

MINISTERIO DE EDUCACION Y JUSTICIA DE LA NACION
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA



ACERCA DEL MECANISMO DEL DESPRENDIMIENTO DE FLUOR
SOBRE ELECTRODOS DE CARBONO A PARTIR
DEL ELECTROLITO FUNDIDO KF - HF.

- P O R -

JUANA BEBCZUK DE CUSMINSKY



1 9 6 1

El presente trabajo, realizado en el Instituto Superior de Investigaciones de esta Facultad bajo la dirección del Dr. Alejandro Jorge Arvía, constituye la Tesis que presento a consideración de las autoridades correspondientes para optar al título de Doctor en Química.

Quiero expresar aquí mi agradecimiento:
al Profesor Dr. Hans J. Schumacher, por haberme permitido realizar este trabajo en el Instituto que, con su reconocida capacidad, dirige;
al Dr. Alejandro Jorge Arvía, especialmente mi profundo reconocimiento por su generosa dirección y su constante interés en guiar mi inexperiencia en la difícil tarea de la iniciación en la investigación científica;
al Ing. Omar H. Gonzalez Ferro, por su valiosa colaboración en el diseño y armado del circuito electrónico de medida;
y, al personal técnico de la Facultad, que de una u otra manera han permitido que este trabajo llegue a su feliz término.

A mis hijos:
Susana Graciela y
Jorge Horacio.

INDICE

	<u>página</u>
<u>INTRODUCCION</u>	1
<u>CAPITULO I</u>	
<u>PARTE EXPERIMENTAL:</u>	
<u>1.0 LA FORMACION ELECTROQUIMICA DEL FLUOR</u>	
a. Elección del sistema de electrólisis	4
<u>1.1 DESCRIPCION DE LA CELDA ELECTROLITICA</u>	
a. La cuba y el cátodo	7
b. Los ánodos	7
c. El diafragma	9
d. La aislación cátodo - diafragma	10
e. Los tubos de salida para los gases	10
f. El electrodo empleado como referencia	10
g. El electrolito	14
h. Purificación del electrolito	15
i. Análisis del electrolito	15
j. Preparación del fluoruro de litio	16
k. Sistema de calentamiento y regulación de temperatura	16
Termostato	17
El circuito de regulación automáti- co de temperatura.	19
<u>1.2 LOS CIRCUITOS ELECTRICOS UTILIZADOS EN LAS ME - DIDAS DEL POTENCIAL</u>	
a. Circuito para determinar directamente la curva de polarización E en función de i .	21
b. El trazado de las curvas f.e.m.-tiempo	21
Circuito potenciométrico	24
La determinación de la curva $E - t$ con un osciloscopio	24
Impresión fotográfica	26
Registro del tiempo	28
Potenciómetro registrador Sargent	29

	página
1.3 <u>REGISTRO DE LA TEMPERATURA</u>	32
1.4 <u>DESCRIPCION DE LAS EXPERIENCIAS Y DATOS OBTENIDOS</u>	
a. Marcha de las experiencias	33
b. Determinación de la tensión superficial	68

CAPITULO II

LOS RESULTADOS DE LAS EXPERIENCIAS:

2.0 ANALISIS DE LAS CURVAS POTENCIAL - TIEMPO.

CURVAS DE POLARIZACION.

a. El sobrepotencial óhmico para el sistema C / KF-HF / Cu	73
b. Sobre la naturaleza y sentido de la fuerza electromotriz de la pila resultante en la celda electrolítica a "tiempo infinito".	85
c. El potencial de descomposición termodiná- mico del KF-HF. Significado del potencial a "tiempo infinito"	87
d. La existencia de un sobrepotencial asocia- do a una reacción de intercambio de elec- trones.	91
2.1 <u>LAS EXPERIENCIAS CON BIFLUORURO DE POTASIO FUNDIDO Y ELECTRODOS DE CARBON Y GRAFITO.</u>	
a. Cálculo de los parámetros fundamentales de la reacción electroquímica de desprendimien- to de flúor.	97
b. Ascenso del potencial en función del tiempo	104
2.2 <u>LAS EXPERIENCIAS CON BIFLUORURO DE POTASIO ADICIO - NADO DE FLUORURO DE LITIO USANDO ANODOS DE CARBON Y GRAFITO.</u>	107
2.3 <u>LAS EXPERIENCIAS EN PRESENCIA DE AGUA</u>	117
2.4 <u>LAS EXPERIENCIAS CON ELECTRODOS DE NIQUEL</u>	120
2.5 <u>EL EFECTO DE LA TEMPERATURA</u>	121

	página
CAPITULO III	
<u>DISCUSION DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES:</u>	
<u>3.0 LAS ETAPAS POSIBLES EN LA ELECTROLISIS DEL</u>	
<u>SISTEMA: C / KHF_2 (fundido) / Cu .</u>	123
<u>3.1 LA DISTRIBUCION DE LOS SOBREPOTENCIALES EN EL</u>	
<u>DESPRENDIMIENTO DE FLUOR SOBRE ELECTRODOS DE</u>	
<u>CARBONO</u>	
a. Esquema del electrodo	133
b. Las curvas potencial - densidad de co-	
rriente y las ecuaciones halladas.	140
CAPITULO IV	
<u>RESUMEN</u>	144
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	146

