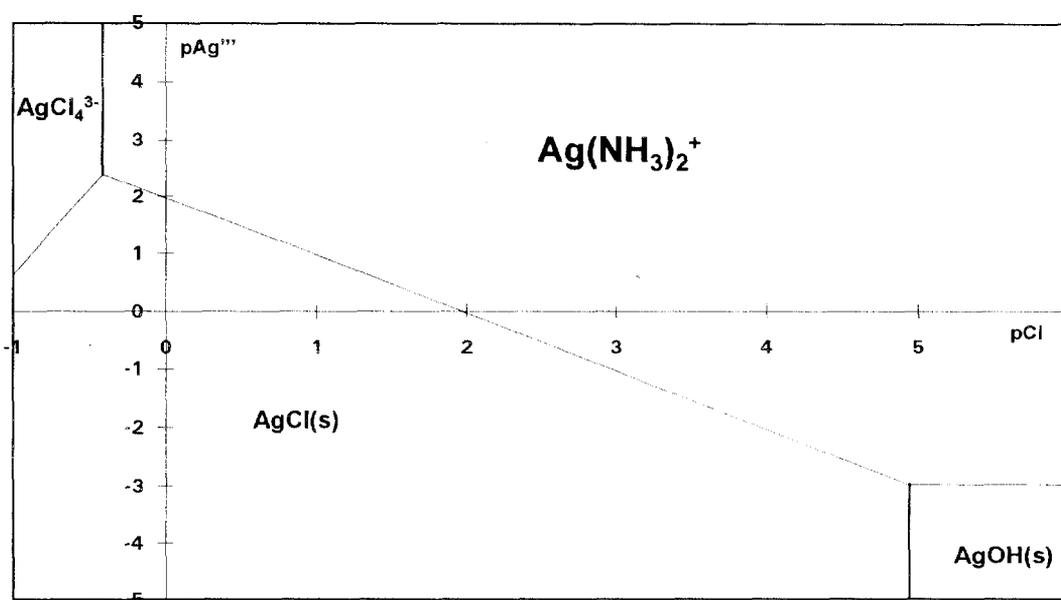


Figura 54. Diagrama de existencia-predominio $pAg'''=f(pCl)$ para las especies de la plata, con amortiguamiento en $pH=11$, $pNH_3 = -0.2$ y $pNO_3=0$.

Una vez que se ha establecido cual es la especie química predominante del ión plata en sendas disoluciones, queda claro que la única diferencia que hay entre éstas es el tipo de electrolito soporte usado en cada caso.

4.3 Estudio voltamperométrico preliminar

Los voltamperogramas de la figura 55, muestran el comportamiento cualitativo antes discutido, que indica la existencia de procesos de nucleación. Algo importante para

hacer notar de la parte catódica de estos voltamperogramas es que, en presencia de cloruro de sodio (línea punteada), se requiere de un potencial menor para promover el proceso de nucleación, que el necesario en presencia de nitrato de potasio. De este simple análisis, se muestra de una forma cualitativa, el efecto que tiene la naturaleza del electrolito soporte sobre el proceso de nucleación.

En estos dos voltamperogramas, no aparece el segundo pico de oxidación, observado en el sistema $Ag(I)-NO_3-H_2O$ (capítulo 2), es decir que el cambio en el entorno iónico, no modifica los sitios particulares de la superficie del carbono, (donde se deposita la plata, causando la aparición del segundo pico anódico) bloqueados por el amoniacó,. Sin embargo cambia la relación de Q_a/Q_c . Esta relación es de 0.94 y 0.85 para la disolución con nitratos y para la disolución con cloruros respectivamente. Los ciclos sucesivos en ambas disoluciones no fueron reproducibles.

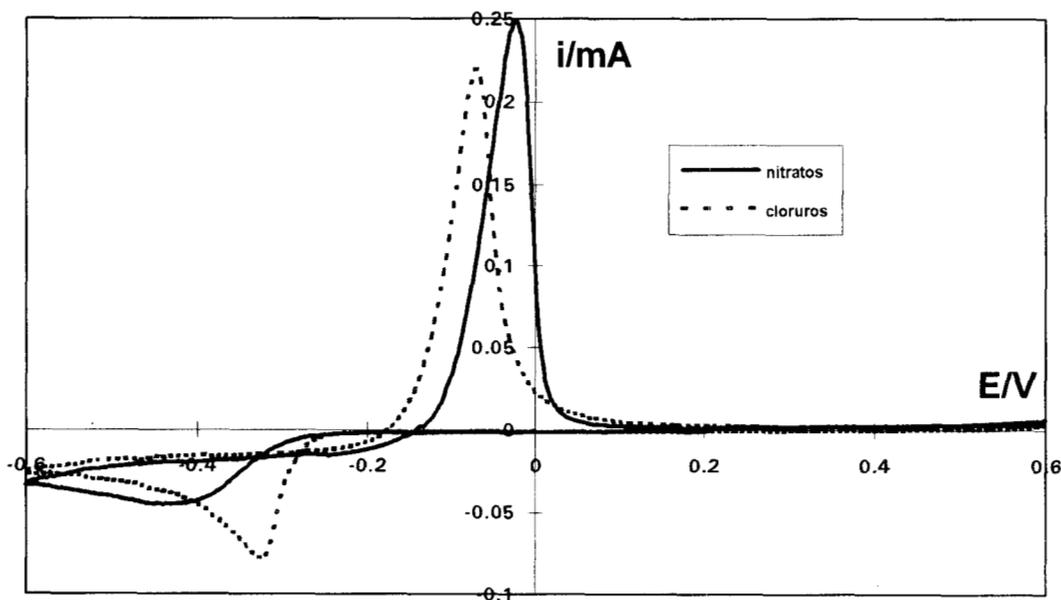


Figura 55 Voltamperometría de barrido triangular para el depósito de plata sobre carbón vítreo a partir de disoluciones 2.2mM de nitrato de plata a las que se les impuso un $pH=11$ y un $pNH_3=-0.2$. Línea continua, con 1M de nitrato de potasio. Línea cortada en 1M de cloruro de sodio. Ambas a 100mV/s.

4.4 Determinación del coeficiente de difusión del diamínplata(I) en presencia de cloruro de sodio.

En esta sección se calcula el coeficiente de difusión del diamínplata(I) en presencia de cloruro de sodio por medio de tres técnicas electroquímicas distintas (voltametría lineal y cronoamperometría con disco rotatorio y cronoamperometría con disco estacionario), los resultados se reportan en la tabla 18 junto con los datos para el coeficiente de difusión del diamínplata(I) en medio de nitratos (calculados en el capítulo 3). Así mismo se reportan en esta tabla, los valores del coeficiente de difusión del diamínplata(I) en medio de cloruros, por otras técnicas electroquímicas diferentes a las antes mencionadas, desarrolladas en la referencia 59.

4.4.1 Estimación del coeficiente de difusión mediante la ecuación de Cottrell.

En la figura 56 se muestran los gráficos $i = i(t^{-1/2})$, obtenidas a altos potenciales catódicos, y para tiempos grandes de las dos disoluciones estudiadas en este capítulo. De esta figura se establece que en ambos casos se cumple la ecuación de Cottrell y entonces por medio de las pendientes de estas líneas es posible estimar el valor del coeficiente de difusión en cada caso.

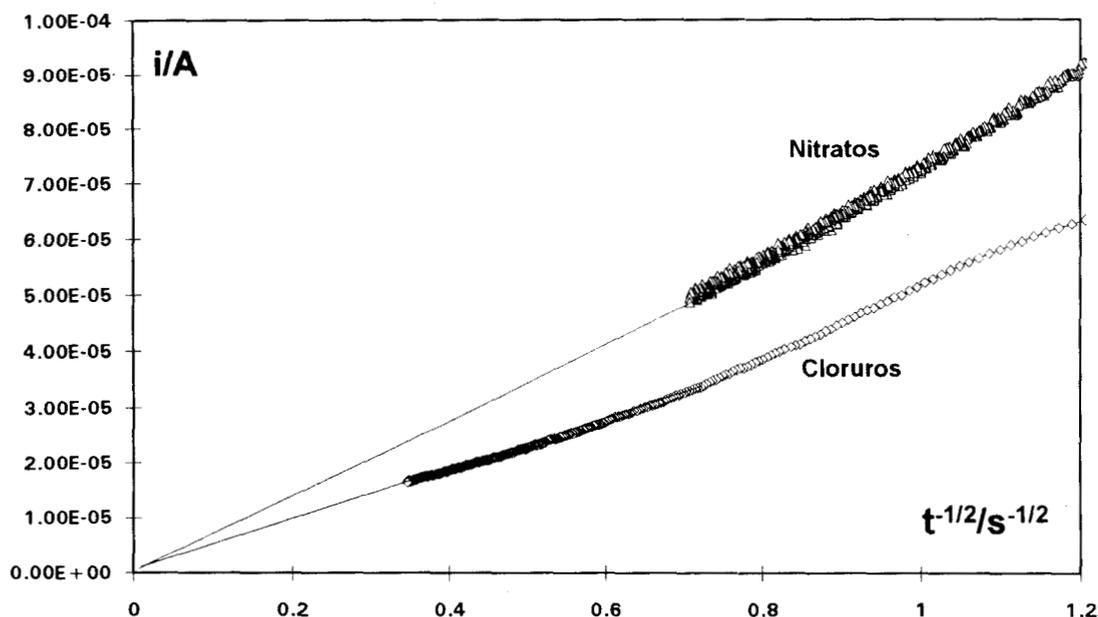


Figura 56 Gráficos $i = i(t^{-1/2})$ para el depósito de plata sobre carbón vítreo a partir de disoluciones 2.2mM de nitrato de plata a las que se les impuso un pH=11 y un $pNH_3=-0.2$. Una con 1M de nitrato de potasio como electrolito soporte y otra con 1M de cloruro de sodio.

En la tabla 17 se reportan los valores del coeficiente de difusión estimados mediante la ecuación de Cottrell, para el ión diamínplata(I) en ambas disoluciones.

Tabla 17 Coeficientes de difusión para el ión diamínplata(I) a partir de disoluciones amoniacales con diferente electrolito soporte. Estos coeficientes están calculados mediante la ecuación de Cottrell.

electrolito soporte	$10^5(di/dt^{-1/2}) /As^{1/2}$	$10^5D /cm^2s^{-1}$
1M de KNO_3	7.8	8.49
1M de NaCl	4.65	3

4.4.2 Estimación del coeficiente de difusión mediante disco rotatorio para el sistema con 1M en cloruro de sodio.

4.4.2.1 Voltamperometría lineal con disco rotatorio.

En las voltamperometrías lineales mostradas en la figura 57, obtenidas en la electroreducción de plata sobre carbón vítreo a partir de la disolución 1M en cloruro de sodio, se puede observar la presencia de corrientes límites catódicas, dependientes de la velocidad de rotación. En la figura 58 se muestra la variación de estas corrientes límites catódicas, como una función de la frecuencia de rotación del electrodo de trabajo. A partir de esta figura se establece que se cumple la ecuación de Levich. El valor del coeficiente de difusión del ión diaminplata(I) obtenido mediante esta ecuación es $1.102 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. La estimación del coeficiente de difusión para el ión diamínplata(I) en la disolución 1M en nitrato de potasio (aquí estudiada), mediante la técnica de cronoamperometría de disco rotatorio, se realizó en el capítulo 3 de este trabajo. El valor encontrado es de $1.58 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.

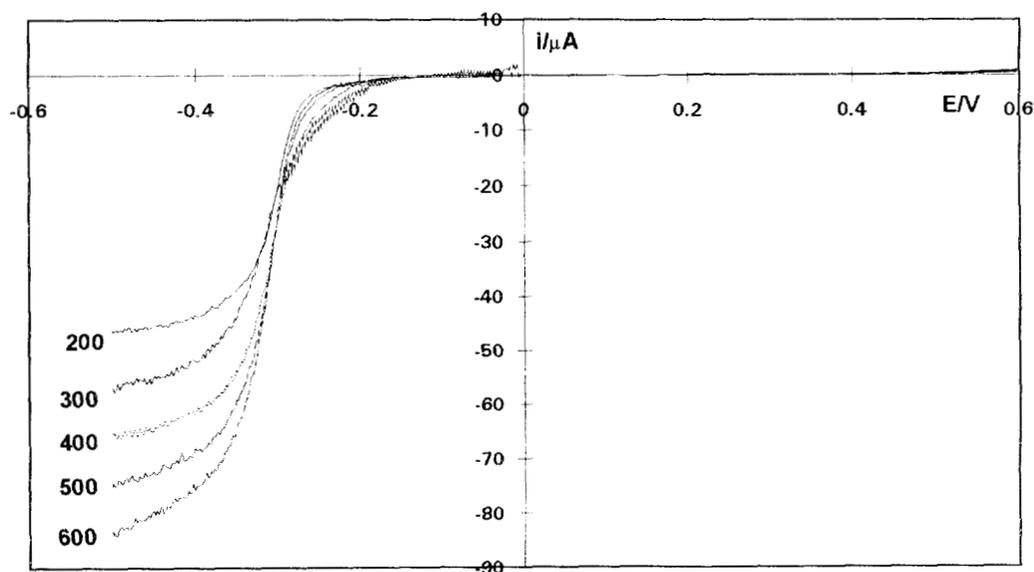


Figura 57. Voltamperometrías lineales obtenidas mediante la técnica de disco rotatorio, para el depósito de plata sobre carbón vítreo a partir de una disolución 2.2mM en nitrato de plata, a la que se le impuso un pH=11, $\text{pNH}_3=-0.2$ y $\text{pCl}=0$. Las velocidades angulares están indicadas en rpm. Todas las curvas fueron obtenidas a una velocidad de barrido de 20mV/s.

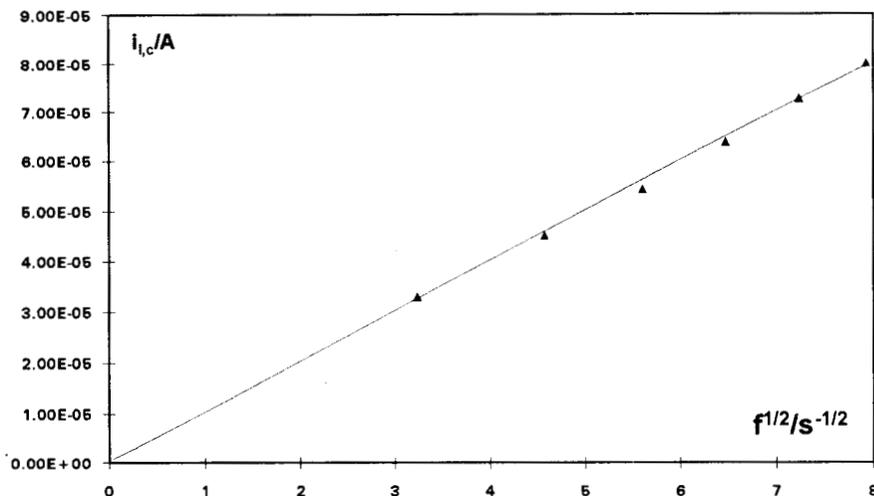


Figura 58. Variación de la corriente límite catódica (obtenida mediante la técnica de voltamperometría lineal con disco rotatorio) con respecto a la raíz cuadrada de la frecuencia, para el depósito de plata sobre carbón vítreo a partir de una disolución 2.2mM en nitrato de plata, a la que se le impuso un pH=11, pNH₃=-0.2 y pCl=0

4.4.2.2 Cronoamperometría con disco rotatorio.

En la figura 59 se muestran los cronoamperogramas obtenidos al imponer un potencial de -0.55mV (vs E.S.C.) al electrodo de trabajo e ir variando su frecuencia angular de rotación, para el depósito de plata sobre carbón vítreo a partir de una disolución 2.2mM en nitrato de plata, a la que se le impuso un pH=11, pNH₃=-0.2 y pCl=0

Se observa en esta figura la presencia de corrientes límites catódicas y al igual que en los otros casos analizados. Se observa un cambio en la etapa limitante del proceso, conforme se aumenta la velocidad de rotación.

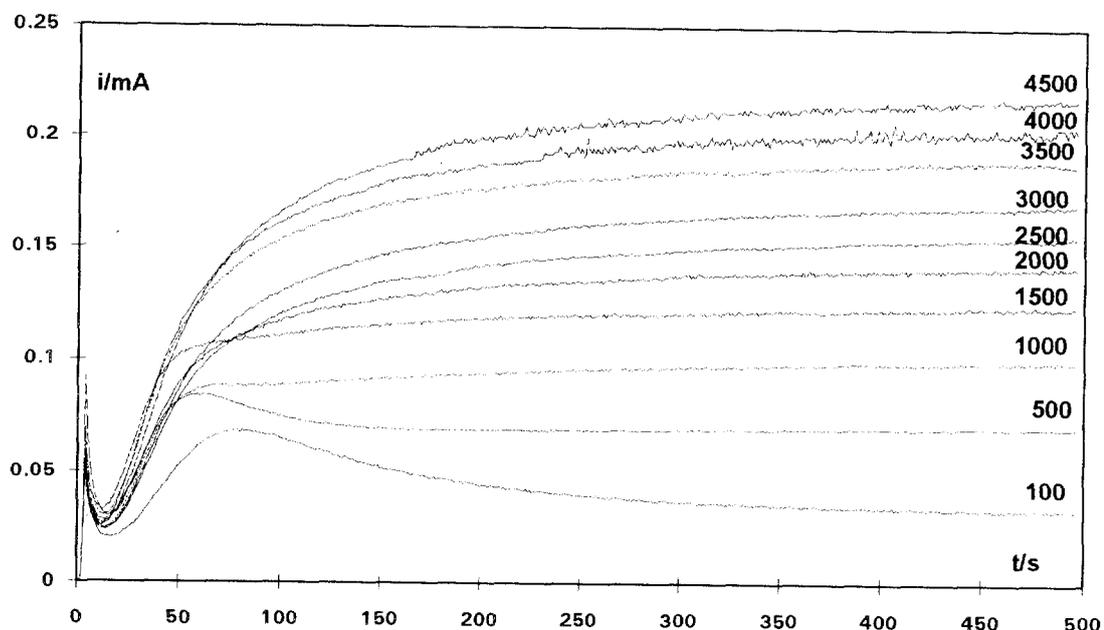


Figura 59. Cronoamperometrías con disco rotatorio para el depósito de plata sobre carbón vítreo partir de una disolución 2.2mM en nitrato de plata, a la que se le impuso un pH=11, $pNH_3=-0.2$ y $pCl=0$, todas a un potencial de $-0.55mV$ vs E.S.C. Las velocidades angulares están indicadas en rpm, en cada curva.

La variación de la corriente límite catódica con respecto a la raíz cuadrada de la frecuencia, obtenida en el caso de cronoamperometría de disco rotatorio, se ha graficado en figura 60. Se observa que la ecuación de Levich también se cumple en este caso, entonces a partir de la pendiente de esta variación se estima el valor del coeficiente de difusión del ión diamínplata(I), siendo igual a $1.13 \times 10^{-5} cm^2 s^{-1}$, lo cual concuerda muy bien con el obtenido por voltamperometría lineal. Nótese que en el caso de voltamperometría lineal, se ocuparon velocidades de rotación bajas (de 200 a 600 rpm), mientras que en la cronoamperometría se utilizaron tanto bajas como altas (de 100 a 4500 rpm).

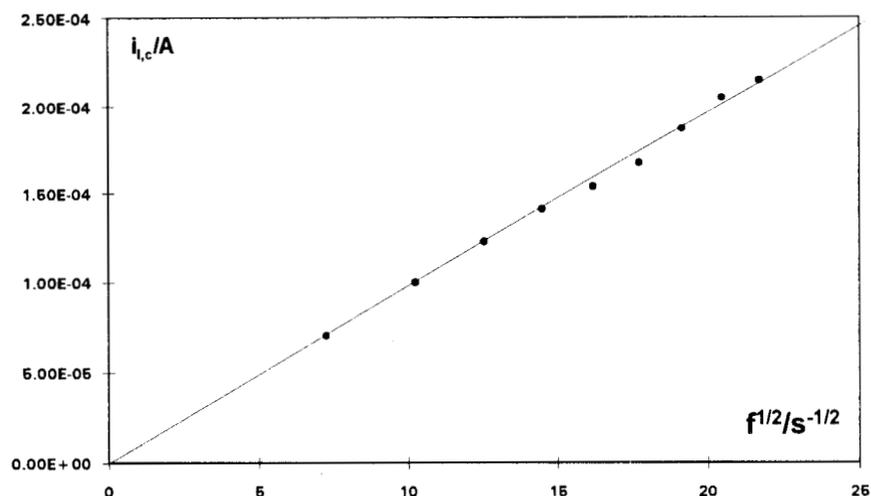


Figura 60. Variación de la corriente límite catódica (obtenida mediante la técnica de cronoamperometría con disco rotatorio) con respecto a la raíz cuadrada de la frecuencia, para el depósito de plata sobre carbón vítreo a partir de una disolución 2.2mM en nitrato de plata, a la que se le impuso un pH=11, pNH₃=-0.2 y pCl=0.

Tabla 18 Cálculo del coeficiente de difusión del complejo diamínplata(I) mediante diferentes técnicas electroquímicas, en diferentes electrolitos soportes.