SIMBOLOS

- E_t : potencial total que involucra los diferentes sobrepotenciales y el potencial de descomposición termodinámico (voltios).
- ΔE_t : potencial en el instante de interrumpida la electrólisis, o sea, potencial total menos el potencial a tiempo infinito.
- $\Delta E_{t=0}$: potencial al cual cae la pila en el tiempo cero, cuando la electrólisis es interrumpida (voltios).
- η_R : diferencia de ambos potenciales anteriores llamado sobrepotencial óhmico total (voltios).
- η_{R_1} sobrepotencial óhmico que afecta al electrodo (voltios).
- η_{R_2} sobrepotencial óhmico que afecta al electrolito (voltios).
- $\sum \eta_{R_i}$ sumatoria de los sobrepotenciales óhmicos (voltios).
- η_c : sobrepotencial de concentración (voltios).
- η_a sobrepotencial de activación (voltios).
- E_{∞} : potencial del ánodo a tiempo infinito, medido con respecto al electrodo de referencia (voltios).
- D_0 : potencial de descomposición termodinámico (voltios).
- $E_{0^{\circ}C}$ fuerza electromotriz de la pila a cero grados centígrados.
- $(\eta_{R_1})_{i=0}$: sobrepotencial óhmico del electrodo al interrumpir la corriente de electrólisis (voltios).
- η_{a_t} : sobrepotencial de activación al tiempo t, (voltios).
- η'_t : sobrepotencial t segundos después de interrumpida la electrólisis (voltios).
- I intensidad de corriente (Amp.).
- i : densidad de corriente (Amp/cm²).
- i_a densidad de corriente del ánodo (Amp/cm²).
- i_0 densidad de corriente de intercambio (amp/cm²).
- C : capacidad específica de la doble capa eléctrica del electrodo (μFarad/cm²).

t : tiempo (mseg. o seg.).

Q : tiempo adicional (mseg.).

N° : número de experiencia.

h : altura en cm.

T : temperatura (°C).

F : constante de Faraday.

K : constante de equilibrio.

S : superficie de electrodo (cm^2).

c_x : concentración de x (moles/litro).

a_x : actividad de x (moles/litro).

α : coeficiente de transferencia

γ : tensión superficial (dinas/cm).

P presión máxima (dinas/cm^2).

λ : coeficiente de dilatación

R : resistencia (ohmios).

\mathcal{H} : conductancia específica ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

D : coeficiente de difusión

δ : espesor de la película de difusión

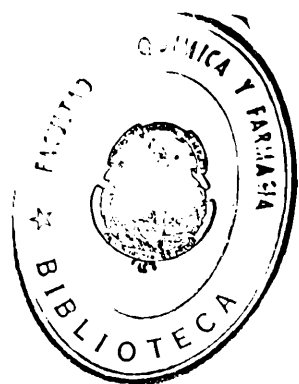
b : constante de Tafel (voltios).

a : constante vinculada a la densidad de corriente de intercambio.

HF_2^{-*} : ión bifluoruro activado.

$\text{HF}_2^{-*} \dots \text{carbono}^+$ ión bifluoruro adsorbido sobre el carbono.

$(\text{HF}_2^-)_{\text{electrodo}}$ ión bifluoruro en la zona de reacción del electrodo.



INTRODUCCION

Las reacciones electroquímicas se están estudiando, en los últimos años, desde el punto de vista de la Cinética Química, con el objeto de conocer los mecanismos por los cuales las mismas ocurren y determinar, al mismo tiempo, los parámetros cinéticos ligados a ellas.

Hasta ahora se han encontrado muy pocas reacciones cuya interpretación resulte relativamente sencilla, a través de los métodos experimentales empleados. Entre ellas debemos mencionar, sin lugar a dudas, la que corresponde al desprendimiento de hidrógeno en medio acuoso (1)(2). La razón de ello hay que buscarla en el hecho de que en las reacciones de electrodo, además de estar involucrados todos los problemas inherentes a las reacciones heterogéneas, se suma como otra variable de gran importancia, el potencial eléctrico, lo cual torna a estas reacciones más o menos complicadas.

La mayor parte de la información conocida sobre cinética de las reacciones electroquímicas, tanto del tipo teórico como experimental, se refiere a reacciones de electrodo en medio acuoso. No existen, en cambio, datos del mismo tipo con referencia a las que tienen lugar empleando como electrolito una sal fundida, especialmente cuando se trata de obtener de esos datos, una idea acerca del mecanismo de las reacciones comprendidas en el proceso de electrodo.

Precisamente en el presente estudio, se trata de delucidar el mecanismo por el cual ocurre el desprendimiento del flúor sobre electrodos de carbono a partir del electrolito fundido fluoruro de potasio- fluoruro de hidrógeno, en la relación 1:1.

Con respecto a las reacciones de electrodo en sistemas con sales fundidas, mencionaremos que en el año 1958 se publicaron los resultados de un estudio acerca del desprendimiento del oxígeno en electrodos de carbón (3), con la idea de aclarar el mecanismo de esa reacción en el sistema electroquímico $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ Al_2O_3 utilizado como electrolito en las celdas electrolíticas

de obtención del aluminio. En el transcurso del año 1959, Piontelli (4) (5) publicó un trabajo sobre el desprendimiento de cloro en un sistema entre electrodos de carbón y cloruros metálicos y, aunque allí también se menciona una investigación sobre el desprendimiento del flúor, hasta la fecha la misma no ha sido dada a conocer.

El proceso anódico que conduce al desprendimiento del flúor es estudiado por medio de un método galvanostático que consiste en seguir, luego de interrumpida la corriente de electrólisis, la modificación del potencial del electrodo en el tiempo, medido con respecto a un electrodo de referencia. Este método se presenta como muy útil para las reacciones con desprendimiento de gases, como lo ha indicado Bockris (6). En base a los datos que él mismo facilita, es posible conocer la curva de polarización del sistema electroquímico estudiado (2) y deducir las características cinéticas del proceso.

Esta técnica de medida se ha aplicado recientemente con éxito en el estudio de las reacciones de formación anódica de hidróxido de cadmio (7).

Se han hallado las curvas de decrecimiento del potencial introduciendo las siguientes variables: calidad y dimensiones de los electrodos; temperatura; densidad de corriente; adición de otra sal en distintas concentraciones; tiempo de electrólisis y presencia de agua. Se han hallado los parámetros electroquímicos fundamentales vinculados a la reacción de desprendimiento electro-lítico del flúor y se ha establecido la existencia de un fenómeno de adsorción iónica sobre el ánodo de carbón, el cual es probablemente, responsable de los valores del potencial y de las modificaciones de los diferentes tipos de polarización. En base a estos últimos, que quedan bien definidos, es posible realizar un esquema límite para el ánodo, con el cual se explican los hechos observados experimentalmente. Las magnitudes vinculadas a la doble capa eléctrica, aparecen también bien definidas.

Finalmente, indicaremos que la razón de la elección de esta reacción ha sido la posibilidad de hallar una reacción anódica con una elevada polarización de activación, ya que en las reac-

ciones anódicas con sales fundidas se prevee ese tipo de polarización (8) (9); en cambio para las reacciones catódicas, si aquélla existe debería ser muy pequeña (10) (11) (12).

Además, la experiencia reunida en el Instituto de Investigaciones con respecto a la producción electrolítica y manipulación del flúor gaseoso ha sido sumamente útil y ha ayudado la realización del presente trabajo.

CAPITULO I

PARTE EXPERIMENTAL

1.0 LA FORMACION ELECTROQUIMICA DEL FLUOR

a. Elección del sistema de electrólisis

El flúor es obtenido por vía electroquímica a partir de sistemas que contienen fluoruro de potasio disueltos en diversas proporciones en fluoruro de hidrógeno.

El sistema fluoruro de potasio-fluoruro de hidrógeno presenta tres zonas de concentración favorables para ser empleadas en la electrólisis, como lo determinara Cady (13) (14) basándose en el estudio de los puntos de fusión y en la medida de las tensiones de vapor de soluciones de fluoruro de potasio en fluoruro de hidrógeno en donde la fracción molar del fluoruro de hidrógeno no fué mayor de 0,46. Cada una de dichas zonas distingue a pocas de composición más o menos definidas que se emplean como electrolitos a temperaturas convenientes, y, cuyos puntos de fusión sirven para identificar a los tipos de celdas electrolíticas que los usan. De este modo se conocen en la actualidad tres tipos de ellas:

1) Celdas electrolíticas de baja temperatura, que trabajan a menos de 70°C y usan como electrolito una solución de fluoruro de potasio en exceso de fluoruro de hidrógeno anhidro. Este tipo de celda, que fuera ensayado por primera vez por Moissan (15), debe soportar la acción corrosiva muy intensa debida al excesivo contenido de fluoruro de hidrógeno en presencia de flúor. En este tipo de celda, se emplean ánodos de níquel que aunque también son atacados por el flúor, no lo son con tanta intensidad como los de platino o de carbono, que se desintegran rápidamente.

2) Celdas electrolíticas de temperatura intermedia (entre 70° y 110°C). Usan ánodos de níquel o de carbón y también requieren fluoruro de hidrógeno anhidro, pues la composición del electrolito varía entre KF-2HF y KF-3HF. Con ánodos de níquel exis-

te la ventaja de prevenir ciertas dificultades de polarización aparentemente motivadas por vestigios de agua. Son adecuadas para emplearlas en la producción continua del flúor y en escala industrial. Cady (13) (14), fué uno de los primeros en ensayar este tipo de celda.