Técnica Electroquímica	$10^5 D_{Ag(NH_3)_2^+} / cm^2 s^{-1}$	
	Electrolito soporte	
	1M NaCl	1M KNO ₃
Cronoamperometría con electrodo estacionario	6** 3*	8***
Cronoamperometría con electrodo rotatorio	1.13*	1.58***
voltamperometría con electrodo rotatorio	1.10*	
Polarografía	1.8** 1.28**	
Conductimetría	2.21**	

* Cálculo realizado en el capítulo 4 de este trabajo

** Cálculo realizado en la referencia 48.

*** Cálculo realizado en el capítulo 3 de este trabajo

En la tabla 18 es importante hacer notar, que en el caso del coeficiente de difusión del ión diamínplata(I) calculado a partir de la disolución 1M en cloruro de sodio (utilizando 3 diferentes técnicas desarrolladas en este capítulo y las reportadas en la referencia 48), existe una cercanía en su valor, aunque otra vez la ecuación de Cottrell ofreció el coeficiente más alto. En el caso de la disolución con 1M de nitrato de potasio, el valor del coeficiente de difusión para el ión diamínplata(I) calculado a partir de la ecuación de Cottrell, es extremadamente grande ($8 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), como ya se ha mencionado en el capítulo 3, sin embargo este valor también fue obtenido a través del análisis de los máximos corriente, utilizando las ecuaciones correspondiente a una nucleación progresiva, aunque ligeramente mayor ($9 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), debido a que como lo muestran los análisis realizados a través de los criterios de clasificación de la nucleación, (parámetro y curvas adimensionales), la nucleación no era progresiva "pura". Así mismo los transitorios teóricos obtenidos con los datos generados a través del análisis de los máximos con el programa EQ001 y el coeficiente de difusión de $9 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ representan muy bien a los transitorios experimentales correspondiente.

Debido a lo anterior y al hecho de que los coeficientes de difusión calculados por las técnicas de difusión estacionaria (disco rotatorio), ofrecen valores iguales en las dos disoluciones y mucho mas parecidos a los reportados para este tipo de iones (situación muy logica ya que se trata del mismo ión y la viscosidad es muy similar en ambos medios) se puede pensar que, los modelos considerados para estudiar la nucleación son apropiados, pero generan o pueden ser resueltos con coeficientes de difusión que llamaremos **aparentes** (en el caso de medios complicados), los cuales son sistemáticamente mayores que los obtenidos por otras técnicas y que toman en cuenta dentro de ellos, parámetros propios de la disolución en estudio, que permite resolver y proporcionar curvas teóricas que ajustan muy bien a la evidencia experimental.

4.5 Técnica Potenciostática

En la figura 61 se muestran los transitorios potenciostáticos correspondientes a la electroreducción de plata sobre carbón vítreo a partir de una disolución 2.2mM de nitrato de plata, amortiguada en pH=11, $p\text{NH}_3=-0.2$ y $p\text{Cl}=0$ (el análisis potenciostático completo para la disolución 1M en nitrato de potasio, ya ha sido presentado en el capítulo 3). A partir de la forma de estos transitorios se establece que se pueden analizar de acuerdo al modelo que describe el caso de nucleación múltiple con núcleos que crecen en forma hemisférica y cuyo crecimiento está limitado por la difusión de de la especie electroactiva. En este caso se analizarán los transitorios de acuerdo a las técnicas 2 y 3, como en el capítulo anterior.

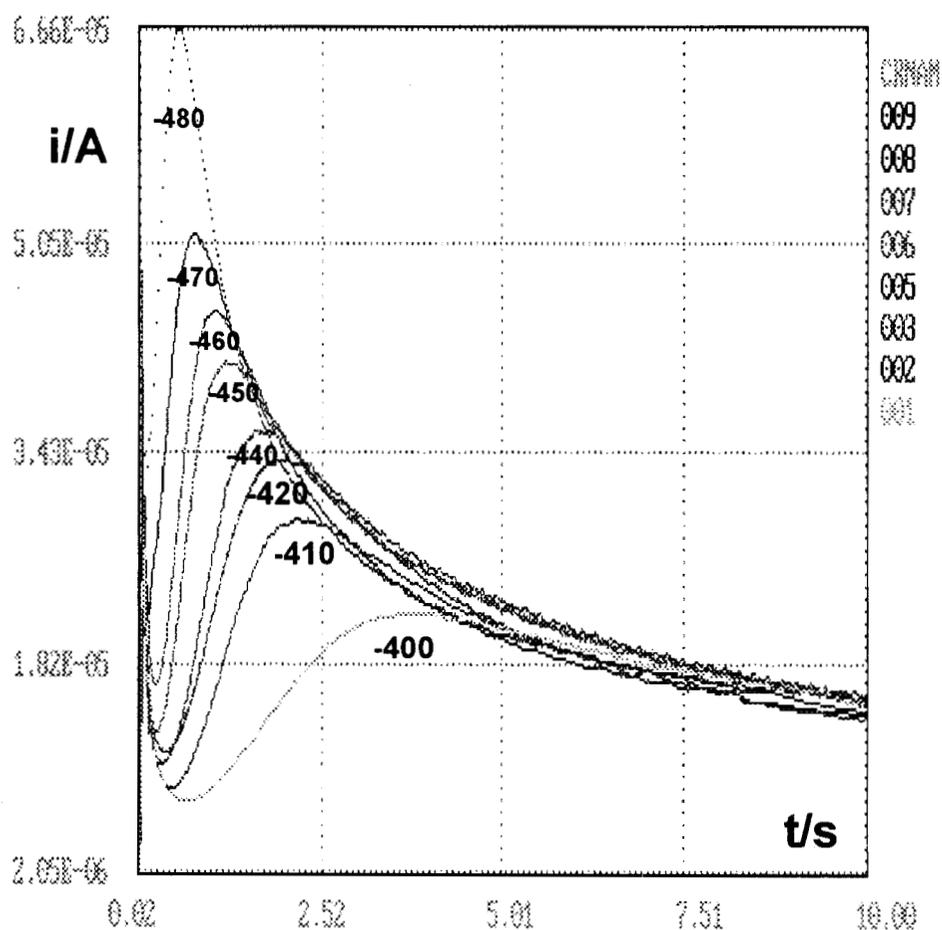


Figura 61 Familia de transitorios potenciostáticos obtenidos en el depósito de plata sobre carbón vítreo, a partir de de una disolución 2.2mM en nitrato de plata, a la que se le impuso un pH=11, $p\text{NH}_3=-0.2$ y $p\text{Cl}=0$. A los potenciales indicados.

4.5.1 Determinación del tipo de nucleación.

4.5.1.1 Parámetro adimensional.

Para determinar el tipo de nucleación, mediante el parámetro adimensional, en el caso de la disolución 1M en cloruro de sodio, se utilizó el valor del coeficiente de difusión de $3 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ (encontrado por la ecuación de Cottrell), pues como se verá más adelante este valor es igual al determinado a través de los máximos de corriente de los transitorios. Para el caso de la disolución 1M en nitrato de potasio, se utilizó el valor aparente de $9 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, como se indicó en el capítulo anterior. En la figura 62 se muestra la variación de este parámetro adimensional con el potencial, para ambas disoluciones. En los dos casos se predice que el tipo de nucleación es independiente del potencial y que la nucleación tiende a ser progresiva en las dos disoluciones. En este caso el cambio en la naturaleza del electrolito soporte no ocasiona cambios en el tipo de nucleación ni en el comportamiento de ésta con el potencial.

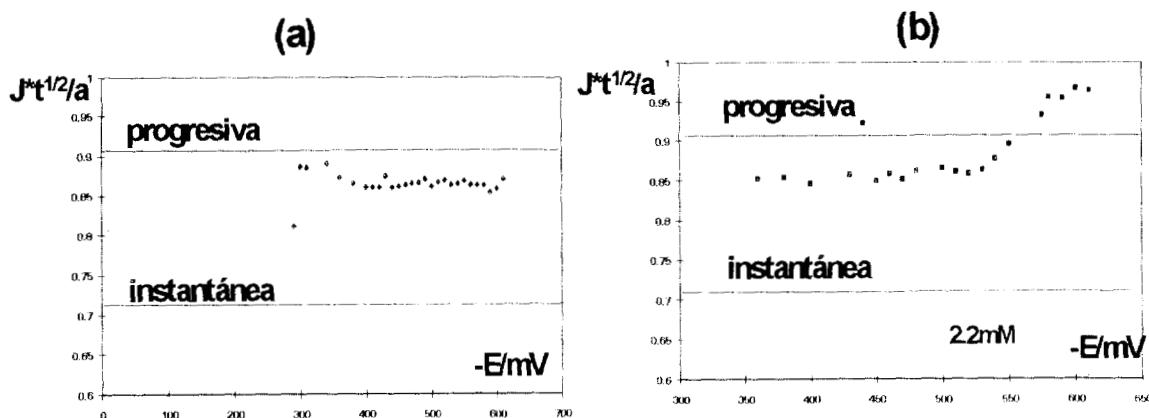


Figura 62. Variación del parámetro adimensional $Jt^{1/2}/a$ en función del potencial. $a = nFcD^{1/2}\pi^{-1/2}$. Para la electroreducción de plata sobre carbón vítreo a partir de disoluciones de diamínplata(I) 2.2mM, a un pH=11, $pNH_3 = -0.2$ con diferente electrolito soporte. (a) 1M de NaCl, (b) 1M de KNO₃.

4.5.1.2. Curvas adimensionales.

En la figura 63 se comparan algunos transitorios experimentales (para algunos potenciales representativos), obtenidos en el electrodeposición de plata sobre carbón vítreo a partir de la disolución 1M en cloruro de sodio, con las curvas teóricas para la nucleación instantánea y progresiva. De esta comparación se establece que la nucleación progresiva se presenta en todo el intervalo de potencial, lo que está de acuerdo con la determinación anterior, mediante el parámetro adimensional. Para la disolución 1M en nitrato de potasio se encontró el mismo comportamiento (ver capítulo 3).

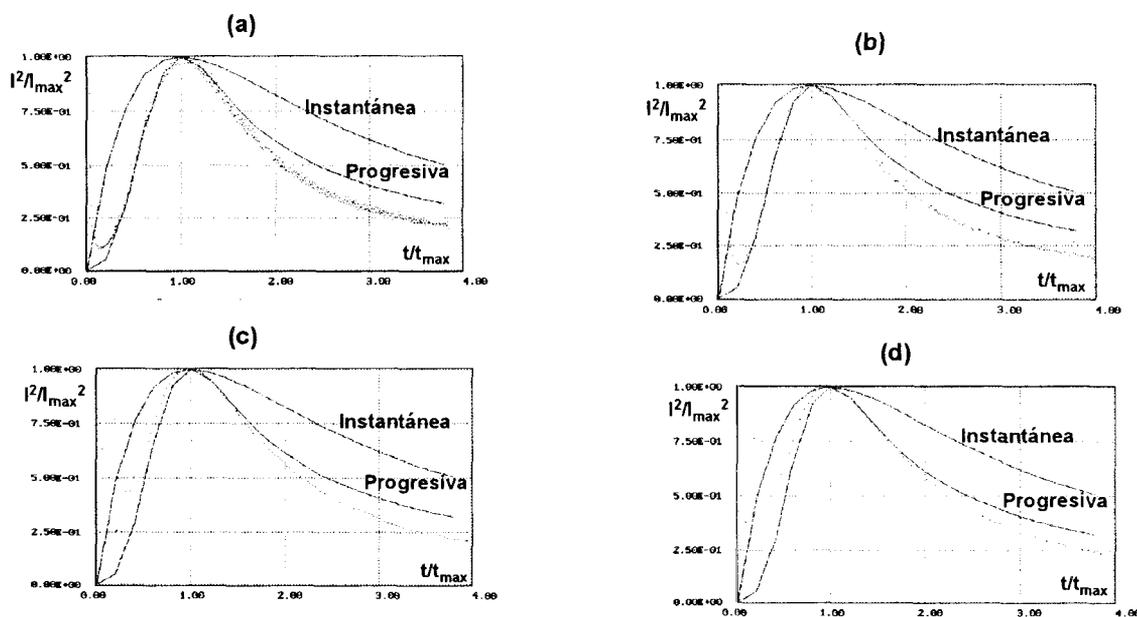


Figura 63. Comparación de los gráficos teóricos adimensionales (líneas continuas) para las nucleaciones instantánea y progresiva con los datos experimentales (línea punteadas) del depósito de plata sobre carbón vítreo, en una disolución 2.2mM amortiguada a pH=11, $pNH_3=-0.2$ y $pCl=0$ de Ag(I) a diferentes potenciales. (a) -400 mV (b) -510 mV (c) -590 mV y (d) -610 mV.

4.5.2 Análisis de los transitorios mediante los máximos de corriente de acuerdo a la nucleación progresiva.

En la tabla 19 se reportan los resultados del análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos en la disolución 1M en cloruro de sodio. Es importante señalar que en este caso el producto $J_m^2 t_m$ es constante en todo el intervalo de potencial estudiado, a partir de este producto se puede estimar el valor del coeficiente de difusión del ión diamínplata(I), en este medio, el cual en promedio es $3.2 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ (en la tabla 19 se reportan los valores estimados para cada potencial). Este valor está de acuerdo con el encontrado a partir de la ecuación de Cottrel. De todo lo anterior es posible afirmar que al cambiar de electrolito soporte, se ocasiona que cambie drásticamente el valor del coeficiente de difusión aparente de la plata en sendas disoluciones.

4.5.3 Análisis de los transitorios por medio del programa EQ001.

En la tabla 20 se encuentran reportados los resultados del análisis de los transitorios de la disolución 1M en cloruro de sodio. Para este análisis se utilizó el valor de $3.2 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ para el coeficiente de difusión de la plata en este medio. Un ejemplo del tipo de transitorios teóricos generados mediante este análisis se muestra en la figura 64, donde se compara este transitorio con el experimental respectivo.

Tabla 19 Análisis de los máximos de corriente para la disolución 1M en cloruro de sodio.

-E /mV	t_m /s	$10^5 i_m$ /mA	$t_m^{1/2}$ /s ^{1/2}	$10^3 J$ /Acm ⁻²	$J^*t^{1/2}$ /a	$10^5 D$ /cm ² s ⁻¹	$10^{-6} AN_o$ /s ⁻¹ cm ⁻²	$10^{-6} N_s$ /cm ⁻²	lnNs	$10^7 J_m^2 * t_m$ /A ² cm ⁻⁴ s	lnANo
290	3.39	2.21	1.84	0.31	0.81	2.82	0.075	0.18	12.12	3.30	11.23
300	2.31	2.92	1.52	0.41	0.89	3.36	0.23	0.32	12.68	3.94	12.35
310	1.73	3.37	1.32	0.48	0.88	3.35	0.41	0.43	12.96	3.92	12.92
340	1.48	3.66	1.22	0.52	0.89	3.39	0.57	0.51	13.13	3.97	13.26
360	1.13	4.11	1.06	0.58	0.87	3.26	0.91	0.64	13.36	3.81	13.71
380	0.91	4.53	0.96	0.64	0.87	3.21	1.34	0.78	13.56	3.76	14.11
400	0.84	4.69	0.92	0.66	0.86	3.17	1.54	0.83	13.63	3.76	14.24
410	0.67	5.27	0.82	0.74	0.86	3.17	2.45	1.05	13.86	3.71	14.71
420	0.57	5.71	0.75	0.81	0.86	3.17	3.39	1.23	14.02	3.71	15.03
430	0.45	6.51	0.67	0.92	0.87	3.27	5.73	1.60	14.28	3.83	15.56
440	0.33	7.46	0.58	1.06	0.86	3.16	9.88	2.11	14.56	3.70	16.10
450	0.28	8.11	0.53	1.15	0.86	3.17	13.79	2.49	14.72	3.72	16.44
460	0.23	8.95	0.48	1.27	0.86	3.19	20.51	3.04	14.92	3.73	16.83
470	0.20	9.80	0.44	1.39	0.87	3.21	29.43	3.63	15.10	3.75	17.19
480	0.16	10.9	0.40	1.54	0.87	3.21	45.05	4.50	15.31	3.75	17.62
490	0.13	12.0	0.36	1.70	0.87	3.25	65.95	5.44	15.51	3.80	18.00
500	0.11	12.8	0.34	1.81	0.86	3.17	86.15	6.22	15.64	3.72	18.27
510	0.09	14.6	0.30	2.07	0.87	3.22	145.82	8.09	15.90	3.77	18.79
520	0.08	15.6	0.28	2.20	0.87	3.24	187.61	9.18	16.03	3.79	19.04
530	0.06	17.3	0.25	2.45	0.86	3.19	285.87	11.34	16.24	3.73	19.47
540	0.05	18.5	0.23	2.62	0.87	3.20	373.02	12.95	16.37	3.75	19.73
550	0.04	20.8	0.21	2.94	0.87	3.23	598.51	16.40	16.61	3.78	20.20
560	0.04	21.9	0.20	3.09	0.86	3.19	729.56	18.11	16.71	3.73	20.40
570	0.03	23.4	0.18	3.31	0.86	3.18	961.45	20.79	16.85	3.73	20.68
580	0.03	24.3	0.18	3.44	0.86	3.19	1115.17	22.39	16.92	3.73	20.83
590	0.03	26.2	0.16	3.71	0.85	3.12	1507.94	26.04	17.07	3.65	21.13
600	0.02	29.3	0.15	4.14	0.86	3.16	2338.65	32.43	17.29	3.70	21.57
610	0.01	35.6	0.12	5.04	0.87	3.24	5143.99	48.09	17.68	3.80	22.36

Tabla 20 Análisis de los transitorios de la disolución 1M en NaCl con el programa EQ001

-E /mV	A /s ⁻¹	lnA	10 ⁻⁶ No /cm ⁻²	lnNo	10 ⁻⁶ Ns /cm ⁻²	lnNs	LnANo
290	0.24	-1.43	0.55	13.21	0.29	12.56	11.14
300	0.31	-1.17	1.27	14.06	0.48	13.09	11.91
310	0.45	-0.80	1.56	14.26	0.65	13.38	12.58
340	0.75	-0.29	1.34	14.11	0.78	13.57	13.28
360	1.11	0.10	1.61	14.29	1.04	13.85	13.96
380	1.68	0.52	1.72	14.36	1.31	14.09	14.61
400	2.58	0.95	1.97	14.49	1.75	14.37	15.32
400	2.1	0.74	1.67	14.33	1.45	14.19	14.93
410	3.04	1.11	1.97	14.49	1.90	14.46	15.57
420	4.09	1.41	3.44	15.05	2.91	14.88	16.29
420	3.12	1.14	2.47	14.72	2.15	14.58	15.72
430	3.29	1.19	3.64	15.11	2.68	14.80	15.99
440	5.37	1.68	4.21	15.25	3.69	15.12	16.80
450	6.06	1.80	5.10	15.45	4.31	15.28	17.08
460	7.04	1.95	6.40	15.67	5.20	15.46	17.42
470	7.86	2.06	8.00	15.90	6.14	15.63	17.69
480	8.29	2.12	11.2	16.23	7.45	15.82	17.94
490	9.81	2.28	13.5	16.42	8.89	16.00	18.28
500	10.65	2.37	15.4	16.55	9.92	16.11	18.48
510	16.6	2.81	18.4	16.73	13.5	16.42	19.23
520	17.41	2.86	21.9	16.90	15.1	16.53	19.39
530	26.35	3.27	23.9	16.99	19.4	16.78	20.05
540	28.31	3.34	28.3	17.16	21.9	16.90	20.25
550	32.3	3.48	38.3	17.46	27.2	17.12	20.59
560	42.15	3.74	38.1	17.45	31.2	17.26	21.00
570	47.46	3.86	44.2	17.60	35.5	17.38	21.24
580	52.22	3.96	47.0	17.67	38.4	17.46	21.42
590	76.02	4.33	48.3	17.69	46.9	17.66	21.99
600	83.4	4.42	64.4	17.98	56.8	17.85	22.28
610	89.28	4.49	116	18.57	78.9	18.18	22.67

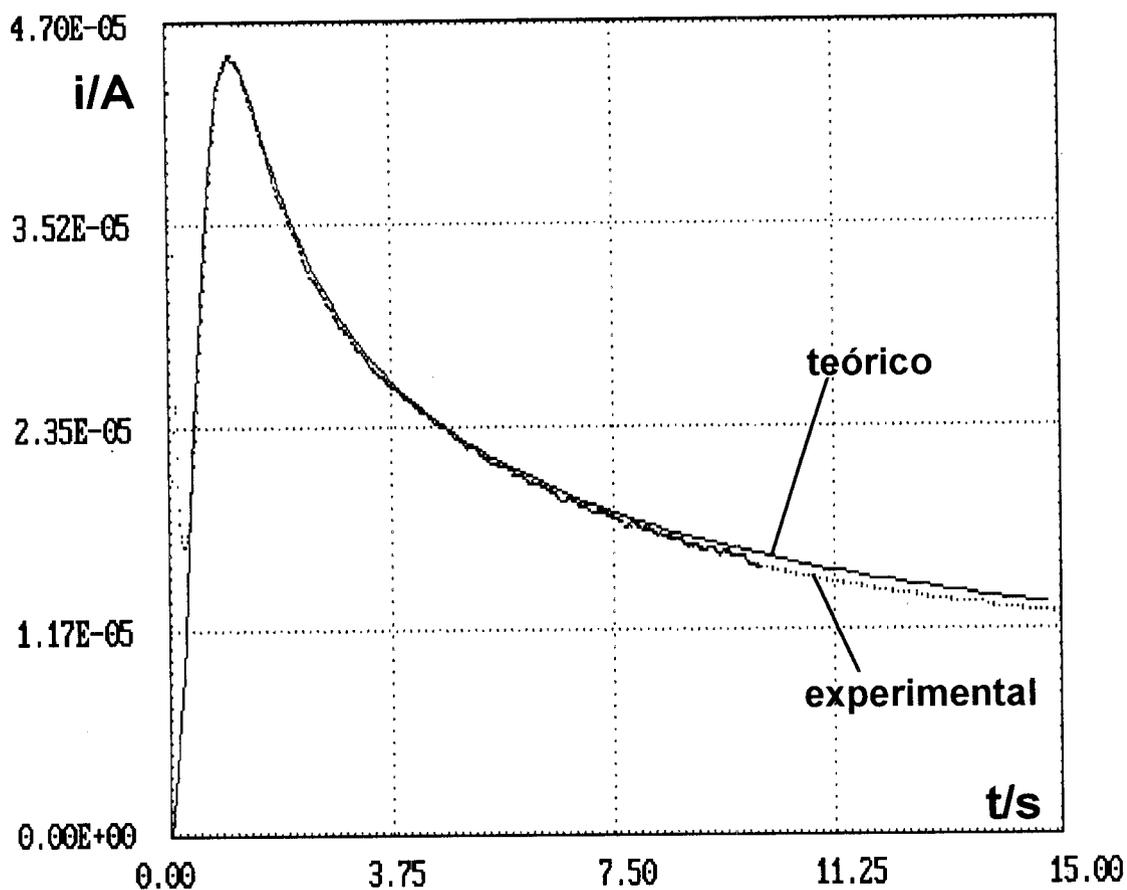


Figura 64 Transitorio experimental (puntos) obtenido al imponer un potencial al electrodo de -460mV y teórico (línea continua) calculado mediante la ecuación 54 con los valores de $A = 7.04\text{s}^{-1}$, $N_0 = 6.4 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$, encontrados con el programa EQ001. Se utilizó el valor de $3.2 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ para el coeficiente de difusión.