3) Celdas de alta temperatura (entre 240° a 300°C). Son las más adecuadas para el trabajo de laboratorio. El electrolito es en este caso KF-HF o sea bifluoruro de potasio. El flúor que se genera en este tipo de celda contiene como impurezas algunos fluoruros de carbono, producidos por el ataque químico inevitable del halógeno al grafito. Entre los primeros en usar este tipo de celda figuran Argo, Mathers, Humiston y Anderson (16) (17) y Simmons (18) (19) (20), este último introduciendo un diseño especial de celda abierta. Más tarde la adoptaron Fowler, Burford, Anderson, Hamilton y Weber (21) (22) con el objeto de producir flúor en escala industrial para ser utilizado en la obtención de fluoruros de carbono. Estos últimos autores destacan la flexibilidad, el bajo costo y la seguridad en el trabajo que permiten las celdas electrolíticas de alta temperatura. El electrolito por su naturaleza permite operar en un rango relativamente amplio de temperatura sin ocasionar dificultades en el proceso. En condiciones normales funde a 239°C y se encuentra en equilibrio con una atmósfera que contiene fluoruro de hidrógeno a presión menor de 50 mm de Hg. Sin embargo la celda continúa aún en funcionamiento cuando el fluoruro de hidrógeno ha sido separado por la electrólisis o por evaporación y la temperatura se eleva entonces hasta 320°-340°C. Este electrolito fundido posee como ventaja adicional desde el punto de vista de la seguridad, la de congelar rápidamente si escapa de la celda. Una vez solidificado se puede manipular con un mínimo de peligro. Además es posible el uso de ánodos de grafito, los que funcionan en este caso mejor que los de níquel vistos antes para las celdas de baja y mediana temperatura. Aquí, sobre los ánodos de níquel se produce la acumulación de un barro de fluoruro que es consecuencia del consumo del electrodo de níquel.

En el Instituto de Investigaciones existe una buena expe-

riencia acumulada con respecto al trabajo con este tipo de celda, el cual ha sido utilizado para la preparación del flúor. Especialmente el trabajo de Aymonino (23) y en menor cantidad el de Basualdo (24) reúnen gran parte de esa experiencia.

El trabajo emprendido aquí está basado en una celda de este tipo, la cual se ha adaptado convenientemente a las mediciones que interesan, tal cual se describe a continuación.

1.1 DESCRIPCION DE LA CELDA ELECTROLITICA

La celda electrolítica diseñada para el presente trabajo se ha esquematizado en la figura 1. Consta de una cuba cilíndrica, los electrodos, el diafragma y los tubos para la conducción de los gases que se desprenden. El diafragma, los tubos conductores y el ánodo constituyen una sola pieza y se unen al resto desde la parte superior constituyendo el cabezal de la celda. Todas las partes han sido construídas en chapa de cobre de 1,5 mm de espesor. Si bien el metal más recomendable para las celdas de alta temperatura es el metal monel, sin embargo, aquél, le sigue en orden de preferencia. Además en este caso, dado que las experiencias no requieren una electrólisis continua, el efecto de la corrosión sobre cobre es mínimo.

a. La cuba y el cátodo.

El recipiente destinado a contener el electrolito actúa a la vez como cátodo de la celda. Tiene forma cilíndrica, con lo cual se facilita el efecto de agitación por convección natural y además resulta más fácil de construir y más seguro a los efectos de pérdidas. Está hecho con chapa de cobre de 1.5 mm de espesor. Sus dimensiones son: 12 cm de diámetro y 14 cm de altura. Con una altura útil para el electrolito de 10 cm, su capacidad máxima resulta entonces de aproximadamente 1100 cm³. El metal fué unido mediante plegado y prensado y sellado externamente con una soldadura de plata metálica. El contacto eléctrico de la misma se realizó mediante una varilla de cobre, soldada a la cuba, con un terminal en el extremo superior y protegida por un tubo de vidrio.

b. Los ánodos.

Pinkston (25) señala cuáles son las características ideales de un ánodo para los procesos de electrólisis con sales fundidas. En las celdas de baja y mediana temperatura se usan ánodos metálicos porque el fluoruro de hidrógeno anhidro que contienen sus electrolitos destruyen los electrodos de carbón. En las celdas

ESQUEMA DE LA CELDA EMPLEADA PARA ESTUDIAR LA POLARIZACION EN EL DESPRENDIMIENTO DE FLUOR

Escala 1:2

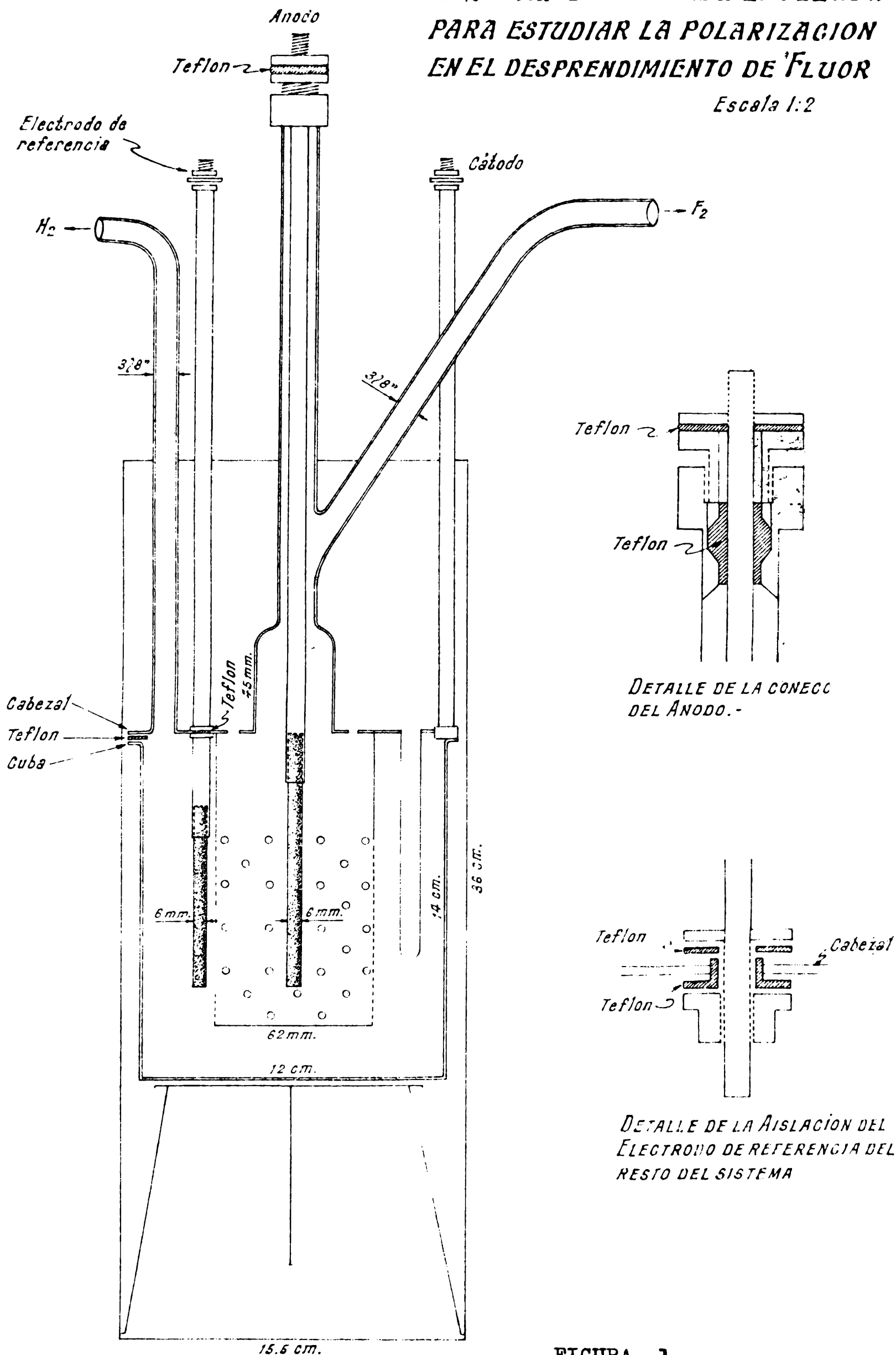


FIGURA 1

de alta temperatura, en cambio, pueden usarse el carbón y el grafito ya que el electrolito no posee fluoruro de hidrógeno anhidro. Además son poco atacados por el flúor a temperaturas inferiores a 325°C.

En este caso tratado interesó especialmente la pureza de los electrodos. Por eso se han empleado en los ensayos ánodos de grafito y de carbón espectroscópicamente puros. En carbón empleado era de la casa Johnson Matthey Co. Limited de Inglaterra y el grafito era de la Union Carbide International Company U.S.A. Afortunadamente no se ha tenido dificultades con ninguno de ellos. Las barras tenían un diámetro de 0,6 cm. El contacto eléctrico del ánodo de carbón o de grafito se realizaba con una barra de cobre que le servía a la vez de sostén. Esta barra pendía de una unión en forma de cuello que permitía aislar al ánodo del diafragma por medio de una empaquetadura de Teflon. Esta empaquetadura se ha colocado alejada de la tapa de la celda para evitar que el flúor corriente pueda producir algún ataque sobre este material y alterar el contacto eléctrico. La unión del cobre con el grafito se ha hecho simplemente rebajando el grafito para que calce forzado en la caperuza que está soldada con plata a la barra de cobre. Este tipo de unión es semejante a la que introdujeron Fowler y col. (21) (22), Pinkston (25) y Long y col. (26).

La longitud de los ánodos ha sido modificada de manera de poder trabajar así con distintas superficies de los mismos y por lo tanto con variadas densidades de corriente. De esta manera se han empleado electrodos con superficies geométricas comprendidas entre 1,79 y 8,01 cm² y con densidades de corriente entre 0,010 y 1,100 Amp/cm².

c. El diafragma

El diafragma es una barrera que se coloca entre el ánodo y cátodo y que sirve para dividir el compartimento gaseoso anódico del catódico, impidiendo así que los gases que se desprenden puedan mezclarse con la consiguiente reacción explosiva.

En las celdas de este tipo en las que el recipiente que contiene el electrolito actúa a la vez como cátodo, el diafragma rodea todo el ánodo para desviar así el hidrógeno que se produce

en el fondo de la celda. Por debajo de la superficie del electrolito, el diafragma está perforado para evitar un intenso efecto corrosivo, ya que en una lámina metálica continua interpuesta entre ánodo y cátodo se crean en ambas caras por inducción, cargas eléctricas de signos contrarios a la de los electrodos que los enfrentan. De manera que la corrosión del diafragma ocurre con mayor intensidad en las porciones continuas que en las discontinuas. Pinkston (25) ha observado que aún con porosidad muy elevada, la mezcla de gases anódicos y catódicos es así prevenida.