4.6 Comparación entre los parámetros cinéticos calculados a partir de las disoluciones 1M en NaCl y 1M en KNO_3 . (Datos calculados a partir del programa EQ001).

En la figura 65 se muestra la variación del logaritmo natural de la velocidad de nucleación con el potencial para la disolución 1M en cloruro de sodio y 1M en nitrato de potasio. De esta figura se establece que a cualquier potencial fijo que sea más catódico que -430mV , la velocidad de nucleación es mayor en el sistema con cloruros. Nótese que para potenciales más anódicos que -430mV , la velocidad de nucleación es muy parecida.

A partir de la pendiente de éstas gráficas se puede determina el tamaño del nucleo crítico, encontrándose que en ambas disoluciones es de un átomo en todo el intervalo de potencial analizado.

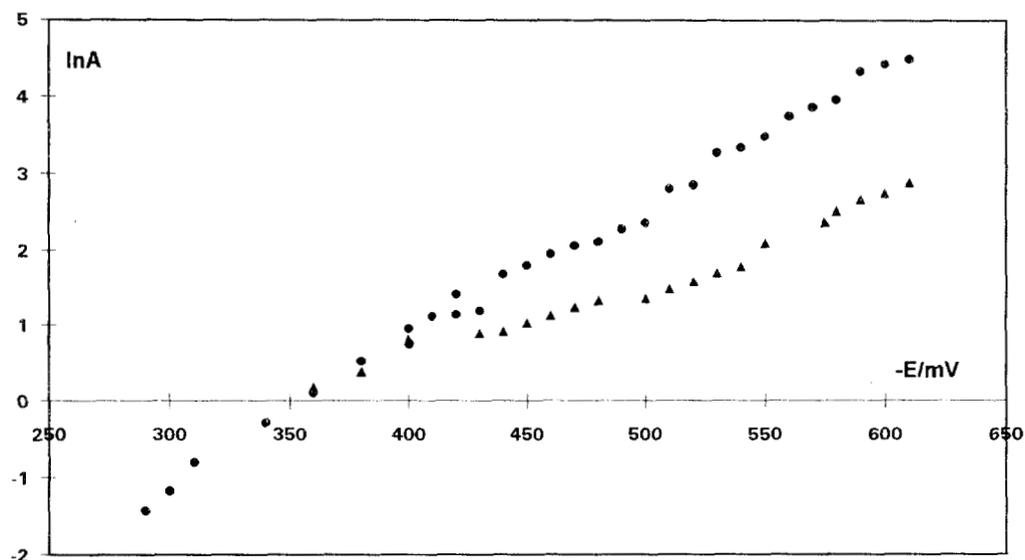


Figura 65 Variación del logaritmo natural de la velocidad de nucleación con el potencial, para la electroreducción de plata sobre carbón vítreo en el sistema $\text{Ag(I)}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ en una concentración 2.2mM de nitrato de plata, con diferente electrolito soporte . Círculos (1M NaCl) y Triángulos (1M de KNO_3).

Por lo que se refiere a la densidad numérica de sitios activos de nucleación, se establece a partir de la figura 66 que éstos crecen en forma exponencial con el potencial aplicado, en ambas disoluciones. Sin embargo siempre es mayor en presencia de cloruros, casi en dos ordenes de magnitud. Aunque, como lo muestra la gráfica de la figura 66, parece ser que en presencia de cloruros es necesario imponer un potencial mas catódico que -400mV para que crezca el número de sitios en forma apreciable, mientras que en la 1M en nitratos esto no es necesario.

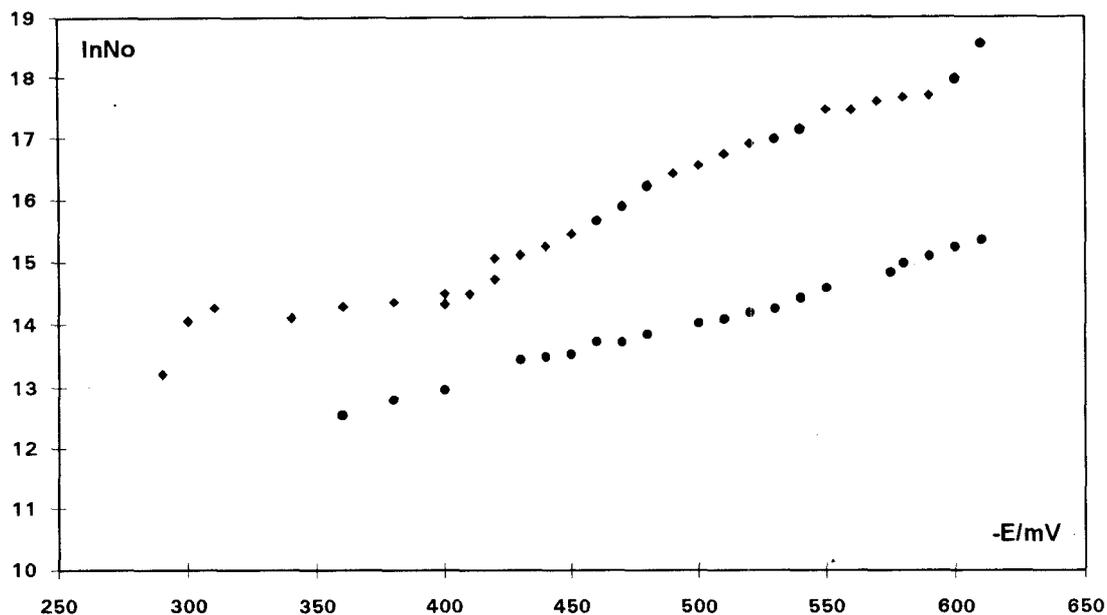


Figura 66 Variación del logaritmo natural de la densidad numérica de sitios activos con el potencial, para la electroreducción de plata sobre carbón vítreo en el sistema $\text{Ag(I)-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ en una concentración 2.2mM de nitrato de plata, con diferente electrolito soporte . Círculos (1M de KNO_3) y Rombos (1M NaCl)

La variación $\ln N_s$ con el potencial se muestra en la figura 67. Esta densidad de saturación de núcleos crece en forma exponencial en ambas disoluciones, en todo el intervalo de potencial aplicado. sin embargo siempre es mayor en al caso donde se han agregado cloruros, a un potencial dado.

Es importante mencionar que en el caso de la disolución con cloruros se ha encontrado una excelente correlación entre la densidad numérica de saturación de nucleos, predicha por el análisis de los transitorios con el programa EQ001 y la densidad numérica encontrada por la inspección directa de la superficie del electrodo a través del análisis micrográfico de la superficie [59] . Del análisis de la distribución espacial de núcleos depositados sobre la superficie del electrodo, se encuentra que ésta es uniforme a bajos potenciales, mientras que a potenciales elevados, la distribución se ve afectada por el desarrollo de zonas de exclusión alrededor de los núcleos ya establecidos.

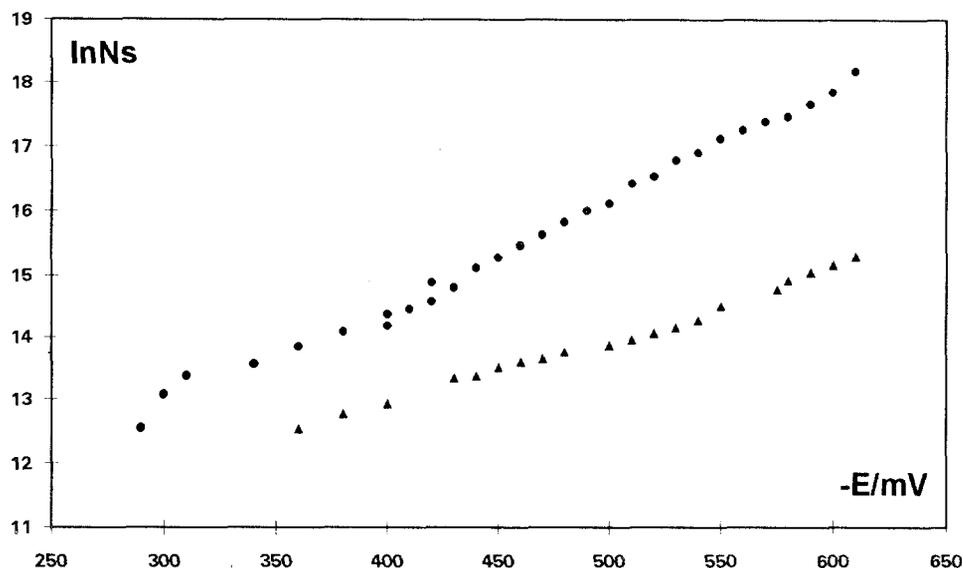


Figura 67 Variación del logaritmo natural de la densidad numérica de saturación de núcleos con el potencial, para la electroreducción de plata sobre carbón vítreo en el sistema $\text{Ag(I)}\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ en una concentración 2.2mM de nitrato de plata, con diferente electrolito soporte . Círculos (1M NaCl) y triángulos (1M de KNO_3).

Por último se presenta la variación del logaritmo natural de la velocidad de nucleación del estado estacionario (ANo) en función del potencial para ambas disoluciones. De la pendientes de estas gráficas se encuentra que el tamaño del núcleo crítico en ambos caso es de aproximadamente uno en todo el intervalo de potencial.

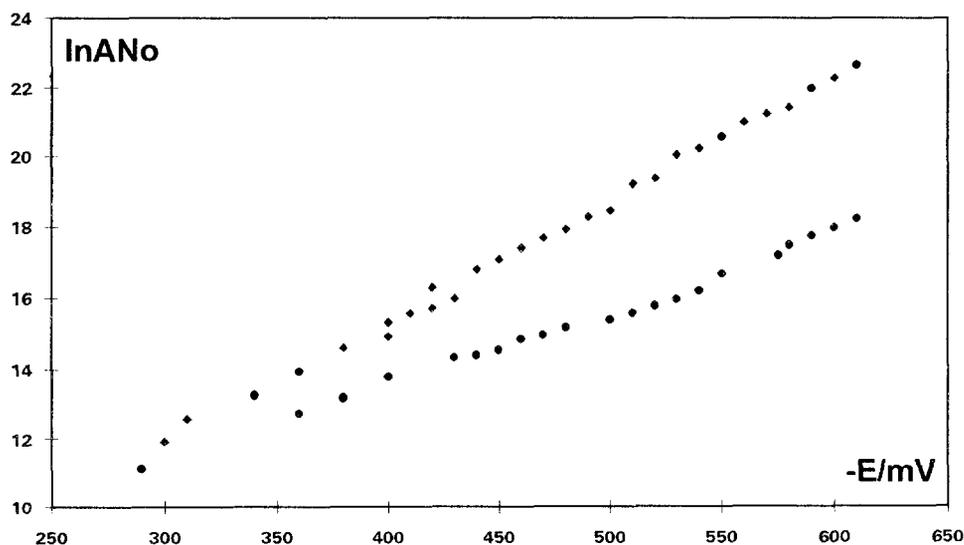


Figura 68 Variación del logaritmo natural del producto ANo con el potencial, para la electroreducción de plata sobre carbón vítreo en el sistema $\text{Ag(I)}\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ en una concentración 2.2mM de nitrato de plata, con diferente electrolito soporte. Rombos (1M NaCl) y Círculos (1M de KNO_3).

4.7 Conclusiones

El cambio en la naturaleza del electrolito soporte en los casos estudiados, no afecto al tipo de nucleación que se presenta, ni al comportamiento de ésta con el sobrepotencial. Sin embargo, el coeficiente de difusión aparente cambia de una forma drástica, de un medio a otro. Los parámetros cinéticos A, No y Ns, presentan también grandes variaciones a un potencial dado.

El utilizar un coeficiente de difusión aparente no es un mero ajuste a priori, ya que es resultado del análisis de cada disolución en particular. aunque en muchos casos (dependiendo de la complejidad del medio) resulta ser muy diferente del coeficiente de difusión real. Se ha encontrado [59] que en el caso de la disolución de plata 1M en cloruros, analizada en este trabajo, que al utilizar un coeficientes de difusión **aparente**, en el análisis de los transitorios mediante el programa **EQ001**, los resultados predictivos (con lo que respecta a Ns) son muy buenos, si bien en este caso el aparente y el real no eran muy diferente. Sería muy interesante comprobar la capacidad predictiva del modelo en que se basa el programa EQ001, al analizar la disolución de plata en el medio 1M de nitrato de potasio, utilizando el coeficiente de difusión **aparente** encontrado en este trabajo de tesis.

CAPÍTULO 5

Influencia de la esfera de coordinación que presenta el ión plata, sobre los parámetros cinéticos de su electrocristalización, sobre carbón vítreo

Influencia de la esfera de coordinación que presenta el ión plata, sobre los parámetros cinéticos de su electrocristalización, sobre carbón vítreo

5.1 Introducción

Cuando el electrodepósito está en progreso, dos fenómenos básicos compiten: Los cristales existentes tienden a crecer (ya sea hacia la solución o cubriendo la superficie) y nuevos cristales son formados espontáneamente. El último proceso es llamado nucleación.

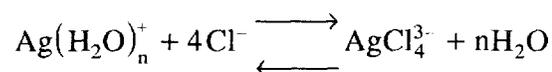
Dos factores energéticamente opuestos determinan las velocidades relativas de crecimiento y nucleación. Por un lado, la energía libre de los pequeños núcleos sobre la superficie es mayor que la energía libre de los cristales grandes ya existentes sobre la superficie, (tal como la energía libre de una diminuta gota en la superficie de un líquido es mayor que la energía libre del líquido en el seno de esta fase, debido al exceso de energía libre superficial). Por otro lado, un ión tendría que perder una sola molécula de su esfera primaria de coordinación para ser adsorbido sobre la parte plana de la superficie (y de este modo formar el centro de un nuevo núcleo), mientras que se requeriría la pérdida de dos o más de estas moléculas para poder ser incorporado en un defecto de la superficie (por ejemplo un recodo, una dislocación ó una vacancia) y de esta forma incrementar el tamaño de un cristal ya existente.

Se ha demostrado tanto teórica como experimentalmente, que la velocidad de nucleación se incrementa cuando se incrementa el potencial, por lo tanto, el tamaño de grano de los electrodepósitos es inversamente proporcional al sobrepotencial. Este mismo efecto se puede lograr, agregando ciertos aditivos (que se pueden adsorber en la superficie del electrodo) a los baños electrolíticos utilizados en el electrodepósito, ya que estos aditivos (comúnmente formados por moléculas orgánicas) inhiben el crecimiento de cristales (bloqueando sitios activos) sin afectar significativamente la velocidad de

nucleación. Las condiciones que favorecen altas velocidades de nucleación, también favorecen el crecimiento hacia la solución (3d) en vez del crecimiento lateral (2d) de los cristales existentes, ya que el proceso anterior es energicamente equivalente a la formación de un nuevo núcleo. Al crecer el cristal en forma 3d, éste se agudiza y por lo tanto el campo eléctrico alrededor de él se incrementa (semejante a lo que pasa con un pararrayos). Como resultado el electrodepósito produce áreas protuberantes afiladas, a grandes sobrepotenciales y estas áreas tienden a crecer mas rápidamente, eventualmente formando depósitos tipo dendríticos. Este efecto puede ser grandemente eliminado si el depósito se lleva a cabo a partir de baños que contengan al ión electroactivo formando complejos cargados negativamente (por ejemplo AgCl_4^{3-} ó $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$)

5.1.1 La naturaleza de las especies en solución.

Ha sido puntualizado previamente que los iones metálicos están generalmente hidratados (por ejemplo $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$). En muchos casos de importancia práctica, la situación es más complicada por el uso de agentes complejantes, los cuales forman complejos estables con los iones metálicos, por ejemplo :



La formación de iones negativos sirve a varios propósitos. Tanto la densidad de corriente de intercambio como la densidad de corriente límite son disminuidas si el complejo es lo suficientemente estable. Esto incrementa la velocidad de nucleación y permite la formación de un depósito denso y más uniforme. Los baños de cianuro de cobre, por ejemplo, operan frecuentemente a densidades de corriente cercanas a las de densidad de corriente límite obteniéndose depósitos uniformes. El movimiento de complejos aniónicos de la especie electroactiva en el campo eléctrico que se encuentra

en las vecindades del electrodo, también ocasiona la suavidad del depósito, ya que en una protuberancia o dendrita, donde el campo eléctrico es más intenso, los aniones son repelidos (disminuyendo con ello la concentración de especie electroactiva) y por lo tanto la velocidad de crecimiento, en estas zonas, disminuye; inhibiéndose la formación de dendritas y favoreciéndose con esto el depósito en otras regiones de la superficie del electrodo (donde aumenta la concentración de especie electroactiva y por lo tanto aumenta, el número de núcleos), obteniéndose como resultado un depósito uniforme. De lo anterior se puede pensar que la densidad numérica de núcleos sobre la superficie es una medida de la finesa o suavidad del depósito producido.

Existen dos desventajas en el empleo de baños para electrodeposición donde el ión metálico se encuentra formando complejos negativos. Una es que la velocidad máxima de depósito está limitada debido a la lenta aportación de iones metálicos libres para ser descargados sobre la superficie y la segunda es que el hecho de que el potencial de depósito sea más negativo incrementa el peligro del desprendimiento de hidrógeno.

En este capítulo se estudia la influencia que tiene la esfera de coordinación del ión plata, sobre los parámetros cinéticos de su electrocristalización sobre carbón vítreo. Este estudio se lleva a cabo al comparar el comportamiento del proceso de electroneucleación a partir de 3 disoluciones, donde la esfera de coordinación de la especie química predominante del ión plata (2.2mM) es distinta. En un caso la esfera de coordinación primaria está compuesta por agua (sistema estudiado en el capítulo dos), en otro caso la esfera de coordinación está formada por moléculas de amoníaco (sistema analizado en detalle en el capítulo 4) y por último cuando la esfera de coordinación está formada por iones cloruro (formando una especie aniónica), caso que se tratará en detalle en este capítulo.

5.2 Análisis Termodinámico de las disoluciones.

Este estudio se realizó en tres disoluciones acuosas 2.2mM de nitrato de plata en:

- 1) 1M de nitrato de potasio, pH=6. (capítulo 2)
- 2) 1M de cloruro de sodio y 1.6M de NH_4OH , pH=11(capítulo 4) y
- 3) 6M de Cloruro de sodio y 1.6M de NH_4OH , pH=11.

Ya se a demostrado en este trabajo, que en las condiciones de la disolución 1 y 2, las especies químicas predominantes del ión plata son los complejos $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ y $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, respectivamente. En el caso de la disolución tres, a partir del diagrama de existencia -predominio de la figura 54, se encuentra que, en las condiciones de esta disolución ($\text{pCl}=-0.77$ y $\text{pAg} = 2.66$), la especie química predominante del ión plata es el complejo AgCl_4^{3-} . Queda establecido termodinámicamente entonces, que en las tres disoluciones bajo estudio en este capítulo, el ión plata presenta diferentes esferas de coordinación.

5.3 Estudio Voltamperométrico

En la figura 69 se muestra un voltamperograma típico de barrido triangular, obtenido en la disolución con una gran cantidad de iones cloruros, donde la especie química predominante del ión plata es el cloro complejo de plata AgCl_4^{3-} (Nota: los voltamperogramas individuales de las disoluciones uno y dos se mostraron en los capítulos respectivo). Este voltamperograma muestra las características cualitativas del proceso de nucleación. Es importante señalar que en este caso, el potencial necesario para producir el proceso de reducción de la plata es el más catódico de todos (ver figura 70). La relación de carga anódica - carga catódica en este sistema es de 0.945, por lo que los voltamperogramas sucesivos no fueron reproducibles.

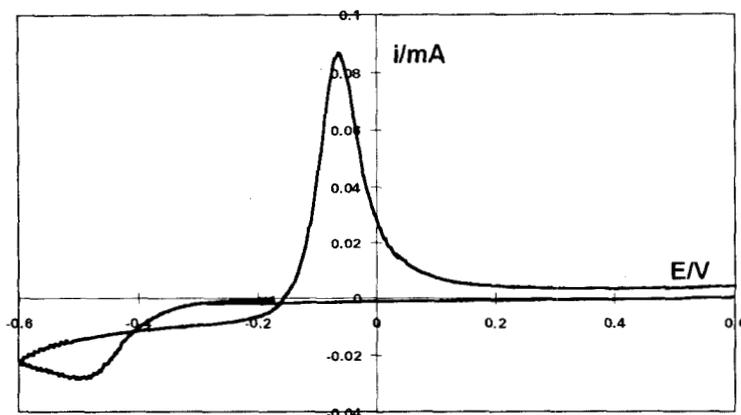


Figura 69 Voltamperometría de barrido triangular para el depósito de plata sobre carbón vítreo a partir de una disoluciones 2.2mM de nitrato de plata en la que la especie predominante del ión plata es el complejo AgCl_4^{3-} , a 100mV/s.

En la figura 70 se comparan los voltamperogramas obtenidos en las tres disoluciones bajo estudio. Los picos de reducción aparecen en potenciales muy diversos cuando la esfera de coordinación es diferente. Estos desplazamientos deben ser asociados a la estabilidad del complejo del ion plata involucrado. Efectivamente en el caso de $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ el potencial del pico de reducción es más anódico, mientras que en el caso del AgCl_4^{3-} el pico de reducción es el más catódico.

La diferencia que existe entre los potenciales de los picos de reducción en los diferentes medios, es totalmente diferente a la existente sobre los picos de oxidación, esto se debe a la diferencia de fenómenos adicionales involucrados en el proceso de barrido de potencial directo e inverso. Mientras que en el primero, los efectos de sobrepotencial de electrocristalización modifican los potenciales, en el barrido inverso, el incremento de la concentración interfacial de $\text{Ag}(\text{I})$ en el proceso de disolución rápida, modifica el tipo de especie predominante de $\text{Ag}(\text{I})$ en la superficie.

Así mismo es importante señalar la desaparición del segundo pico anódico (presente en la disolución uno), en estos sistemas. Una observación que es importante hacer notar, es el hecho de que mientras la corriente de reducción es similar en la disoluciones en que la especie predominante son $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ y $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, la corriente del pico de reducción de

la especie AgCl_4^{3-} es mucho menor. Esto podría indicar diferencias en las características de difusión de la especie electroactiva. (ver más abajo).

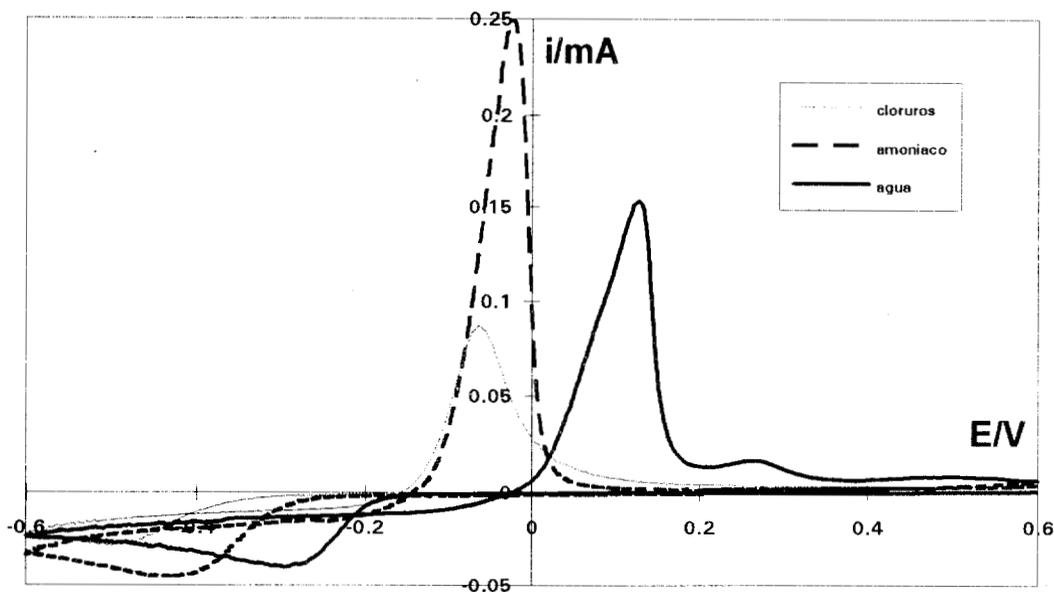


Figura 70 Voltamperometría de barrido triangular para el depósito de plata sobre carbón vítreo a partir de tres disoluciones 2.2mM de nitrato de plata en las que la especie predominante del ión plata es; línea cortada ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$), línea continua gruesa ($\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n^+$) y línea continua delgada (AgCl_4^{3-}), todas a 100mV/s.

5.4 Determinación del coeficiente de difusión del complejo AgCl_4^{3-}

5.4.1 Mediante la ecuación de Cottrel

En la figura 71 se muestran los gráficos $i = i(t^{-1/2})$ para el electrodeposición de plata, en las tres disoluciones estudiadas. A partir de las pendientes de estas gráficas, se estima el valor del coeficiente de difusión de los complejos de plata, los resultados se muestran en la tabla 21, donde se muestra que el valor para el coeficiente de difusión del complejo AgCl_4^{3-} es igual a $5.05 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, de acuerdo con esta técnica.

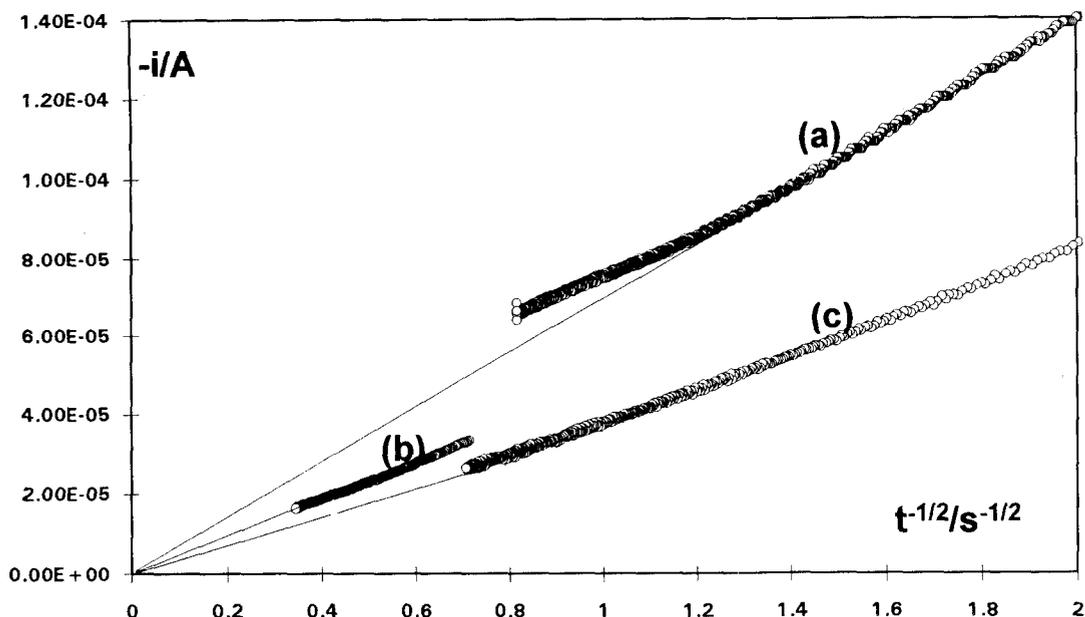


Figura 71 Gráficos $i=i(t^{-1/2})$, obtenidos a tiempos y potenciales grandes para el depósito de plata sobre carbón vítreo a partir de disoluciones 2.2mM de nitrato de plata en las cuales la especie predominante de este ión es (a) $AgCl_4^{3-}$, (b) $Ag(NH_3)_2^+$ y (c) $Ag(H_2O)_n^+$

Tabla 21 Determinación del coeficiente de difusión de los complejos de plata en las tres disoluciones estudiadas, mediante la ecuación de Cottrell.

Esfera de coordinación primaria	$10^5(di/dt^{-1/2}) / As^{1/2}$	$10^5D / cm^2s^{-1}$
agua	4.29	2.57
cloruros	6.02	5.05
amoníaco	4.65	3

5.4.2 Mediante disco rotatorio

En la figura 72 se muestran los cronoamperogramas de disco rotatorio, obtenidos en la disolución con $pCl=-0.7$. Es posible observar el mismo comportamiento que en los anteriores casos, por lo que se refiere al cambio en la etapa limitante del proceso, al ir variando la velocidad de rotación del electrodo.

A partir de la variación de la corriente límite catódica con respecto a la raíz cuadrada de la frecuencia, (ver figura 73), se observa que la ecuación de Levich es válida. Entonces a partir de la pendiente de esta variación, se estima el valor del coeficiente de difusión del ión AgCl_4^{3-} , el cual es $7 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Este valor tan pequeño puede deberse a que se ha utilizado, en este cálculo el valor de la viscosidad del agua pura a 25°C .

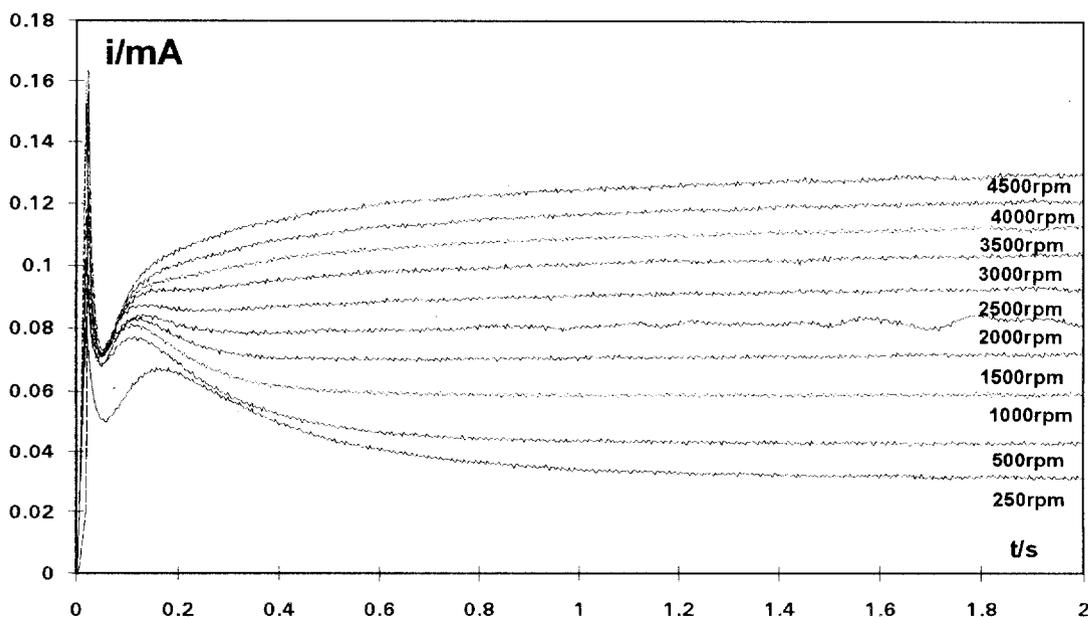


Figura 72. Cronoamperométricas con disco rotatorio para el depósito de plata sobre carbón vítreo a partir de una disolución 2.2mM en nitrato de plata, a la que se le impone un $\text{pH}=11$, $\text{pNH}_3=-0.2$ y $\text{pCl}=-0.7$, todas estas curvas fueron obtenidas a un potencial de -0.55mV vs E.S.C., a las velocidades angulares indicadas.

Al comparar los valores obtenidos para el coeficiente de difusión, se observa que una vez más el valor calculado por cronamperometría es mayor que el correspondiente al disco rotatorio. Sin embargo el valor pequeño obtenido por este último método, podría explicar de mejor manera, la diferencia de las corrientes de pico de reducción en el estudio voltamperométrico. El pico correspondiente a la reducción de AgCl_4^{3-} es el notablemente menor.

De acuerdo con lo discutido en el capítulo anterior, y debido a que la determinación de los parámetros cinéticos de la electrocristalización se lleva a cabo con los experimentos de cronoamperometría, se utilizó el valor de $5 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, en este estudio.

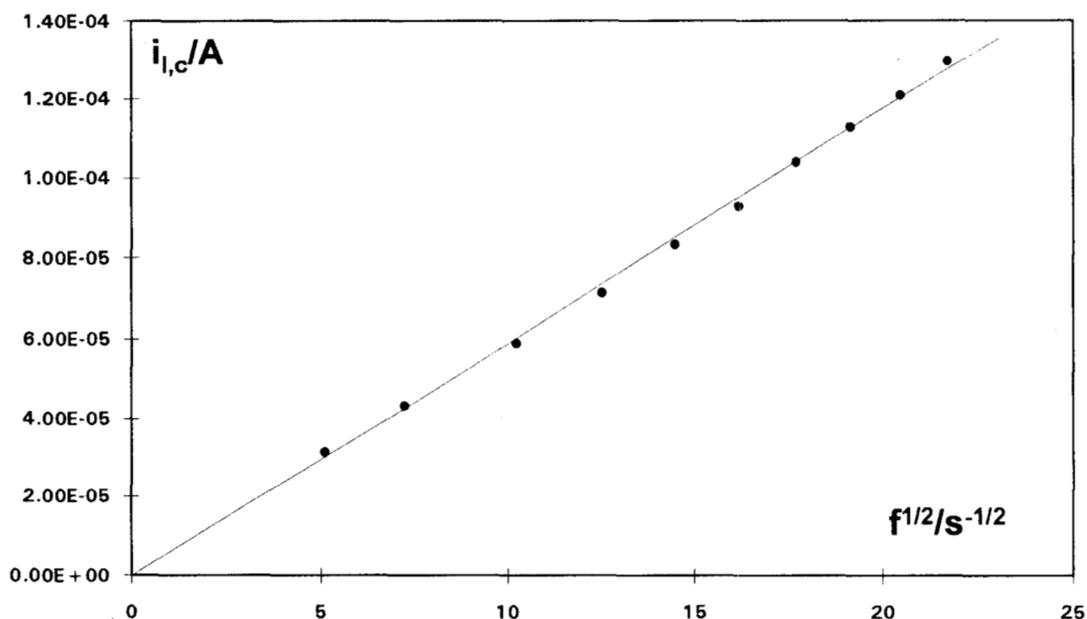


Figura 73. Variación de la corriente límite catódica (obtenida mediante la técnica de cronoamperometría con disco rotatorio) con respecto a la raíz cuadrada de la frecuencia, para el depósito de plata sobre carbón vítreo a partir de una disolución 2.2mM en nitrato de plata, a la que se le impuso un $\text{pH}=11$, $\text{pNH}_3=-0.2$ y $\text{pCl}=-0.7$

5.5 Estudio potencioestático en la disolución con $\text{pCl} = -0.7$.

En la figura 74 se muestran los transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos en el electrodeposición de plata sobre carbón vítreo a partir de la disolución donde la especie predominante es el complejo AgCl_4^{3-} . Debido a la forma que presentan, como se ha señalado anteriormente, se pueden analizar de acuerdo a la a los modelos de nucleación (en condiciones potencioestáticas) teóricos 2 y 3 ya discutidos.

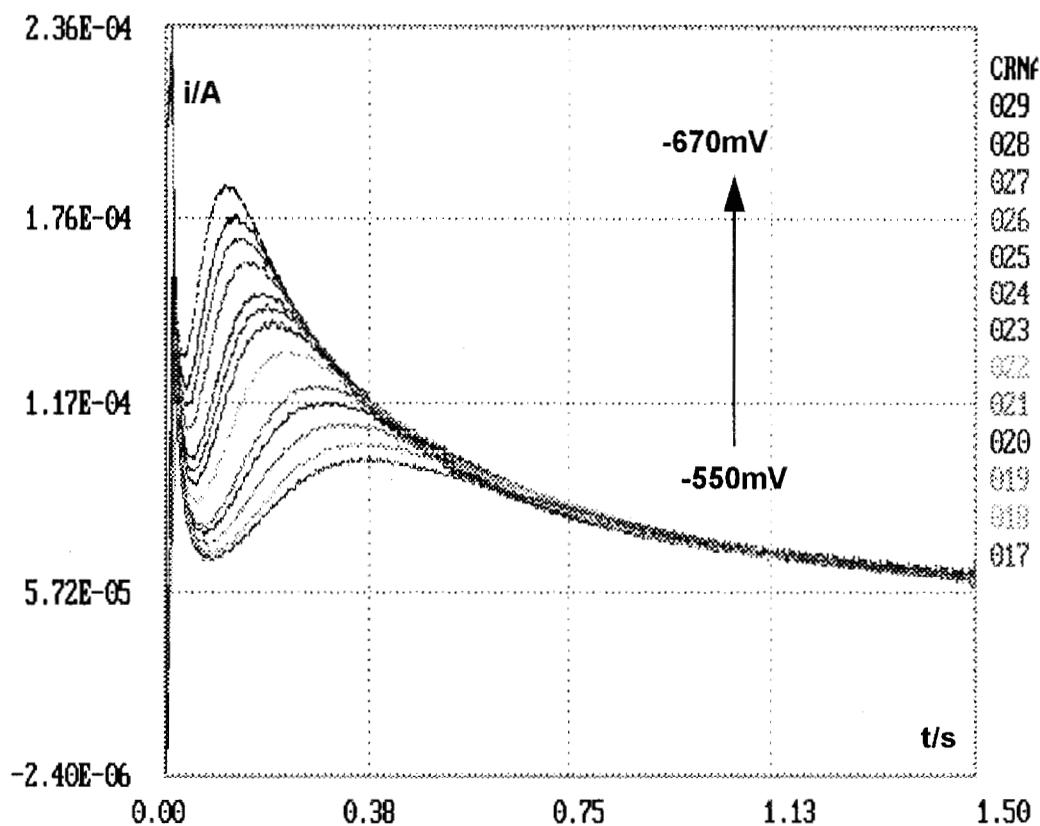
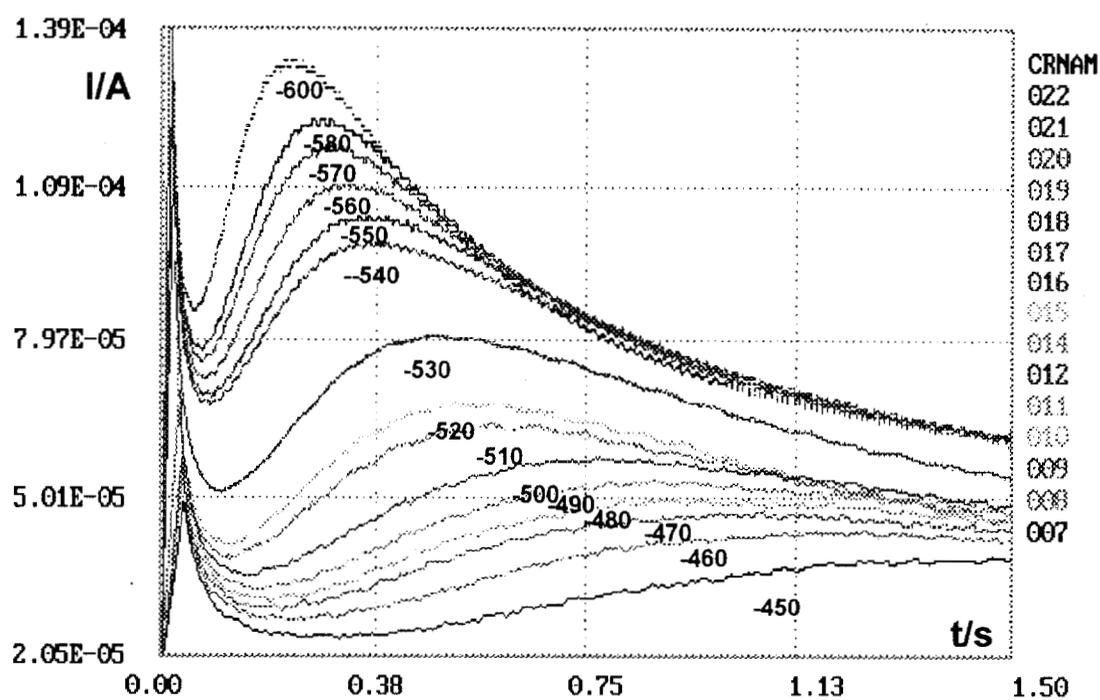


Figura 74 Familia de transitorios potenciostáticos obtenidos en el depósito de plata sobre carbón vítreo, a partir de de una disolución 2.2mM en nitrato de plata, a la que se le impuso un pH=11, pNH₃=-0.2 y pCl=-0.7. A los potenciales indicados.

5.5.1 Determinación del tipo de nucleación.

5.5.1.1 Mediante el parámetro adimensional.

En la figura 75 se muestra el comportamiento del parámetro adimensional (que sirve como criterio para determinar el tipo de nucleación), en función del potencial, para las tres disoluciones analizadas en este capítulo. En cada caso se ocupó el coeficiente de "difusión aparente" correspondiente (el valor calculado de los métodos cronoamperométricos en r.d.n.e.). Por ejemplo en el caso de la disolución con gran cantidad de cloruros se utilizó $5 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Se establece de esta figura, que, en el caso de las disoluciones, donde ión plata presenta la primera esfera de coordinación formada por agua y por amoniac, que el tipo de nucleación, que se presenta es la progresiva en todo el intervalo de potencial analizado. Para la disolución donde la plata presenta esfera de coordinación formada por cloruros, se presentan cambios en el tipo de nucleación con el potencial, cambiando de instantánea a progresiva conforme el potencial se hace más catódico. Nótese que se predice de esta gráfica que aproximadamente a un potencial de -450 mV se da la transición en el tipo de nucleación para la disolución con gran cantidad de cloruros.