En la celda sólo se observaba corrosión con formación de polvo de cobre cuando la electrólisis se ha prolongado durante un tiempo muy grande a densidades de corriente elevadas, lo cual ha sido excepcional. Por lo general, las experiencias fueron lo suficientemente cortas de manera tal que no han dado lugar a la corrosión del diafragma. Las electrólisis más prolongadas han sido las correspondientes a la purificación inicial del sistema.

d. La aislación cátodo-diafragma

La aislación entre el cátodo y el diafragma se ha realizado mediante una plancha de Teflon de 0,5 mm de espesor tal como se indica en la figura 1.

e. Los tubos de salida para los gases.

Estos son también de cobre y comprenden un caño para la salida del flúor que se conecta con uno más largo, para llevar el gas a la atmósfera exterior del laboratorio. El caño de salida del hidrógeno comunica directamente con la atmósfera del laboratorio.

f. El electrodo empleado como referencia.

El mecanismo de un proceso de electrodo puede ser deducido con certeza, solamente a partir de medidas cuantitativas de polarización del electrodo en cuestión. Esto se puede hacer por simple incorporación, dentro del sistema electrolítico, de un tercer electrodo, no polarizable, de potencial constante, llamado electrodo de referencia, cuyo valor se conoce en relación al de otros sistemas. El mismo, ubicado en forma adecuada en la celda electrolítica, sirve para medir la fuerza electromotriz creada entre el ánodo

y el electrodo de referencia y entre el cátodo y el electrodo de referencia. Se ha buscado entonces, en primer lugar, un electrodo que en este sistema pudiese cumplir, a juzgar por la reproducibilidad, con las condiciones de electrodo de referencia.

El uso de electrodos de la forma M/MCl_x (fundido), donde M indica un metal en contacto con su cloruro fundido unidos al fundido electrolítico a través de una unión líquida, tiene el inconveniente de la dilución del MCl_x , que puede producirse por el electrolito fundido y la contaminación del fundido por MCl_x , con lo cual el potencial de la unión líquida resulta desconocida y variable (27) (28) (29). En sistemas a bajas temperaturas conteniendo, por ejemplo, iones cloruro, se ha usado con éxito directamente un electrodo de $Ag/AgCl(s)/Cl^-(f)$, pero existe siempre la probabilidad de contaminación por iones plata (30).

Vierdieck, Yntema y Wehrmann (31) (32) (33) han empleado como electrodo de referencia uno constituido por $Al/AlCl_3-NaCl-KCl$, separado del baño propiamente dicho por un tapón de asbesto.

Un electrodo de referencia conveniente ha sido propuesto por Senderoff y Brenner (34) $Ag/AgCl$ (fundido) // tapón de asbesto/, en donde el cloruro de plata está contenido en un tubo de vidrio adecuado. Es simple de hacer y usar pero también introduce un potencial variable de la unión líquida y además cloruro de plata dentro del sistema en estudio.

El principal inconveniente asociado con la unión líquida fué eliminado por Flengas y Rideal (35), quienes usan el electrodo de referencia:

$Ag/AgNO_3$ sol. dil. en $NaNO_3-KNO_3$ eutéctico // tapón de asbesto // $NaNO_3-KNO_3$ (solvente) eutéctico, en un sistema de nitrato fundido, a baja temperatura. El tapón consiste en un arrollamiento de asbesto empujado dentro de un tubo de vidrio que separa los dos fundidos casi idénticos y no es asiento de un significativo potencial de unión, aunque la difusión de nitrato de plata dentro del sistema principal es aún probable.

El hecho de que el vidrio a temperaturas elevadas sea conductor electrolítico (36) (37) ha sido utilizado por Delimarskii(38) (39) y por Hauffe y Vierck (40) quienes han ensayado con

éxito una hemi-celda de referencia del tipo:

Na (amalgamado con Hg, Sn y otros metales) / membrana de vidrio de Na / Na⁺ contenido en el fundido. Este tipo de electrodo ha sido restringido para los electrolitos fundidos y vidrios que contienen el ión sodio.

Basándose en los trabajos anteriores, Bockris, Hills, Inman y Young (41) han usado un electrodo de Ag/- 1% soluc. de AgCl en eutéctico//diafragma de vidrio//eutéctico.

Lamentablemente en nuestra celda no se ha podido adoptar ninguno de estos electrodos de referencia, puesto que lo impide la naturaleza misma del electrolito fundido empleado.

También Coriou, Dirian y Huré (42) han ideado un electrodo de referencia para fluoruros fundidos exentos de fluoruro de hidrógeno, basado en Ag/AgCl (fundido) al que incorporan un puente de NaCl fundido, análogo al puente de KCl usado en soluciones acuosas. Pero este electrodo puede ser usado por encima de 445°C y queda entonces descartado por su elevada temperatura de trabajo.