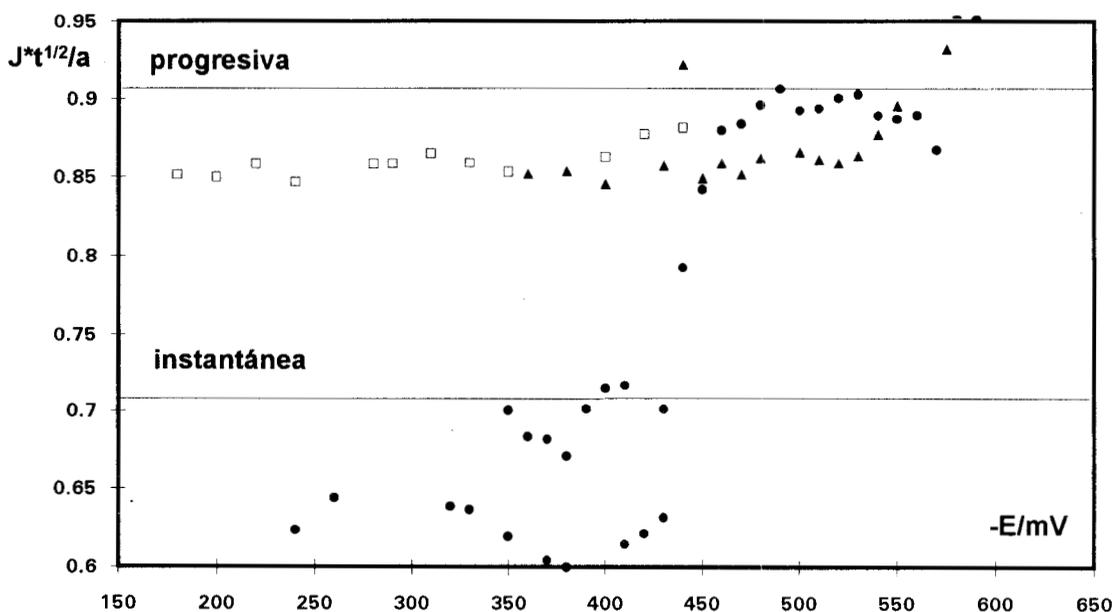


Figura 75 Variación del parámetro adimensional $J \cdot t^{1/2}/a$ en función del potencial, $a = nF_c D^{1/2} \pi^{-1/2}$. Para la electroreducción de plata sobre carbón vítreo a partir de disoluciones 2.2mM de nitrato de plata, donde la especie predominante es : Cuadros ($\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n^+$), Triángulos ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$), y Círculos (AgCl_4^{3-}).

5.5.1.2 Mediante las curvas adimensional.

En la figura 76 se muestra la comparación de algunas curvas experimentales (representativas del intervalo de potencial analizado), obtenidas en el proceso de depósito de plata (a partir de la disolución donde la especie química predominante del ión plata es el complejo AgCl_4^{3-} , con las curvas teóricas para la nucleación instantánea y progresiva. Este análisis está en completo acuerdo con el efectuado a través del parámetro adimensional.

Efectivamente las curvas experimentales se acercan más al comportamiento teórico de la nucleación instantánea para potenciales más anódicos que -450mV , mientras que para potenciales más catódicos que -450mV se observa que los datos experimentales pueden ser descritos de mejor manera por las curvas teóricas de la nucleación progresiva.

Cabe mencionar que el análisis a través de las curvas adimensionales no requiere del coeficiente de difusión, mientras que el análisis vía parámetro adimensional si lo requiere y en todos los casos se ha utilizado el coeficiente de difusión aparente.

5.5.2 Análisis de los máximos clasificando la nucleación.

En este caso se analizaron de acuerdo a los dos tipos de nucleaciones. El resultado del análisis suponiendo nucleación progresiva se muestra en tabla 22, para todo el intervalo de potencial, aunque únicamente sea válida para potenciales más catódicos que -450mV . Efectivamente en estos casos sólo para potenciales más catódicos que -450mV , el parámetro $J_m^{2*t_m}$ es constante e independiente del potencial, lo cual es indicativo que efectivamente se cumplen condiciones de nucleación progresiva.

El análisis de los máximos suponiendo la nucleación instantánea se muestra en la tabla 23. En este caso sólo se analizan los potenciales que mostraron tener este tipo de

nucleación mediante la clasificación anterior. En estos casos podría decirse que también el parámetro indicativo de la validez de la aplicación del método de nucleación instantánea, es constante e independiente del potencial. Sin embargo es importante hacer notar que el intervalo de variación de los valores de dichos parámetros es mayor que el correspondiente al obtenido en la zona de nucleación progresiva.

Es importante notar que en los potenciales donde es válida la nucleación progresiva, mas catódicos que -450mV (ver tabla 22) y en aquéllos donde es válida la nucleación instantánea más anódicos que -450mV (ver tabla 23) el coeficiente de difusión aparente, estimado a través de las ecuaciones correspondiente, se encuentra entre los valores de $5 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ y $6 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Se decidió utilizar el primer valor, para el análisis de los transitorios, pues coincide con el estimado por la ecuación de Cottrell.

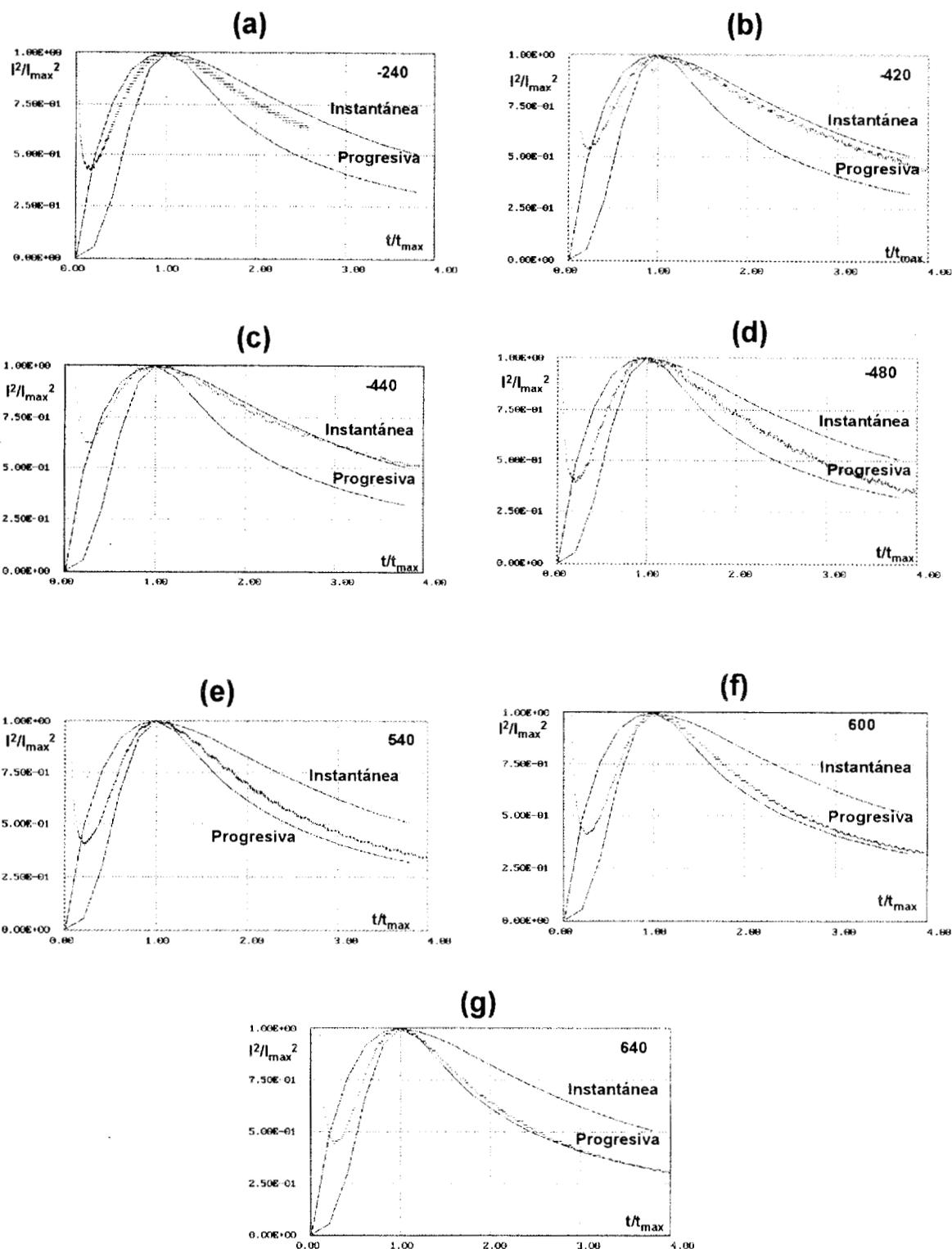


Figura 76 Comparación de los gráficos teóricos adimensionales (líneas continuas), para las nucleaciones instantánea y progresiva, con los datos experimentales (puntos) del depósito de plata a partir de una disolución 2.2mM en nitrato de plata, a la que se le impuso un pH=11, $p_{NH_3} = -0.2$ y $p_{Cl} = -0.7$, a diferentes potenciales (a)-240, (b)-420, (c)-440, (d)-480, (e)-540, (f)-600 y (g)-640mV.

Tabla 22 Análisis de los máximos de corriente suponiendo nucleación progresiva

-E /mV	t_m /s	$10^5 i_m$ /A	$t_m^{1/2}$ /s ^{1/2}	$10^4 J$ /Acm ²	$J \cdot t^{1/2}$ /a	$10^5 D$ /cm ² s ⁻¹	$10^{-5} ANo$	$10^{-5} Ns$ /cm ²	ln(Ns)	$10^7 J_m^{2 \cdot t_m}$ /A ² cm ⁻⁴ s	lnANo
240	11.80	1.29	3.44	1.82	0.62	3.34	0.011	0.15	9.66	3.90	7.00
260	8.23	1.59	2.87	2.25	0.64	3.55	0.025	0.24	10.08	4.16	7.84
320	3.02	2.61	1.74	3.68	0.64	3.50	0.18	0.64	11.07	4.09	9.82
330	2.36	2.93	1.54	4.15	0.64	3.47	0.29	0.81	11.31	4.06	10.29
350	1.54	3.53	1.24	5.00	0.62	3.29	0.62	1.18	11.68	3.85	11.04
370	1.09	4.10	1.04	5.80	0.60	3.13	1.10	1.59	11.98	3.66	11.63
380	1.00	4.24	1.00	6.00	0.60	3.08	1.30	1.71	12.05	3.61	11.77
410	0.71	5.15	0.84	7.29	0.61	3.24	2.80	2.52	12.44	3.79	12.55
420	0.69	5.31	0.83	7.51	0.62	3.31	3.17	2.67	12.50	3.87	12.67
430	0.63	5.66	0.79	8.01	0.63	3.42	4.09	3.03	12.62	4.00	12.92
440	0.37	6.59	0.61	9.32	0.56	2.71	7.52	4.11	12.93	3.18	13.53
350	1.60	3.92	1.27	5.54	0.70	4.20	0.94	1.46	11.89	4.92	11.45
360	1.22	4.38	1.10	6.20	0.68	4.00	1.47	1.82	12.11	4.68	11.90
370	1.04	4.74	1.02	6.70	0.68	3.98	2.01	2.12	12.27	4.66	12.21
380	0.92	4.97	0.96	7.02	0.67	3.85	2.42	2.33	12.36	4.51	12.40
390	0.88	5.30	0.94	7.50	0.70	4.21	3.15	2.66	12.49	4.93	12.66
400	0.78	5.75	0.88	8.13	0.72	4.38	4.36	3.13	12.65	5.13	12.99
410	0.64	6.33	0.80	8.96	0.72	4.40	6.41	3.80	12.85	5.15	13.37
430	0.53	6.82	0.73	9.64	0.70	4.21	8.61	4.40	12.99	4.93	13.67
440	0.49	8.05	0.70	11.4	0.79	5.38	16.8	6.14	13.33	6.30	14.33
450	0.36	9.88	0.60	14.0	0.84	6.07	38.0	9.24	13.74	7.11	15.15
460	0.36	10.4	0.60	14.8	0.88	6.63	47.2	10.3	13.85	7.76	15.37
470	0.32	11.0	0.57	15.6	0.88	6.70	58.8	11.5	13.96	7.84	15.59
480	0.29	11.7	0.54	16.6	0.90	6.88	75.1	13.0	14.08	8.05	15.83
490	0.28	12.2	0.53	17.3	0.91	7.04	89.0	14.1	14.16	8.24	16.00
500	0.23	13.3	0.48	18.8	0.89	6.83	125	16.8	14.33	7.99	16.34
510	0.20	14.2	0.44	20.1	0.89	6.85	163	19.2	14.47	8.01	16.61
520	0.19	14.8	0.43	20.9	0.90	6.95	189	20.6	14.54	8.13	16.75
530	0.18	15.2	0.42	21.5	0.90	6.98	213	21.9	14.60	8.18	16.87
540	0.15	16.3	0.39	23.0	0.89	6.77	279	25.0	14.73	7.93	17.14
550	0.14	17.1	0.37	24.2	0.89	6.74	341	27.7	14.83	7.89	17.35
560	0.13	17.7	0.36	25.0	0.89	6.78	390	29.6	14.90	7.94	17.48
570	0.11	18.7	0.33	26.4	0.87	6.45	488	33.1	15.01	7.55	17.70

Tabla 23 Análisis de los máximos suponiendo nucleación instantánea

-E /mV	$J^*t^{.5}/a$	10^5D /cm ² s ⁻¹	$10^{-4}N$ /cm ⁻²
240	0.62	5.32	2.03
260	0.64	5.67	2.91
320	0.63	5.58	7.94
330	0.63	5.54	10.13
350	0.61	5.25	15.531
370	0.60	4.99	21.99
380	0.60	4.92	23.90
410	0.61	5.16	33.57
420	0.62	5.27	34.89
430	0.63	5.45	38.35
440	0.56	4.33	65.44
350	0.70	6.71	14.96
360	0.68	6.38	19.66
370	0.68	6.35	23.05
380	0.67	6.15	26.17
390	0.70	6.72	27.29
400	0.76	6.99	30.89
410	0.72	7.02	37.28
430	0.70	6.72	45.13
440	0.79	8.59	49.27

5.5.3. Análisis de los transitorios de la figura 73 mediante el programa EQ001.

En la tabla 24 se reporta el resultado del análisis de los transitorios mediante el programa EQ001. En la figura 77 se muestran ejemplos de los transitorios predichos por la ecuación 54, calculados mediante los datos reportados en la tabla 24, para los respectivos potenciales y en todos los casos se utilizó el coeficiente de difusión aparente

Tabla 24 Análisis de los transitorios con el programa EQ001.

-E /mV	A /s-1	lnA	10 ⁻⁵ No /cm ⁻²	lnNo	10 ⁻⁵ Ns /cm ⁻²	lnNs	t _m /s	10 ⁵ im /Acm ⁻²	10 ⁻⁶ ANo	LnANo
240	0.57	-0.56	0.56	10.94	1.30	11.77	11.8	1.29	0.032	10.38
260	0.67	-0.40	0.91	11.43	1.80	12.10	8.23	1.59	0.061	11.02
320	0.74	-0.30	2.77	12.53	2.70	12.51	3.02	2.61	0.20	12.23
330	0.9	-0.11	3.73	12.83	3.45	12.75	2.36	2.93	0.34	12.72
350	1.26	0.23	4.72	13.06	4.55	13.03	1.54	3.53	0.59	13.30
370	1.37	0.31	6.47	13.38	5.53	13.22	1.09	4.10	0.88	13.70
380	1.57	0.45	6.52	13.39	5.90	13.29	1.00	4.24	1.00	13.84
410	1.89	0.64	9.27	13.74	7.66	13.55	0.71	5.15	1.75	14.38
420	2.11	0.75	9.23	13.74	8.66	13.67	0.69	5.31	1.95	14.48
430	2.68	0.99	9.59	13.77	9.25	13.74	0.62	5.66	2.57	14.76
440	3.42	1.23	12.0	14.00	12.0	14.00	0.37	6.59	4.105	15.23
350	1.27	0.24	4.35	12.98	4.27	12.96	1.60	3.92	0.55	13.22
360	1.41	0.34	8.20	13.62	6.32	13.36	1.22	4.38	1.16	13.96
370	1.36	0.31	9.98	13.81	6.84	13.44	1.04	4.74	1.36	14.12
380	1.52	0.42	10.5	13.86	7.30	13.50	0.91	4.97	1.59	14.28
390	1.71	0.54	11.7	13.97	8.24	13.62	0.89	5.30	2.00	14.51
400	1.81	0.59	14.1	14.16	9.28	13.74	0.77	5.75	2.55	14.75
410	1.9	0.64	18.0	14.40	10.0	13.82	0.64	6.33	3.42	15.05
430	2.41	0.88	18.4	14.42	12.5	14.04	0.53	6.82	4.43	15.30
440	2.94	1.08	27.4	14.82	16.3	14.30	0.48	8.05	8.06	15.90
450	4	1.39	41.0	15.23	24.0	14.69	0.36	9.88	16.4	16.61
460	4.15	1.42	47.0	15.36	25.0	14.73	0.36	10.4	19.5	16.79
470	6.54	1.88	41.3	15.23	29.8	14.91	0.32	11.0	27.0	17.11
480	7.38	2.00	45.5	15.33	33.1	15.01	0.29	11.7	33.5	17.33
490	7.68	2.04	49.9	15.42	35.1	15.07	0.27	12.2	38.3	17.46
500	8.93	2.19	59.2	15.59	41.4	15.24	0.23	13.3	52.9	17.78
510	10.02	2.30	65.6	15.70	51.2	15.45	0.19	14.2	65.7	18.00
520	13	2.56	62.4	15.65	51.1	15.45	0.18	14.8	81.1	18.21
530	14.24	2.66	63.6	15.67	53.9	15.50	0.17	15.2	90.6	18.32
540	14.7	2.69	74.7	15.83	59.3	15.60	0.15	16.3	110	18.51
550	19.66	2.98	72.9	15.80	67.6	15.73	0.13	17.1	143	18.78
560	24.4	3.19	71.6	15.78	74.7	15.83	0.12	17.7	175	18.98
570	25.9	3.25	79.4	15.89	80.0	15.89	0.11	18.7	206	19.14

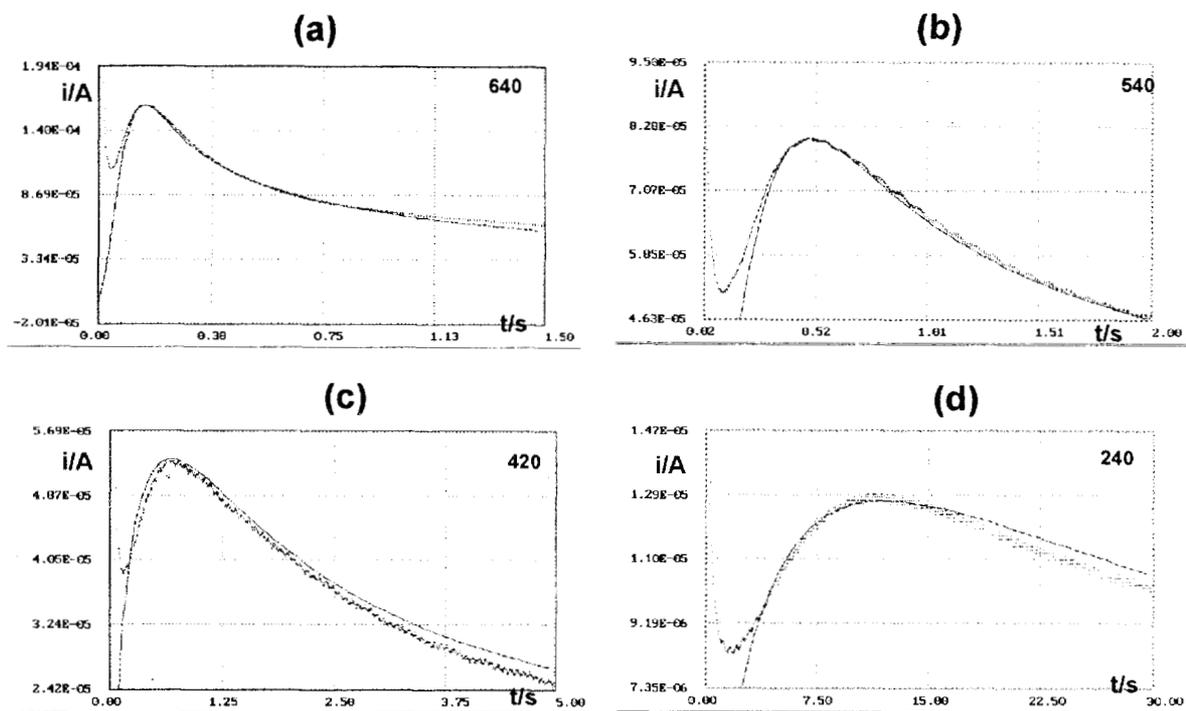


Figura 77. Transitorios experimentales (puntos) obtenidos al imponer al electrodo diferentes potenciales (a)-640mV,(b) -540, (c) -420 y (d) -240mV y teóricos (línea continua) , calculados mediante la ecuación 54, con los datos encontrados con el programa EQ001. Se utilizó en todos los casos el coeficiente de difusión aparente de $5 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, para el complejo AgCl_4^{3-} .