En algunos casos cuando se quiere determinar la polarización de un sistema de electrodo que puede comportarse como reversible, es posible emplear como electrodo de referencia, uno del mismo material que el electrodo en estudio, pero que no conduce la corriente, colocado directamente en el electrolito fundido (Piontelli (27) (28) (43) (44) (45) (46) (47)).

En base a estos hechos hemos ensayado como electrodo de referencia uno constituido por una barra de grafito, similar a la del ánodo en estudio, sumergida en la misma sal fundida pero, en la zona de la reacción catódica. De acuerdo a los equilibrios iónicos conocidos para el electrolito que forma parte de la celda, este electrodo de referencia se debería comportar como un electrodo de hidrógeno, de tal manera que al corte de la corriente de electrólisis resulte la siguiente pila galvánica formada entre el ánodo y el electrodo de referencia:



como consecuencia de las reacciones totales que ocurren en cada electrodo de la celda electrolítica:



Las presiones de los gases y las concentraciones iónicas correspondientes son las que corresponden al equilibrio del sistema.

Al interrumpir la electrólisis, los valores que le corresponden al electrodo de referencia no se modifican en el corto tiempo que dura la medida, puesto que sobre él no ocurren reacciones electroquímicas producidas por la electrólisis.

Después de largos ensayos, se han logrado resultados positivos, cuando se comparan los resultados con él obtenidos, con los del mismo cátodo de cobre de la celda. Este último, en razón de su tamaño suficientemente grande con relación al ánodo, actúa como un electrodo de tipo rápido, no polarizable, frente al ánodo de carbono.

Un electrodo rápido se caracteriza porque la reacción electroquímica ocurre con un desplazamiento muy pequeño del potencial de su valor de equilibrio. La sobretensión es, entonces, muy pequeña y los procesos de electrodo ocurren, sobre ese electrodo, en condiciones muy próximas a la reversibilidad. La curva de polarización correspondiente es entonces, en el caso límite, una recta paralela al eje de las densidades de corriente. Por lo tanto, si uno de los dos electrodos de la celda electrolítica forma un sistema rápido, el potencial del otro electrodo que se está estudiando estará dado por la fuerza electromotriz medida entre él y el electrodo rápido, del cual se resta el valor del potencial de este último.

En la práctica, un electrodo rápido puede ser realizado con buena aproximación mediante un sistema redox rápido y un electrodo de referencia, esto es, electrodos cuyo potencial permanece prácticamente constante para cualquier densidad de corriente anódica o catódica que los atraviesa.

El cátodo de la celda electrolítica del presente trabajo, cumple con las condiciones de electrodo rápido, y ello se mani-

fiesta claramente en su reproducibilidad, aunque este electrodo presenta como dificultad el conocimiento de la caída óhmica que se produce durante la electrólisis entre él y el ánodo, y la incertidumbre debida a la pequeña, pero inevitable, disolución de cobre. Por ello el electrodo de referencia constituido por la barra de grafito ha sido más satisfactorio y las curvas de modificación del potencial en función del tiempo determinadas para estos dos electrodos a diferentes densidades de corriente, no muestran hechos que evidencien efectos de polarización y dan valores constantes. Si ellos existen, en el orden de algunos milivoltios, no interfieren tampoco con las magnitudes determinadas para el ánodo de la celda electrolítica.

Al respecto es interesante mencionar que Sathyanarayana y Udupa (48) al estudiar recientemente la reacción de oxidación anódica de la glucosa, han comprobado la reversibilidad del electrodo de grafito como electrodo de hidrógeno en medios acuosos. Al actuar como tal, lo emplean con buen resultado como indicador del equilibrio redox. En los diferentes medios acuosos empleados por estos autores, no han hallado diferencias apreciables entre los potenciales determinados con el electrodo de hidrógeno formado con grafito y con platino.

g. El electrolito

El electrolito utilizado en la celda es KF-HF (bifluoruro de potasio) con una fracción molar de fluoruro de hidrógeno, determinada analíticamente, igual a 0,500.

La pérdida de fluoruro de hidrógeno que ocurre durante la electrólisis hace descender el punto de fusión del electrolito hasta 229°C , temperatura que corresponde al eutéctico con una fracción molar en fluoruro de hidrógeno de 0,486. Disminuyendo aún más el contenido de HF el punto de fusión aumenta nuevamente.

La temperatura límite de trabajo con el bifluoruro de potasio se puede fijar en los 300°C aproximadamente que es la que corresponde a la de fusión de una solución cuya fracción molar de fluoruro de hidrógeno es aproximadamente igual a 0,476.

El bifluoruro de potasio no requiere fluoruro de hidrógeno para su preparación y no absorbe humedad del ambiente, a diferencia de los otros electrolitos también usados en la formación electroquímica del flúor.

h. Purificación del electrolito

El electrolito debe ser puro ya que pequeñas cantidades de sales extrañas, tales como cloruros, pueden causar polarización en el ánodo (19) (20). Los ensayos cualitativos para la identificación de cloruros dieron resultados negativos. Además el electrolito debe ser anhidro (49).