5.5.4. Comparación entre los parámetros cinéticos.

En la figura 78 se muestra la variación del logaritmo de la velocidad de nucleación con respecto al potencial para los casos donde la esfera de coordinación del ión plata es distinta. Se puede apreciar en esta figura que la velocidad es muy parecida en el caso de las disoluciones donde las especies predominantes son los complejos $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ y AgCl_4^{3-} , presentando el mismo comportamiento en función del potencial. A partir de las pendientes de esta variación, para estos casos se encuentra que el número de átomos que forman el núcleo crítico es de uno en todo el intervalo de potencial.

Desafortunadamente, la comparación con el sistema donde la especie predominante es el complejo $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ es muy arriesgada, ya que los potenciales donde se da el proceso de nucleación son bastante distintos como se puede apreciar en

las voltamperometrías de barrido triangular mostradas en la figura 70. Sin embargo se debe señalar la diferencia en el comportamiento del tamaño del núcleo crítico con el potencial. Mientras que en el sistema donde la especie predominante de la plata es el complejo $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ cambia el número de átomos que forman el núcleo crítico de uno a cero.

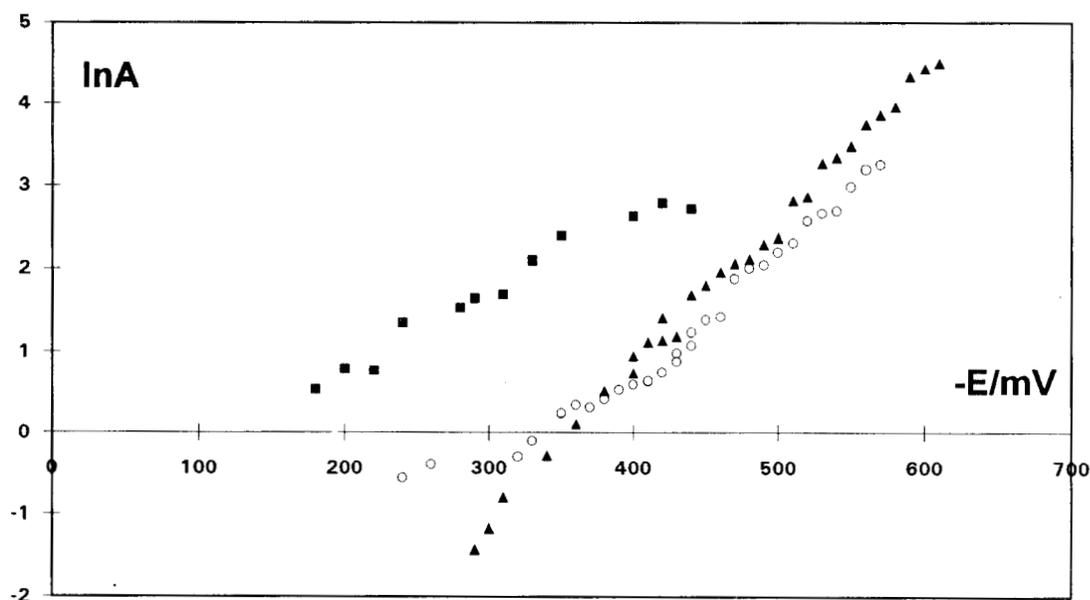


Figura 78. Variación del logaritmo natural de la velocidad de nucleación con respecto al potencial para el electrodeposición de plata sobre carbón vítreo, a partir de disoluciones donde la esfera de coordinación de la especie química predominante de la plata es distinta. Cuadros ($\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n^+$), Triángulos ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$), Círculos (AgCl_4^{3-}).

En este caso es de importancia señalar, que aunque la especie química predominante es diferente y tiene cargas opuestas ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ y AgCl_4^{3-}), la velocidad de nucleación es exactamente igual y varía también, de la misma forma con el potencial impuesto. Esto podría indicar que cuando la etapa limitante del proceso de nucleación es la difusión, la esfera de coordinación no ejerce un papel importante sobre el proceso de aparición de nuevos núcleos en el tiempo.

En el caso de $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n^+$, podría decirse que la diferencia energética obtenida es la debida a la diferencia en la esfera de coordinación, sin embargo el orden de magnitud de **A** en estos casos es muy similar a los obtenidos en los otros medios, hecho que reforzaría la hipótesis arriba mencionada.

Por lo que se refiere a la densidad numérica de sitios activos sobre la superficie del carbono, se pueden apreciar diferentes comportamientos de esta densidad en función del potencial, de un sistema a otro. En la figura 79 se muestra que, en el caso donde la esfera de coordinación está formada por moléculas de agua (cuadros en la figura 79), **No** crece en forma exponencial con el potencial, en todo el intervalo analizado. Mientras que en el caso donde la esfera de coordinación primaria está formada por moléculas de amoníaco (triángulos), existe un cambio en el comportamiento, a potenciales más anódicos que -400mV, **lnNo** es prácticamente constante y para potenciales más catódicos **No** crece en forma exponencial con el potencial. Por último en el caso donde la esfera de coordinación está formada por iones cloruros (círculos), a potenciales más anódicos que -450mV, **No** crece en forma exponencial con el potencial, mientras que para potenciales más catódicos, prácticamente se hace constante la variación de **lnNo** con el potencial.

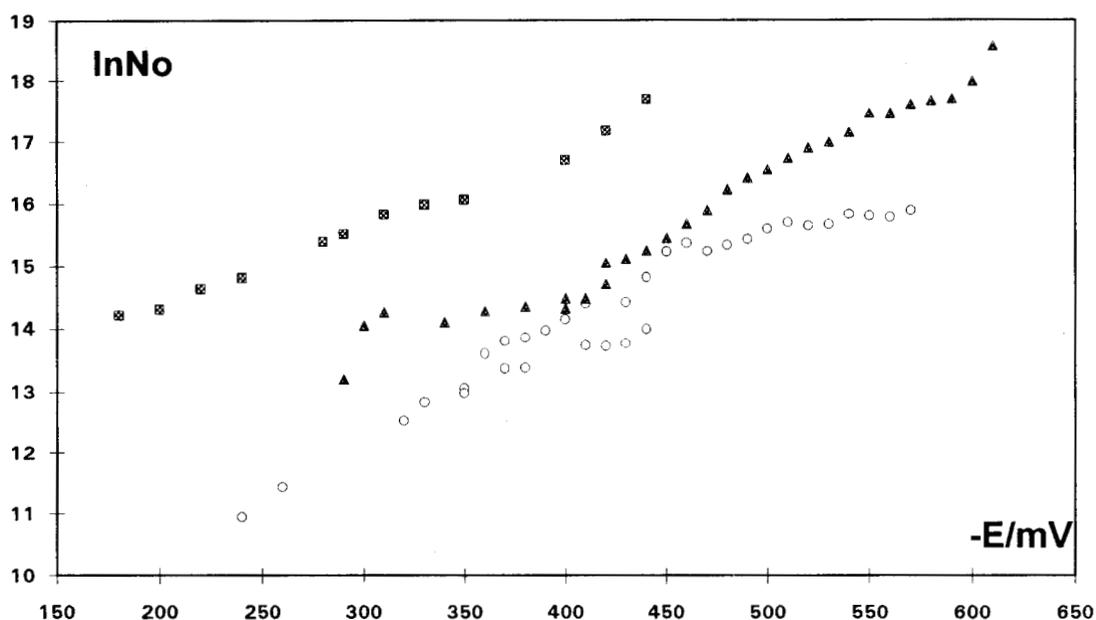


Figura 79. Variación del logaritmo natural de la densidad numérica de sitios activos de nucleación con respecto al potencial para el electrodeposición de plata sobre carbón vítreo, a partir de disoluciones donde la esfera de coordinación de la especie química predominante de la plata es distinta. Cuadros ($\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n^+$), Triángulos ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$), Círculos (AgCl_4^{3-}).

Estos resultados indicarían que el número de sitios de nucleación disponibles sobre la superficie del sustrato, no es una propiedad exclusiva de éste, sino que depende de la relación sustrato-disolución-especie electroactiva.

Es importante señalar que el número de sitios activos de nucleación en las disoluciones contienen $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ es mayor que en la solución que contiene el AgCl_4^{3-} , esta diferencia se hace más importante conforme el potencial se hace más catódico. Esta diferencia podría ser ocasionada por la adsorción específica de los iones cloruros en el sustrato y que bloqueará sitios. Sin embargo esta hipótesis no podría explicar lo reportado en el capítulo 4, en el que No en presencia de cloruros es mayor que en presencia de nitratos. Por esta razón, se podría pensar, que el número de sitios activos, en estos casos, depende directamente de la naturaleza iónica de la especie electroactiva. Es decir que si hay modificaciones considerables de la especie iónica a

depositar (en este caso de un monocatión a un trianión), deberá existir un cambio considerable del del potencial de superficie del sustrato, modificando con esto la actividad energética de los sitios.

La variación del logaritmo natural de la densidad numérica de saturación de núcleos con el potencial es mostrada en la figura 80 para las disoluciones en este capítulo analizadas. Se establece en esta figura que N_s crece en forma exponencial en todos los casos y en todo el intervalo de potencial estudiado.

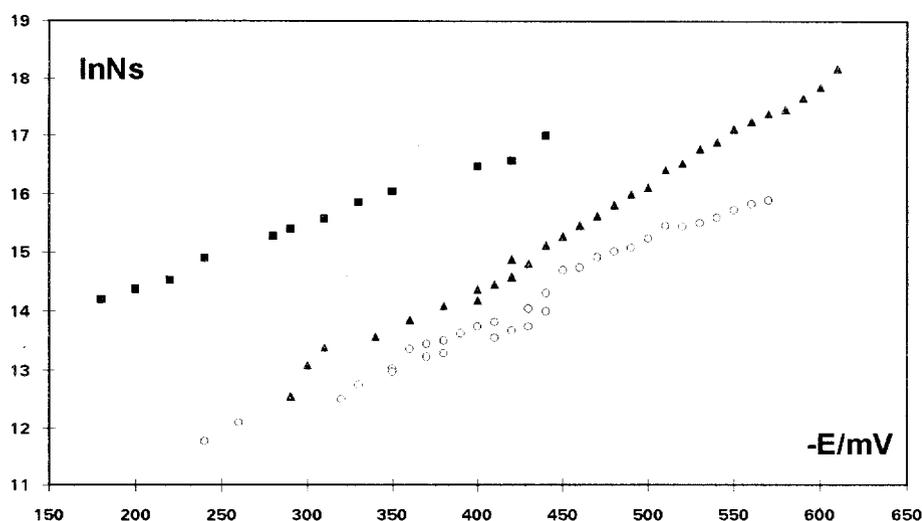


Figura 80. Variación del logaritmo natural de la densidad numérica de saturación de núcleos con respecto al potencial para el electrodeposición de plata sobre carbón vítreo, a partir de disoluciones donde la esfera de coordinación de la especie química predominante de la plata es distinta. Cuadros ($\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n^+$), Triángulos ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$), Círculos (AgCl_4^{3-}).

Por lo arriba discutido, es congruente esperar que el número de núcleos formados sea mayor en la disolución en la que se encuentra el $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Así mismo el orden de magnitud de N_s para disolución que contiene $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ es similar que el de los otros medios, la diferencia en potencial ya se ha discutido con anterioridad.

Como última comparación se muestra en la figura 81 la variación de la velocidad estacionaria de nucleación en función del potencial para los casos estudiados. En todos

los casos se observa un comportamiento lineal de esta variación. A partir de las pendientes de estas gráficas se determina el tamaño del núcleo crítico, siendo aproximadamente de un átomo en todos los casos.

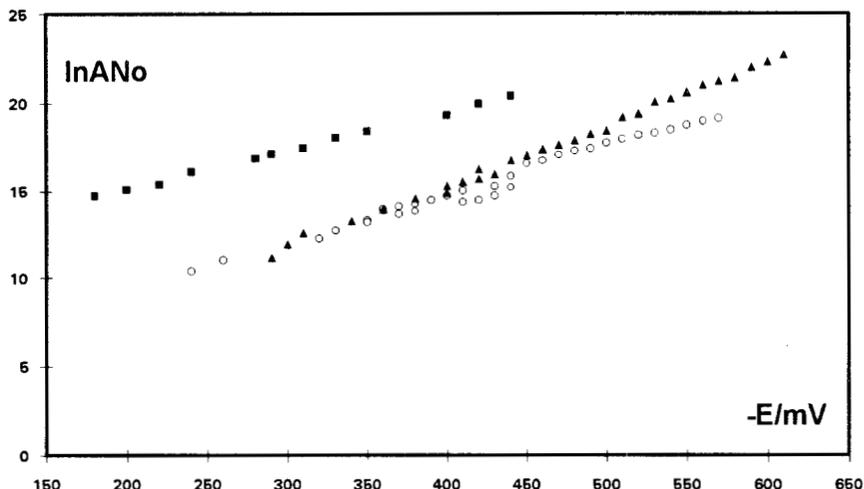


Figura 81. Variación del logaritmo natural de la velocidad de nucleación estacionaria (ANO), con respecto al potencial, para el electrodeposición de plata sobre carbón vítreo a partir de disoluciones donde la esfera de coordinación de la especie química predominante de la plata es distinta. Cuadros ($\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n^+$), Triángulos ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$), Círculos (AgCl_4^{3-}).

De estos resultados, se establece que es indiferente utilizar A ó bien ANO para estimar el número de átomos que forman el núcleo crítico (n_k), en los casos de las disoluciones que contiene el $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ y AgCl_4^{3-} , mientras que en el caso de la disolución que contiene $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ es necesario el utilizar A para poder tener una mejor estimación del comportamiento de n_k con el potencial.

5.6 Conclusiones.

El cambio en la esfera de coordinación de la plata, puede generar cambios importantes en el tipo de nucleación que se presenta, al depositarla sobre carbón vítreo. Así mismo se reportan cambios en el comportamiento del tamaño del núcleo crítico en función del potencial. Otro cambio importante es ocasionado en el comportamiento del número de sitios activos en función del potencial.

CONCLUSIONES GENERALES

Conclusiones Generales

El análisis de los transitorios potencioestáticos obtenidos en cada disolución analizada, de acuerdo a los modelos pertinentes propuestos en la literatura, muestra que en todos los casos la etapa limitante del proceso de electrocristalización es la difusión de la especie electroactiva, de el seno de la disolución hasta la interfase sustrato/disolución y que los núcleos crecen en un inicio, en forma hemiesférica. Así mismo, se muestra que desde etapas muy tempranas, el traslape de los campos difusionales alrededor de cada núcleo creciente, así como las zonas de exclusión, desempeñan un efecto importante en la respuesta transitoria del sistema y en la densidad numérica de saturación de núcleos.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se propone el concepto de **coeficiente de difusión aparente**, el cual tiene que ver con el coeficiente de difusión real de la especie depositante y con algunos parámetros propios de cada sistema. Parece ser que en el caso de sistemas complejos, los modelos propuestos en la literatura, son aplicables pero utilizando, en la determinación de los parámetros cinéticos coeficientes de difusión ligeramente mayores que el real de la especie electrodepositante. El empleo de este tipo de coeficientes de difusión aparente, permite generar transitorios teóricos que describen muy bien a los experimentales correspondientes. En un sistema de los aquí analizados, se probó la capacidad predictiva del modelo utilizado, al comparar la densidad numérica de núcleos formados, estimados mediante el análisis de los transitorios, utilizando un coeficiente de difusión aparente, con la densidad numérica calculada a través del análisis directo de la superficie del electrodo, obteniéndose una correlación excelente.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

1. F. Espiel , A. Roca , M. Cruells, and C. Nuñez. *Hidrometallurgy* 16(1986)41-45
2. M.T. Oropeza, Tesis Maestría en Química UAM-I, México, 1991.
3. K.N. Han and M. Xinghui, U.S. Patent No 5,114,687 (1992).
4. M. Palomar, Tesis Licenciatura en Química, UAM-I, México, 1992.
5. M.T. Oropeza, I. González and M. Palomar, Patente Mexicana archivo 9101212.
6. F. E. Lamb, U.S. Patent 4342592 Aug 3, 1982.
7. R. Pyper and J.L. Hendrix . "Extraction of gold from finely disseminated gold ores by acidic thiurea solution" in *EXtraction Metalurgy* 81 I.M.M London (1981)157-175.
8. L.T. Romankiw. " Electrodeposition Technology Theory and practice". Proceedings of the Symposium on. on Ed. by L.T. Romankiw New York (1987).
- 9 F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry" 3rd ed. Wiley. New York (1972).
- 10 J,M Costa "Cinética Electroquímica y sus aplicaciones" ed. Alhambra Madrid (1981).
11. D.D. MacDonald. "Transient Techniques in Electrochemistry", Ed. Plenum Press. New York, (1977).
12. J. O'M Bockris; and A. K. N. Reddy, *Electroquímica Moderna*. vol. 2. Ed. Reverté , Barcelona. (1980).
13. *Instrumental Methods in Electrochemistry* Southampton Electrochemistry Group,, Ellis Horwood, John Wiley & Sons, , Ch. 9.(1985).
14. J. Koryta,. J. Dvorak, L Kavan, *Principles of Electrochemistry*. Wiley and Sons, New york (1993).
15. M Fleischmann, H. R. Thirsk, *Advanced in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. Ed H. Gerisher and . W. Tobias. Ch 3 (1963).
16. H.R. Thirsk and J.A. Harrison, *A Guide to the study of Electrode Kinetics*, Academic Press, London Ch 3 (1972).
17. K. J.Vetter , "Electrochemical Kinetics". Academic Press. New York. (1967).
18. D. Barkey, *J. Electrochem. Soc.* 138, (1991) 2912.
19. C.M. Poud and H. Kargel in R. Niedermayer and H Mayer (Eds.) *Basic Problems in thin Film Physics*, Vandenhoeck and Ruprecht, Gottingen, (1966) 19.
20. A. Milchev, S. Stoyanov and R. Kaishev, *Thin Solid Films*, 22 (1974) 255.
21. A. Milchev, S. Stoyanov and R. Kaishev, *Thin Solid Films*, 22 (1974) 267.
22. D. Walton, *J. Chem Phys.*, 37 (1962) 2182.
23. A. Milchev and S. Stoyanov, *J. Electroanal. Chem.*, 72 (1976) 33.
24. A. Milchev, E. Vassileva and V.Kertov, *J. Electroanal. Chem.*, 107 (1980) 323.
25. A. Milchev and E. Vassileva, *J. Electroanal. Chem.*, 107(1980) 337.
26. V. Tsakova and A. Milchev, *J. Electroanal. Chem.*, 197 (1986) 359.
27. V. Tsakova and A. Milchev, *J. Electroanal. Chem.*, 235 (1987) 237.
28. V. Tsakova and A. Milchev, *J. Electroanal. Chem.*, 235 (1987) 249.
29. J.B. Zeldovich, *Acta Physicochim. URSS.*,18 (1943) 1.
30. F. Thomform and M Volmer, *Ann. Physik.*,33(1938)108.
31. D. Kashchiev, *J. Chem. Phys.*, 76 (1982) 5098.
32. A. Bewick, M Fleischmann, and H.R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962)2200.
33. M.Avrani, *J. Chem. Phys.* 9(1941)177.
34. R.D Armstrong , M Fleischmann, and H.R. Thirsk, *J.Electroanal. Chem.*,11(1966) 208.
35. R.D Armstrong and A. A, Metcalfe, *J.Electroanal. Chem.*, 63 (1975)19
36. G.J. Hills, D. J. Schiffrin, and J. Thomson, *Electrochim. Acta*, 19(1974)657.

37. E. Bosco and S.K. Rangarajan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 77 (1981)1963.
38. B. Bhattacharjee and S.K. Rangarajan, *J. Electroanal. Chem.*, 302 (1991) 207.
39. E. Bosco and S.K. Rangarajan *J. Electroanal. Chem.*, 134 (1982) 213
40. G. Guanawardena, G.Hills, I. Montenegro and B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, 138 (1982) 225.
41. B. Scharifker and G.Hills, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879.
42. J. Mostany, J. Mozota and B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, 177 (1984) 25.
43. A. Milchev, B. Scharifker and G. Hills, *J. Electroanal. Chem.*, 132 (1982) 277.
44. B. Scharifker and J. Mostany *J. Electroanal. Chem.*, 177 (1984) 13.
45. P. M. Rigano, C. Mayer and t. Chirchier, *J. Electroanal. Chem.*, 248 (1988) 219.
46. M. Sánchez, C.F. Alonso, J.M. Palacios, *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 364
47. U. R. Evans, *Trans. Faraday Soc.* 41(1945)365.
48. B. P. Demidovich and I.A. Maron, *Computational Mathematics*, Mir Publishers, Moscow, 1973.
49. A. Rojas and I. González, *Anal. Chim. Acta*, 187 (1986) 279.
50. A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez, J.G. Ibáñez and I. González, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 365.
51. A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez, I. González and J.G. Ibáñez, *Anal. Chim. Acta*, 259 (1992) 95-104.
52. A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez and I. González, *Anal. Chim. Acta*, 278 (1993) 321-333.
53. A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez and I. González, *Anal. Chim. Acta*, 278 (1993) 335-347.
54. S. Fletcher, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 917
55. G. Guanawardena, G.Hills, I. Montenegro *J. Electroanal. Chem.*, 138 (1982) 241-254.
56. A. Serruya, J. Mostany and B. Scharifker, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89 (1993) 255-261.
57. B.R. Scharifker, J. Mostany and A. Serruya, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 2503.
58. A. Serruya, B.R. Scharifker, M.T. Oropeza e I. González, *Resúmenes del XI Congreso Iberoamericano de Electroquímica*, Aguas de Lindoia, SP, Brasil, 1994, 641-643.
59. A. Serruya, B.R. Scharifker, M.T. Oropeza ,I. González and Manuel Palomar *J. Appl. Electrochem.* Sometido.
60. M. von Stackelberg, M. Pilgrim and V. Toome., *Z. Elektrochem.* 57(1953)342
61. A.J. Bard, *Anal Chem.*, 35(1963)340
62. M.B.Kraichman and E.A.Hogge *J. Phys. Chem.*,59(1955)986
63. A. Hernández Creus, P. Carro, S. González, R.C. Salvarezza and A.J. Arvia., *Electrochim. Acta* 37 (1992) 2215
- 64 C.Q. Cui, S.P. Jiang and A.C. Tseung, *J.Electrochem. Soc.*,137 (1990) 3418.
65. A. Hubin, J. Vereecken, *J. Appl. Electrochem.*24(1994)396.
66. R.T. Carlin, W. Crawford and M. Bersch, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 2720-2727
67. L. Legrand, A. Tranchan and R. Messina, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 378-382
68. C.L. Hussey and X. Xu, *J. Electrochem. Soc.*,138 (1991) 1886-1890
69. L. Bonou, M. Eyraud and J. Crousier, *J. Appl. Electrochem.*, 24 (1994) 906-910.
70. G. Fabricius, K. Kontturi and G. Sundholm, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 2353.

ANEXO 1

LISTADO DEL PROGRAMA EQ001

LISTADO DEL PROGRAMA EQ001

```
DECLARE SUB menu ()
DECLARE SUB mexit ()
DECLARE SUB nivel2 ()
DECLARE SUB hora ()
DECLARE SUB adimen ()
DECLARE SUB limpia ()
DECLARE SUB mensaje (MEN$, grafo AS INTEGER, resp AS INTEGER)
DECLARE SUB continuar ()
DECLARE SUB DBox (Urow%, Ucol%, Lrow%, Lcol%, fore!, back!)
DECLARE SUB espera ()
DECLARE SUB maxmin (nump AS INTEGER, x() AS SINGLE, y() AS SINGLE)
DECLARE SUB graf (punt AS INTEGER, x() AS SINGLE, y() AS SINGLE, mode$,
colores AS INTEGER)
DECLARE SUB amperdata ()
DECLARE SUB bifurca ()
DECLARE SUB multilector ()
DECLARE SUB difdata ()
DECLARE SUB difusion ()
DECLARE SUB cursorgraf ()
DECLARE SUB lector ()
DECLARE SUB escala ()
DECLARE SUB nuclea (im AS SINGLE, tm AS SINGLE)
DECLARE FUNCTION f! (equis AS DOUBLE, alfa AS DOUBLE)
DECLARE FUNCTION g! (equis AS DOUBLE, alfa AS DOUBLE)
DECLARE SUB lubksb (a() AS DOUBLE, nmat AS INTEGER, np AS INTEGER,
indx() AS INTEGER, blubk() AS DOUBLE)
DECLARE SUB ludcmp (a() AS DOUBLE, nmat AS INTEGER, np AS INTEGER,
indx() AS INTEGER, d!)
DECLARE SUB mnewt (ntrial AS INTEGER, x() AS DOUBLE, nmat AS INTEGER,
tolx AS DOUBLE, tolf AS DOUBLE)
DECLARE SUB usrfun (x() AS DOUBLE, alpha() AS DOUBLE, beta() AS DOUBLE)
DECLARE SUB smenu ()
DECLARE SUB smexit ()
DECLARE SUB transiteor (No AS DOUBLE, k AS SINGLE, a AS DOUBLE, anuc AS
SINGLE)
```

```
'-----
' EQ001.BAS
' Sistema de Adquisición y análisis
' de voltametrías cíclicas y
' transitorios amperométricos.
```

```
'-----
'$INCLUDE: 'eq.inc'
```

```

CLS
opcion = 1
menu
WHILE NOT true
    answ$ = INKEY$
    IF answ$ = ESC$ THEN mexit
    IF answ$ = DER$ THEN opcion = opcion + 1: menu
    IF answ$ = IZQ$ THEN opcion = opcion - 1: menu
    IF answ$ = RET$ THEN nivel2
    IF answ$ = LDN$ THEN menu: nivel2
    IF answ$ = LUP$ THEN menu: nivel2
    hora
WEND
END

SUB adimen

DIM xadim(1700) AS SINGLE, yadim(1700) AS SINGLE
DIM interx(21) AS SINGLE, intery(21) AS SINGLE
DIM insta(21) AS SINGLE, progre(21) AS SINGLE
DIM numint AS INTEGER

limpia

IF expflag$ < > "CRNAM" THEN
    mensaje "Datos no amperométricos", 0, 0
    continuar
    EXIT SUB
END IF

numint = 20
RESTORE
FOR i = 0 TO numint
    READ insta(i), progre(i)
NEXT

deltax = .2
interx(0) = 0
FOR i = 1 TO numint
    interx(i) = interx(i - 1) + deltax
NEXT

DBox 11, 20, 17, 59, yellow, blue
COLOR yellow, blue:

```

```

LOCATE 12, 25: PRINT "Graficos Adimensionales "
LOCATE 14, 22: INPUT "Tiempo del máximo (s) :", tmax
LOCATE 15, 22: INPUT "Corriente del máximo (A):", imax
COLOR white, black

```

```

limpia
espera

```

```

xposi = 0
FOR i = 0 TO puntos
  IF datax(i) > 0 THEN
    xadim(xposi) = datax(i) / tmax
    yadim(xposi) = (datay(i) / imax) ^ 2
    xposi = xposi + 1
  END IF
NEXT

```

```

maxmin numint, interx(), insta()
graf puntos, xadim(), yadim(), "S", yellow
graf numint, interx(), insta(), "M", lblue
graf numint, interx(), progre(), "M", lblue

```

```

mensaje "Pulse una tecla para continuar", 1, 0
continuar
CLS : WINDOW: SCREEN 0: COLOR white, black

```

END SUB

SUB amperdata

```

limpia
DO
  DBox 11, 15, 24, 74, yellow, blue
  COLOR yellow, blue:
  LOCATE 12, 30: PRINT "Cálculo de A y No"
  LOCATE 14, 19: INPUT "Coeficiente de Difusión (cm2/s) :", dif
  LOCATE 15, 19: INPUT "Concentración (mol/cm3).....:", con
  LOCATE 16, 19: INPUT "Sobrepotencial (V).....:", eta
  LOCATE 17, 19: INPUT "Peso molecular (gr/mol) :", M
  LOCATE 18, 19: INPUT "Número de electrones (Z) :", z
  LOCATE 19, 19: INPUT "Radio del electrodo (cm) :", radio
  LOCATE 20, 20: INPUT "Densidad (gr/cm3) :", ro

  COLOR white, black

```

mensaje "Son correctos los datos <S/N> :", 0, 1

```
LOOP WHILE res$ < > "S"  
limpia  
espera
```

END SUB

SUB bifurca

DIM colores AS INTEGER

SELECT CASE opcion

CASE IS = 1

drv\$ = "a:"

SELECT CASE smopcion

CASE IS = 1

experim\$ = "VOLTAMETRIA CICLICA "

expflag\$ = "VOL"

ERASE datax, datay: puntos = 0

archivo\$ = ""

CASE IS = 2

experim\$ = " CRONOAMPEROMETRIA "

expflag\$ = "CRNAM"

ERASE datax, datay: puntos = 0

archivo\$ = ""

CASE IS = 3

experim\$ = " DOBLE PULSO "

expflag\$ = "DCRNAM"

ERASE datax, datay: puntos = 0

archivo\$ = ""

END SELECT

CASE IS = 2

SELECT CASE smopcion

CASE IS = 1

IF puntos = 0 THEN

```

        limpia
        mensaje "No hay datos en memoria", 0, 0
        continuar
ELSE
    IF expflag$ <> "VOL" THEN
        mensaje "Los datos no son voltametricos", 0, 0
        continuar
    ELSE
        espera
        maxmin puntos, datax(), datay()
        graf puntos, datax(), datay(), "S", yellow
        cntlin = 3
        LOCATE cntlin, 76: PRINT expflag$; : cntlin =
cntlin + 1
        LOCATE cntlin, 76: COLOR yellow: PRINT
numexp$;
        colores = 1:
        DO
            mensaje "Desea ver otro experimento
<S/N> ", 1, 1
            IF res$ = "S" THEN
                multilector
                graf puntos, datax(), datay(), "M",
colores
                cntlin = cntlin + 1
                LOCATE cntlin, 76: COLOR colores:
PRINT numexp$;
                colores = colores + 1
            END IF
        LOOP WHILE res$ <> "N"
        CLS : WINDOW: SCREEN 0: COLOR white, black
    END IF
END IF

CASE IS = 2

    IF puntos = 0 THEN
        limpia
        mensaje "No hay datos en memoria", 0, 0
        continuar
    ELSE
        IF expflag$ <> "CRNAM" THEN
            mensaje "Los datos no son amperométricos", 0, 0
            continuar
        ELSE

```

```

espera
maxmin puntos, datax(), datay()
graf puntos, datax(), datay(), "S", yellow
cntlin = 3
LOCATE cntlin, 76: PRINT expflag$; : cntlin =
cntlin + 1
numexp$;
<S/N> ", 1, 1
colores
PRINT numexp$;
DO
    mensaje "Desea ver otro experimento
    IF res$ = "S" THEN
        multilector
        graf puntos, datax(), datay(), "M",
        cntlin = cntlin + 1
        LOCATE cntlin, 76: COLOR colores:
        colores = colores + 1
    END IF
    LOOP WHILE res$ <> "N"
    CLS : WINDOW: SCREEN 0: COLOR white, black
END IF
END IF
CASE IS = 3
    IF expflag$ <> "CRNAM" THEN
        mensaje "Los datos no son amperometricos", 0, 0
        continuar
    ELSE
        adimen
    END IF
END SELECT
CASE IS = 3
    SELECT CASE smopcion
        CASE IS = 1
            mensaje "No implementado", 0, 0
        CASE IS = 2
            difdata
            maxmin puntos, datax(), datay()
            difusion

```

```

CASE IS = 3
    amperdata
    maxmin puntos, datax(), datay()
    graf puntos, datax(), datay(), "S", yellow
    cursorgraf
END SELECT

CASE IS = 4

SELECT CASE smopcion
CASE IS = 1
    PRINT "opcion = 4,1"
CASE IS = 2
    lector
CASE IS = 3
    mensaje "Nombre de la nueva Unidad/directorio :", 0, 1
    drv$ = res$
CASE IS = 4
    LOCATE 8, 1
    COLOR yellow, black
    limpia
    LOCATE 2, 1
    FILES drv$ + " *.*"
    mensaje "Pulse una tecla para continuar", 0, 0
    continuar
    limpia
END SELECT
END SELECT
menu
END SUB

SUB continuar
    WHILE INKEY$ = "": WEND
END SUB

SUB cursorgraf

'-----
' Manejo del cursor
'-----

    incx = (vmaxx - vminx) / 400
    incy = (vmaxy - vminy) / 300
    x = vminx + 200 * incx
    y = vminy + 150 * incy

```

```

facty = (vmaxy - vminy) / 7
factx = (vmaxx - vminx) / 7
true = 0

WHILE NOT true
    LINE (x - factx, y)-(x + factx, y), 0, , &H8888
    LINE (x, y - facty)-(x, y + facty), 0, , &H8888
    answ$ = INKEY$

    IF answ$ = ESC$ THEN true = -1
    IF answ$ = LUP$ THEN y = y + incy
    IF answ$ = LDN$ THEN y = y - incy
    IF answ$ = IZQ$ THEN x = x - incx
    IF answ$ = DER$ THEN x = x + incx
    IF answ$ = HOM$ THEN x = (x - 10 * incx)
    IF answ$ = FIN$ THEN x = (x + 10 * incx)
    IF answ$ = PGU$ THEN y = y + 10 * incy
    IF answ$ = PGD$ THEN y = y - 10 * incy
    IF answ$ = INS$ THEN graf puntos, datax(), datay(), "S", yellow
    IF answ$ = DEL$ THEN
        escala
        graf puntos, datax(), datay(), "S", yellow
        facty = (vmaxy - vminy) / 7
        factx = (vmaxx - vminx) / 7
    END IF
    IF answ$ = MASS$ THEN incx = 2 * incx: incy = 2 * incy
    IF answ$ = MEN$ THEN incx = .5 * incx: incy = .5 * incy
    IF UCASE$(answ$) = "D" THEN
        mensaje "Nuevo coeficiente de difusi3n : ", 1, 1
        dif = VAL(res$)
    END IF
    xtemp = x: ytemp = y
    IF UCASE$(answ$) = "A" THEN nuclea y, x
    x = xtemp: y = ytemp

    LINE (x - factx, y)-(x + factx, y), 14, , &H8888
    LINE (x, y - facty)-(x, y + facty), 14, , &H8888
    LOCATE 24, 1: PRINT STRING$(79, 205);
    LOCATE 25, 1: PRINT SPC(25);
    PRINT USING "( ##.####^ ^ ^ ^ , ##.####^ ^ ^ ^ )"; x; y;
WEND
CLS : WINDOW: SCREEN 0: COLOR white, black

```

END SUB

```
SUB DBox (Urow%, Ucol%, Lrow%, Lcol%, fore, back)
```

```
    COLOR fore, back
```

```
    blank$ = SPACE$(Lcol% - Ucol%)
```

```
    LOCATE Urow%, Ucol%: PRINT CHR$(ULEFTC);
```

```
    LOCATE , Ucol% + 1: PRINT STRING$(Lcol% - Ucol%, CHR$(HORIZONTAL));
```

```
    LOCATE , Lcol%: PRINT CHR$(URIGHTC);
```

```
    FOR i = Urow% + 1 TO Lrow% - 1
```

```
        LOCATE i, Ucol%: PRINT blank$
```

```
        LOCATE i, Ucol%: PRINT CHR$(VERTICAL);
```

```
        LOCATE , Lcol%: PRINT CHR$(VERTICAL);
```

```
    NEXT i
```

```
    LOCATE Lrow%, Ucol%: PRINT CHR$(LLEFTC);
```

```
    LOCATE , Ucol% + 1: PRINT STRING$(Lcol% - Ucol%, CHR$(HORIZONTAL));
```

```
    LOCATE , Lcol%: PRINT CHR$(LRIGHTC);
```

```
    COLOR fore, black
```

```
END SUB
```

```
SUB difdata
```

```
    limpia
```

```
    DO
```

```
        DBox 11, 10, 22, 64, yellow, blue
```

```
        COLOR yellow, blue:
```

```
        LOCATE 12, 22: PRINT "Cálculo del coeficiente de Difusión"
```

```
        LOCATE 14, 19: INPUT "Concentración (mol/cm3).....: ", con
```

```
        LOCATE 15, 19: INPUT "Sobrepotencial (V).....:", eta
```

```
' LOCATE 16, 19: INPUT "Peso Molecular (gr/mol).....:", M
```

```
' LOCATE 17, 19: INPUT "Número de electrones(Z).....:", z
```

```
' LOCATE 18, 19: INPUT "Radio del electrodo(cm).....:", radio
```

```
' LOCATE 19, 19: INPUT "Densidad(gr/cm3).....:", ro
```

```
        COLOR white, black
```

```
        mensaje "Son correctos los datos <S/N> :", 0, 1
```

```
    LOOP WHILE res$ <> "S"
```

```
    limpia
```

```
    espera
```

```
END SUB
```

SUB difusion

```
DIM xtemp(2048) AS SINGLE
```

```
M = 107.86
```

```
z = 1
```

```
radio = .15
```

```
ro = 10.5
```

```
' conversion de coordenadas
```

```
FOR i = 0 TO puntos
```

```
  IF datax(i) > 0 THEN
```

```
    xtemp(i) = 1 / SQR(datax(i))
```

```
  END IF
```

```
NEXT
```

```
maxmin puntos, xtemp(), datay()
```

```
graf puntos, xtemp(), datay(), "S", yellow
```

```
concorr = con * (1 - EXP((-z * 96500 * eta) / (8.314 * 300)))
```

```
incx = (vmaxx - vminx) / 400
```

```
incy = (vmaxy - vminy) / 300
```

```
x = vminx + 400 * incx
```

```
y = vminy + 50 * incy
```

```
facty = 30: factx = 150
```

```
true = 0
```

```
WHILE NOT true
```

```
  LINE (0, infinti)-(x, y), 0
```

```
  'LINE (x, y - facty * incy)-(x, y + facty * incy), 0, , &H8888
```

```
  answ$ = INKEY$
```

```
  IF answ$ = ESC$ THEN true = -1
```

```
  IF answ$ = LUP$ THEN y = y + incy
```

```
  IF answ$ = LDN$ THEN y = y - incy
```

```
  IF answ$ = IZQ$ THEN x = x - incx
```

```
  IF answ$ = DER$ THEN x = x + incx
```

```
  IF answ$ = HOM$ THEN x = (x - 10 * incx)
```

```
  IF answ$ = FIN$ THEN x = (x + 10 * incx)
```

```
  IF answ$ = PGU$ THEN y = y + 10 * incy
```

```
  IF answ$ = PGD$ THEN y = y - 10 * incy
```

```
  IF answ$ = INS$ THEN graf puntos, xtemp(), datay(), "S", yellow
```

```
  IF answ$ = MASS$ THEN incx = 2 * incx: incy = 2 * incy
```

```
  IF answ$ = MEN$ THEN incx = .5 * incx: incy = .5 * incy
```

```

IF answ$ = DEL$ THEN escala: graf puntos, xtemp(), datay(), "S",
yellow

diff = (((y - infiniti) / x) * SQR(pi) / (concorr * 96500 * 2 * pi * radio ^
2)) ^ 2

infiniti = 4 * 2 * 96500 * diff * concorr * radio
LINE (0, infiniti)-(x, y), 14
' LINE (x, y - facty * incy)-(x, y + facty * incy), 14, , &H8888

LOCATE 24, 1: PRINT STRING$(79, 205);
LOCATE 25, 10: PRINT USING "(###.####^^^,###.####^^^ )"; x; y;
LOCATE 25, 45: PRINT USING " D = ###.####^^^ "; diff;
WEND
SCREEN 0
END SUB

```

SUB escala

```

LOCATE 25, 1: PRINT SPC(79);

' eje x

LOCATE 25, 1
PRINT USING "EJE X (min,max) (###.####^^^,###.####^^^)"; minx; maxx;
LOCATE 25, 50: PRINT "min=          max=";
LOCATE 25, 55: INPUT ; "", sminx$: LOCATE 25, 70: INPUT ; "", smaxx$
IF sminx$ = "" THEN vminx = minx ELSE vminx = VAL(sminx$)
IF smaxx$ = "" THEN vmaxx = maxx ELSE vmaxx = VAL(smaxx$)
LOCATE 25, 1: PRINT SPC(79);

```

' eje y

```

LOCATE 25, 1
PRINT USING "EJE Y (min,max) (###.####^^^,###.####^^^)"; miny; maxy;
LOCATE 25, 50: PRINT "min=          max=";
LOCATE 25, 55: INPUT ; "", sminy$: LOCATE 25, 70: INPUT ; "", smaxy$
IF sminy$ = "" THEN vminy = miny ELSE vminy = VAL(sminy$)
IF smaxy$ = "" THEN vmaxy = maxy ELSE vmaxy = VAL(smaxy$)
LOCATE 25, 1: PRINT SPC(79);

```

END SUB

SUB espera

```

COLOR white, black
limpia

```

```

        DBox 11, 25, 15, 55, yellow, blue
        LOCATE 13, 32: COLOR yellow, blue: PRINT "Por favor espere.."
        COLOR white, black
END SUB

FUNCTION f (equis AS DOUBLE, alfa AS DOUBLE)

    IF (-equis / alfa) > 50 THEN
        mensaje "Error en calculo de f", 1, 0
        errflag = 1
        EXIT FUNCTION
    END IF

    f = LOG(1 - b) + equis - alfa * (1 - EXP(-equis / alfa))

END FUNCTION

FUNCTION g (equis AS DOUBLE, alfa AS DOUBLE)
    IF (1 + 2 * equis * (1 - EXP(-equis / alfa))) <= 0 THEN
        errflag = 1
        EXIT FUNCTION
    END IF
    g = LOG(1 + 2 * equis * (1 - EXP(-equis / alfa))) - equis + alfa * (1 - EXP(-
equis / alfa))
END FUNCTION

SUB graf (punt AS INTEGER, x() AS SINGLE, y() AS SINGLE, mode$, colores AS
INTEGER)

'-----
' Ejecucion de la grafica
'-----

IF mode$ = "S" THEN

    SCREEN 9: WINDOW: VIEW: CLS

    LINE (99, 19)-(591, 301), 10, B
    VIEW (100, 20)-(590, 300)
    WINDOW (vminx, vminy)-(vmaxx, vmaxy)

    divx = ABS(vmaxx - vminx) / 80
    divy = ABS(vmaxy - vminy) / 50

```

' Dibujar eje Y

```
deltay = ABS(vmaxy - vminy) / 4
valor = vmaxy
FOR division = 2 TO 22 STEP 5
  LOCATE division, 2: PRINT USING "##.##^"; valor
  LINE (vminx, valor)-(vmaxx, valor), 4, , &H8888
  IF division >= 17 THEN
    valor = vminy
  ELSE
    valor = valor - deltay
  END IF
NEXT
```

' Dibujar eje X

```
deltax = ABS(vmaxx - vminx) / 4
valor = vminx
FOR division = 8 TO 76 STEP 16
  LOCATE 23, division: PRINT USING "####.##"; valor
  LINE (valor, vminy)-(valor, vmaxy), 4, , &H8888
  valor = valor + deltax
NEXT
```

END IF

' Dibujar transitorio

```
PSET (vminx, vminy)
IF mode$ = "S" THEN
  FOR i = 1 TO punt
    PSET (x(i), y(i)), colores
  NEXT
ELSE
  PSET (x(0), y(0))
  FOR i = 0 TO punt - 1
    LINE -(x(i), y(i)), colores
  NEXT
END IF
```

END SUB

SUB hora

```
    COLOR lred, cyan
    LOCATE 1, 2
    PRINT archivo$
    LOCATE 1, INT((80 - LEN(experim$)) / 2): PRINT experim$
    COLOR blue, cyan
    header2$ = DATE$ + " " + TIME$
    LOCATE 1, 60: PRINT header2$
```

END SUB

SUB lector

```
'-----
' Lectura de datos del disco
'-----
```

```
    IF expflag$ = "" THEN
        BEEP
        mensaje "Seleccione primero tipo de experimento", 0, 0
        continuar
        EXIT SUB
    END IF
```

```
    archi$ = drv$ + expflag$ + "*.dat"
    DO
        mensaje "Número del archivo <D=Directorio>:", 0, 1
        IF UCASE$(res$) = "D" THEN
            limpia
            LOCATE 2, 1: FILES archi$
        END IF
```

```
    LOOP WHILE UCASE$(res$) = "D"
    archivo$ = drv$ + expflag$ + res$ + ".dat"
    numexp$ = res$
    limpia
```

```
    SELECT CASE expflag$
```

```
    CASE IS = "VOL"
```

```
        OPEN archivo$ FOR INPUT AS #1
```

```
        INPUT #1, answ$, dum
        INPUT #1, inipot, limite, finpot, velbarr, dum1, dum2
```

```
INPUT #1, minx, maxx, miny, maxy
vmaxx = maxx: vminx = minx
vmaxy = maxy: vminy = miny
```

```
DBox 11, 20, 17, 56, yellow, blue
```

```
COLOR yellow, blue:
```

```
LOCATE 12, 22: PRINT "Voltimetría cíclica."
```

```
LOCATE 13, 22: PRINT "Límite Inicial   :"; inipot; "mV"
```

```
LOCATE 14, 22: PRINT "Límite Intermedio  :"; limite; "mV"
```

```
LOCATE 15, 22: PRINT "Límite Final     :"; finpot; "mV"
```

```
LOCATE 16, 22: PRINT "Velocidad de Barrido :"; velbarr;
```

"mV/s"

```
COLOR white, black
```

```
WHILE NOT EOF(1)
```

```
    INPUT #1, datox, datoy
```

```
    datax(i) = datox
```

```
    datay(i) = datoy
```

```
    i = i + 1
```

```
WEND
```

```
CLOSE #1
```

```
puntos = i - 1
```

```
limpia
```

```
mensaje "Pulse una tecla para continuar", 0, 0
```

```
continuar
```

```
CASE IS = "CRNAM"
```

```
OPEN archivo$ FOR INPUT AS #1
```

```
INPUT #1, dum$, dum
```

```
INPUT #1, inipot, finpot, timepot, dum, dum
```

```
DBox 11, 20, 17, 56, yellow, blue
```

```
COLOR yellow, blue:
```

```
LOCATE 12, 22: PRINT "    Cronoamperometría."
```

```
LOCATE 14, 22: PRINT "Potencial Inicial   :"; inipot; "mV"
```

```
LOCATE 15, 22: PRINT "Potencial Pulso     :"; finpot; "mV"
```

```
LOCATE 16, 22: PRINT "Tiempo del pulso    :"; timepot; "s"
```

```
COLOR white, black
```

```
i = 0
```

```
WHILE NOT EOF(1)
```

```
    INPUT #1, datox, datoy
```

```
    datax(i) = datox
```

```

                                datay(i) = datoy
                                i = i + 1
                                WEND
                                CLOSE #1
                                puntos = i - 1
                                limpia
                                END SELECT
                                END SUB

SUB limpia
                                COLOR white, black
                                LOCATE 2, 1: PRINT SPACES$(80)
                                VIEW PRINT 3 TO 23
                                CLS
                                VIEW PRINT

                                END SUB

SUB lubksb (a() AS DOUBLE, nmat AS INTEGER, np AS INTEGER, indx() AS
INTEGER, blubk() AS DOUBLE)

                                ii = 0
                                FOR i = 1 TO nmat
                                        ll = indx(i)
                                        sum = blubk(ll)
                                        blubk(ll) = blubk(i)
                                        IF (ii < > 0) THEN
                                                FOR j = ii TO i - 1
                                                        sum = sum - a(i, j) * blubk(j)
                                                NEXT
                                        ELSE
                                                IF sum < > 0 THEN ii = i
                                        END IF
                                        blubk(i) = sum
                                NEXT

                                FOR i = nmat TO 1 STEP -1
                                        sum = blubk(i)
                                        IF i < nmat THEN
                                                FOR j = i + 1 TO nmat
                                                        sum = sum - a(i, j) * blubk(j)
                                                NEXT
                                        END IF
                                        blubk(i) = sum / a(i, i)
                                NEXT

```

END SUB

SUB ludcmp (a) AS DOUBLE, nmat AS INTEGER, np AS INTEGER, indx() AS
INTEGER, d)

```
nmax = 100
tiny = 1E-20
DIM vv(nmax)
d = 1
FOR i = 1 TO nmat
  aamax = 0
  FOR j = 1 TO nmat
    IF ABS(a(i, j)) > aamax THEN aamax = ABS(a(i, j))
  NEXT
  IF aamax = 0 THEN
    mensaje "matriz singular, no se puede seguir calculando", 1, 0
    continuar
    errflag = 1
    EXIT SUB
  END IF
  vv(i) = 1! / aamax
NEXT
FOR j = 1 TO nmat
  FOR i = 1 TO j - 1
    sum = a(i, j)
    FOR k = 1 TO i - 1
      sum = sum - a(i, k) * a(k, j)
    NEXT
    a(i, j) = sum
  NEXT
  aamax = 0
  FOR i = j TO nmat
    sum = a(i, j)
    FOR k = 1 TO j - 1
      sum = sum - a(i, k) * a(k, j)
    NEXT
    a(i, j) = sum
    dum = vv(i) * ABS(sum)
    IF dum >= aamax THEN
      imax = i
      aamax = dum
    END IF
  NEXT
  IF j <> imax THEN
```

```

        FOR k = 1 TO nmat
            dum = a(imax, k)
            a(imax, k) = a(j, k)
            a(j, k) = dum
        NEXT
        d = -d
        vv(imax) = vv(j)
    END IF
    indx(j) = imax
    IF (a(j, j) = 0) THEN a(j, j) = tiny
    IF j < > nmat THEN
        dum = 1! / a(j, j)
        FOR i = j + 1 TO nmat
            a(i, j) = a(i, j) * dum
        NEXT
    END IF
NEXT
END SUB

SUB maxmin (nump AS INTEGER, x() AS SINGLE, y() AS SINGLE)
'-----
' Búsqueda de los máximos y mínimos en x,y
'-----

    miny = 9999: maxy = -9999
    minx = 9999: maxx = -9999

    FOR i = 0 TO nump
        IF y(i) < miny THEN miny = y(i) ELSE
            IF y(i) > maxy THEN maxy = y(i)

            IF x(i) < minx THEN minx = x(i) ELSE
                IF x(i) > maxx THEN maxx = x(i)
            END IF
        END IF
    NEXT

    vmaxy = maxy: vminy = miny
    vmaxx = maxx: vminx = minx

END SUB

SUB mensaje (MEN$, grafo AS INTEGER, resp AS INTEGER)

    res$ = ""

```

```

column = (80 - LEN(MEN$)) / 2
row = 25
IF grafo = 0 THEN COLOR yellow, brown ELSE COLOR yellow
LOCATE row, 1: PRINT SPACE$(80);
LOCATE row, column: PRINT MEN$;
IF resp < > 0 THEN
    DO
        INPUT ; "", res$
        res$ = UCASE$(res$)
        LOOP WHILE res$ = ""
    END IF
IF grafo = 0 THEN COLOR white, black ELSE COLOR white
IF resp < > 0 THEN LOCATE row, 1: PRINT SPACE$(80);

```

END SUB

SUB menu

```

COLOR blue, cyan
LOCATE 1, 1: PRINT blanco$
header2$ = DATE$ + " " + TIME$
LOCATE 1, 60: PRINT header2$

' colocar barra de menu

menpos% = INT(80 / (menops% + 1))
LOCATE 2, 1: COLOR lmagenta, blue: PRINT blanco$
FOR i% = 1 TO menops%
    mencol% = (i% * menpos%) - 6
    LOCATE 2, mencol%
    PRINT MEN$(i%)
NEXT

'wraparound de seleccion

IF opcion > menops% THEN opcion = 1
IF opcion = 0 THEN opcion = menops%

' colocar la opcion seleccionada

mencol% = (opcion * menpos%) - 6
LOCATE 2, mencol%
COLOR yellow, blue: PRINT MEN$(opcion)

' colocar ayuda de la opcion seleccionada

```

```

hlpcol% = INT(80 - LEN(menhlp$(opcion))) / 2
LOCATE 25, 1: COLOR yellow, brown: PRINT blanco$;
LOCATE 25, hlpcol%: PRINT menhlp$(opcion);

```

END SUB

SUB mexit

```

' Salida del programa

```

```

BEEP

```

```

LOCATE 25, 1: COLOR yellow, brown: PRINT blanco$;

```

```

salir$ = " Desea terminar las sesion < S/N > : "

```

```

hlpcol% = INT(80 - LEN(salir$)) / 2

```

```

LOCATE 25, hlpcol%: PRINT salir$; : INPUT ; "", res$

```

```

res$ = UCASE$(res$)

```

```

IF res$ = "S" THEN

```

```

    COLOR white, black

```

```

    SCREEN 0: CLS

```

```

    END

```

```

ELSE

```

```

    menu

```

```

END IF

```

END SUB

SUB mnewt (ntrial AS INTEGER, x() AS DOUBLE, nmat AS INTEGER, tolx AS DOUBLE, tolf AS DOUBLE)

```

DIM alpha(1 TO 2, 1 TO 2) AS DOUBLE, beta(1 TO 2) AS DOUBLE

```

```

DIM indx(1 TO 2) AS INTEGER

```

```

DIM np AS INTEGER

```

```

FOR k = 1 TO ntrial

```

```

    'PRINT "Intento ", k

```

```

    usrfun x(), alpha(), beta()

```

```

    errf = 0

```

```

    FOR i = 1 TO nmat

```

```

        errf = errf + ABS(beta(i))

```

```

    PRINT "errf", errf

```

```

    NEXT

```

```

    IF errf <= tolf THEN EXIT SUB

```

```

ludcmp alpha(), nmat, np, indx(), d
IF errflag = 1 THEN mensaje "No pude calcularlo", 1, 0: EXIT SUB
lubksb alpha(), nmat, np, indx(), beta()
IF errflag = 1 THEN mensaje "No pude calcularlo", 1, 0: EXIT SUB

errx = 0
FOR i = 1 TO nmat
    errx = errx + ABS(beta(i))
    x(i) = x(i) + beta(i)
PRINT "errx", errx
NEXT
IF errx <= tolx THEN EXIT SUB
NEXT
mensaje "Número máximo de iteraciones realizado sin convergencia", 1, 0
continuar
END SUB

```

SUB multilector

```

mensaje "Seleccione próximo archivo :", 1, 1
archivo$ = drv$ + expflag$ + res$ + ".dat"
numexp$ = res$

OPEN archivo$ FOR INPUT AS #1

SELECT CASE expflag$

CASE IS = "VOL"

    INPUT #1, answ$, dum
    INPUT #1, inipot, limite, finpot, velbarr, dum1, dum2
    INPUT #1, minx, maxx, miny, maxy

CASE IS = "CRNAM"

    INPUT #1, dum$, dum
    INPUT #1, inipot, finpot, timepot, dum, dum

END SELECT

i = 0
WHILE NOT EOF(1)
    INPUT #1, datax(i), datay(i)
    i = i + 1
WEND

```

```
CLOSE #1
puntos = i - 1
```

```
END SUB
```

```
SUB nivel2
```

```
' recoger selección de submenu
bucle = 0
smopcion = 1
smenu
WHILE bucle = 0
    bansw$ = INKEY$
    IF bansw$ = ESC$ THEN smexit: bucle = -1
    IF bansw$ = LDN$ THEN smopcion = smopcion + 1: smenu
    IF bansw$ = LUP$ THEN smopcion = smopcion - 1: smenu
    IF bansw$ = IZQ$ THEN smexit: bucle = -1
    IF bansw$ = DER$ THEN smexit: bucle = -1
    IF bansw$ = RET$ THEN bifurca: smexit: bucle = -1
    hora
WEND
```

```
END SUB
```

```
SUB nuclea (im AS SINGLE, tm AS SINGLE)
```

```
'-----
' NUCLEA.BAS
' calculo de A y No para transitorios
' cronoamperométricos
'-----
```

```
DIM nmat AS INTEGER
DIM ntrial AS INTEGER
```

```
M = 107.86
z = 1
radio = .15
ro = 10.5
```

```
'cálculo de parámetros del sistema de ecuaciones
```

```
concorr = con * (1 - EXP(-(z * fa * eta) / 2494.2))
im = im / (pi * radio ^ 2)
```

```

k = SQR(8 * pi * concurr * M / ro)
a = z * fa * concurr * SQR(dif / pi)
b = im * SQR(tm) / a

```

```

IF (1 - b) <= 0 THEN
    mensaje "No puedo calcular A, escoja otro m ximo", 0, 0
    continuar
    EXIT SUB
END IF

```

'resolución del sistema de ecuaciones

```

ntrial = 50           'número de intentos
nmat = 2             'dimension de la matriz
tolx = .0000000001# 'tolerancia en el incremento
tolf = .0000000001# 'tolerancia en el valor de la función
x(1) = 1.2          'aproximación inicial de x
x(2) = .001         'aproximación inicial de alfa
errflag = 0

```

mnewt ntrial, x(), nmat, tolx, tolf 'intentar solución iterativa

```

IF errflag = 1 THEN EXIT SUB

```

```

' CLS
' PRINT "-----"
' PRINT "valor de x : "; x(1)
' PRINT "valor de à : "; x(2)
' PRINT
' PRINT "f(x,à) = "; f(x(1), x(2))
' PRINT "g(x,à) = "; g(x(1), x(2))
' PRINT

```

'Cálculo de A y No

```

b = x(1) / tm
anuc = b / x(2)
No = b / (pi * k * dif)
Ns = SQR(anuc * No / (2 * k * dif))

```

transiteor No, k, a, anuc

```

LOCATE 25, 1
PRINT SPACES(75);

```

```

LOCATE 25, 3
PRINT USING " A= ###.##"; anuc;
PRINT USING " No= ###.##^"^"; No;
PRINT USING " Ns= ###.##^"^"; Ns;
PRINT USING " Ns/No= ###.##"; Ns / No;
continuar
LOCATE 25, 1
PRINT SPACE$(75);

```

END SUB

SUB smenu

```

' Calcular comienzo de las descripciones de subopciones de
' la opcion seleccionada

smenpos = 0
FOR i% = 1 TO opcion - 1
    smenpos = smenpos + smenops%(i%)
NEXT

' Imprimir subopciones correspondientes a la opcion

FOR i% = 1 TO smenops%(opcion)
    COLOR lblue, green
    LOCATE 2 + i%, mencol%
    PRINT smen$(smenpos + i%)
NEXT

' wraparound de las subopciones
IF smopcion = 0 THEN smopcion = smenops%(opcion)
IF smopcion > smenops%(opcion) THEN smopcion = 1

' resaltar opcion seleccionada
COLOR yellow, blue
LOCATE 2 + smopcion, mencol%
PRINT smen$(smenpos + smopcion)

' colocar ayuda de la opcion seleccionada

hlpcol% = INT(80 - LEN(smenhlp$(smenpos + smopcion))) / 2
LOCATE 25, 1: COLOR yellow, brown: PRINT blanco$;
LOCATE 25, hlpcol%: PRINT smenhlp$(smenpos + smopcion);

```

END SUB

SUB smexit

' Borrar subopciones correspondientes a la opcion

```
FOR i% = 1 TO smenops%(opcion)
  COLOR black, black
  LOCATE 2 + i%, mencol%
  PRINT smen$(smenpos + i%)
NEXT
```

END SUB

SUB transiteor (No AS DOUBLE, k AS SINGLE, a AS DOUBLE, anuc AS SINGLE)

```
DIM tiempo(75) AS SINGLE
DIM iteor(75) AS SINGLE
DIM dato AS INTEGER
```

```
deltat = vmaxx / 75: t = .00001: dato = 0
mensaje "Tiempo de induccion (s) : ", 1, 1
tind = VAL(res$)
DO
```

```
    tiempo(dato) = t + tind
    corr = a / SQR(t) * (1 - EXP(-No * pi * k * dif * (t - 1 / anuc * (1
- EXP(-anuc * t))))))
    iteor(dato) = corr * .0707
    t = t + deltat
    dato = dato + 1
```

```
LOOP WHILE dato <= 75
```

```
dato = dato - 1
graf dato, tiempo(), iteor(), "M", lblue
```

END SUB

SUB usrfun (x() AS DOUBLE, alpha() AS DOUBLE, beta() AS DOUBLE)

```
d1 = x(1) * .0001
a1 = x(2) * .0001
```

'calcular matriz beta (-funcion)

```
beta(1) = -f(x(1), x(2))  
beta(2) = -g(x(1), x(2))
```

```
'calcular matriz de derivadas
```

```
alpha(1, 1) = (f(x(1) + d1, x(2)) - f(x(1), x(2))) / d1  
alpha(1, 2) = (f(x(1), x(2) + a1) - f(x(1), x(2))) / a1  
alpha(2, 1) = (g(x(1) + d1, x(2)) - g(x(1), x(2))) / d1  
alpha(2, 2) = (g(x(1), x(2) + a1) - g(x(1), x(2))) / a1
```

```
' PRINT alpha(1, 1), alpha(1, 2)  
' PRINT alpha(2, 1), alpha(2, 2)
```

```
END SUB
```

ANEXO 2
DETALLES EXPERIMENTALES

Detalles Experimentales

En este estudio se utilizó una celda tradicional de 3 electrodos con posibilidad de burbujear $N_2(g)$ ó bién de mantener atmósfera de éste sobre la disolución. El electrodo de trabajo (E.T.) fue una barra de carbón vítreo de aproximadamente 1cm de largo y de 3mm de diámetro, empotrada en teflón, de tal forma que se expusiera una superficie circular de 0.0707 cm^2 a la disolución. El electrodo de referencia (E.R.) fue uno de calomelano saturado (ESC) y como contraelectrodo (C.E.) se empleó una barra de grafito de mucho mayor área expuesta a la disolución que la del E.T.

Antes de cada experimentación el E.T. se pulió hasta alcanzar brillo a espejo en sucesivos grados de alúmina de 1, 0.5 y $0.03 \mu\text{m}$. Con el fin de eliminar impurezas de la superficie del E.T. (óxidos, partículas de alúmina, polvo etc), el electrodo fue sumergido en una disolución de ferrocianuro de sodio, disuelto en 1M de KCl, aplicándose varios barridos de potencial de (-500mV a 500mV). Estos procedimientos tienen gran importancia en la reproducibilidad de los resultados.

El potencial del E.T. se controló con un potencióstato/galvanostato *EG&G PAR* modelo **273**, provisto de un módulo digital 276 y conectado a una computadora personal para el control de los experimentos y la adquisición de los datos, lo cual se llevó a cabo con el software **M-270**.

La electrocristalización de la plata se estudió en las siguientes disoluciones :

- i) 2.2mM de $AgNO_3$ con 1M de KNO_3 como electrolito soporte pH = 6.
- ii) 2.2, 4, 6 y 10mM de $AgNO_3$ con 1M de KNO_3 como electrolito soporte, e imponiendo un pH=11 y un $pNH_3 = -0.2$

iii) 2.2mM de AgNO_3 con 1M de NaCl e imponiendo un $\text{pH}=11$ y un $\text{pNH}_3 = -0.2$

iv) 2.2mM de AgNO_3 con 6M de NaCl e imponiendo un $\text{pH}=11$ y un $\text{pNH}_3 = -0.2$ (Todas preparadas con reactivos grado analítico, empleando agua destilada y ultrafiltrada)

Previo al análisis potenciostático se trazan voltametrías de barrido triangular en cada disolución estudiada. Las velocidades de barrido fueron de 100mV/s, sólo con el fin de establecer el programa de pulsos de potencial del estudio cronoamperométrico.

Se aplican pulsos simples de potencial catódico entre -100 y -800 mV a intervalos de 10 mV. Se registraron los transitorios potenciostáticos de corriente correspondientes a cada sobrepotencial aplicado para su posterior análisis.

Para los experimentos donde fué necesario controlar la condiciones hidrodinámicas de la disolución, el E.T. se conectó al dispositivo **EDI101T** el cual permite mantener el contacto eléctrico del E.T mientras que se le cambia su velocidad angular, la cual fue controlada mediante la unida **CTV101T**, la cual permite fijar la velocidad angular en el intervalo de 0-5000 r.p.m. con una precisión de mas menos 2 r.p.m. Tanto el dispositivo como la unidad fueron diseñado por Tacussel electronique.