El electrolito era bifluoruro de potasio preparado por "La Fluorhídrica S.A." que se presenta en cristales chicos, blancos. Para asegurarse de su pureza, la sal fué cristalizada antes de ser usada, dos veces, deshechándose en cada caso las aguas madres. Para ello se disuelve el electrolito en suficiente cantidad de agua bidestilada, en recipiente de cobre y se concentra la solución. La solubilidad del bifluoruro de potasio por 100 gr de solución saturada (49) es a 20°C : 28,15 gr y a 100°C : 64,05 gr. Por enfriamiento se separan los cristales del KF-HF. Estos cristales se secan primeramente al aire renoviéndolos periódicamente y por último se los coloca en estufa al calor suave al comienzo y luego un poco más intenso hasta eliminar al máximo su contenido de agua. La sustancia así obtenida no es higroscópica y se la guarda con seguridad en bolsas de polietileno.

i. Análisis del electrolito

La sal se ha analizado después de su recristalización para conocer su composición inicial y luego de cada experiencia para saber qué cantidad de fluoruro de hidrógeno se había perdido del sistema. Para ello se pesó, en cada caso, aproximadamente 0,2 gr de bifluoruro de potasio previamente desecados en estufa a 60°C, para ser disueltos en 100 cc de hidróxido de sodio 0,1 N y valorar el exceso de hidróxido de sodio con ácido sulfúrico de título conocido, en presencia de fenolftaleína como indicador.

Por diferencia se halla la cantidad de hidróxido de sodio combinado con el fluoruro de hidrógeno y, por ende, el fluoruro de hidrógeno que contiene la muestra.

La concentración teórica del fluoruro de hidrógeno para el electrolito KF-HF correspondiente a una fracción molar 0,500 es de 25,6 gr%. La composición del electrolito empleado en las distintas experiencias ha oscilado entre las fracciones molares 0,500 a 0,477. Este último valor corresponde a una pérdida del 9% aproximadamente de fluoruro de hidrógeno en el electrolito y antes de que se alcanzara este valor, se lo reemplazó totalmente por electrolito nuevo.

j. Preparación del fluoruro de litio

Se han realizado además experiencias agregando fluoruro de litio al cual un grupo de investigadores de la Harshaw Chemical Co. de U.S.A. (25) (50) (51) le han encontrado buenas propiedades en el sentido de mantener una electrólisis más regular.

El fluoruro de litio se ha preparado a partir del carbonato de litio "Riedel-de Haën" pro-análisis en forma de polvo fino, y de fluoruro de hidrógeno "Riedel-de Haën" pro-análisis en soluciones al 35-40%. La operación se realiza en un recipiente de cobre, en donde el carbonato de litio en suspensión acuosa y a temperatura entre 80° y 100°C, es adicionado de la solución de fluoruro de hidrógeno, agitando constantemente con una varilla del mismo metal. Eliminando el agua por evaporación y llevando a sequedad, se obtiene el fluoruro de litio en forma de polvo blanco.

k. El sistema de calentamiento y regulación de temperatura.

La celda de electrólisis fué calentada mediante un horno construido especialmente, el cual, una vez alcanzada la temperatura fijada para la experiencia, actuaba también como termostato. El esquema del circuito de calentamiento está representado en la figura 2. Está integrado por las resistencias del termostato, el circuito de regulación automático de temperatura y el termorregulador de mercurio.

Termostato

El requerimiento de una temperatura constante durante las experiencias trajo la necesidad del diseño de un termostato que se construyó en base a la experiencia recogida en el Instituto acerca de este tipo de aparatos (52) (53) y cuya temperatura se reguló satisfactoriamente mediante un termorregulador de mercurio.

El termostato está esquematizado en la figura 3, y consta de un cilindro hueco de aluminio de 39 cm de longitud, 21 de diámetro externo y 15,5 cm de diámetro interno. En el espesor de la pared del cilindro se ha hecho una perforación longitudinal de 16 mm de diámetro que abarca casi toda la longitud del cilindro y sirve para alojar al bulbo del termorregulador. Sobre este cilindro se han bobinado las resistencias de alambre de Nichrome: una de regulación de 0,55 mm de diámetro y 700 vatios arrollada sobre el cilindro de aluminio, del que se encuentra aislada por una doble capa de amianto y mica. Considerando un valor de la intensidad de corriente de 3 amperios, se calculó una resistencia total de aproximadamente 75 ohmios, la cual funciona controlada por el termorregulador de mercurio. El contacto móvil de este último acciona un relai electrónico, que comanda a la resistencia de regulación. Esta resistencia constituye el primer arrollamiento y, aislada por una capa de mica, luego una plancha de amianto y otra de mica, se colocó la resistencia de mantenimiento fabricada con alambre de 0,35 mm de diámetro y cuya resistencia total es de 500 ohmios. El cilindro con los arrollamientos fué colocado concéntricamente dentro de otro mayor diámetro, construido de hierro. El espacio anular entre ambos de aproximadamente 10 cm, se relleno con lana de vidrio que actúa como aislante térmico. El cilindro de aluminio fué colocado sobre un tubo de fibrocemento relleno también con aquel material, que le sirve de soporte y evita su contacto directo con el fondo de la caja de hierro. La figura 3 muestra todos estos detalles.

El sistema de calentamiento se alimentaba con 220 vol-

CIRCUITO DE CALENTAMIENTO

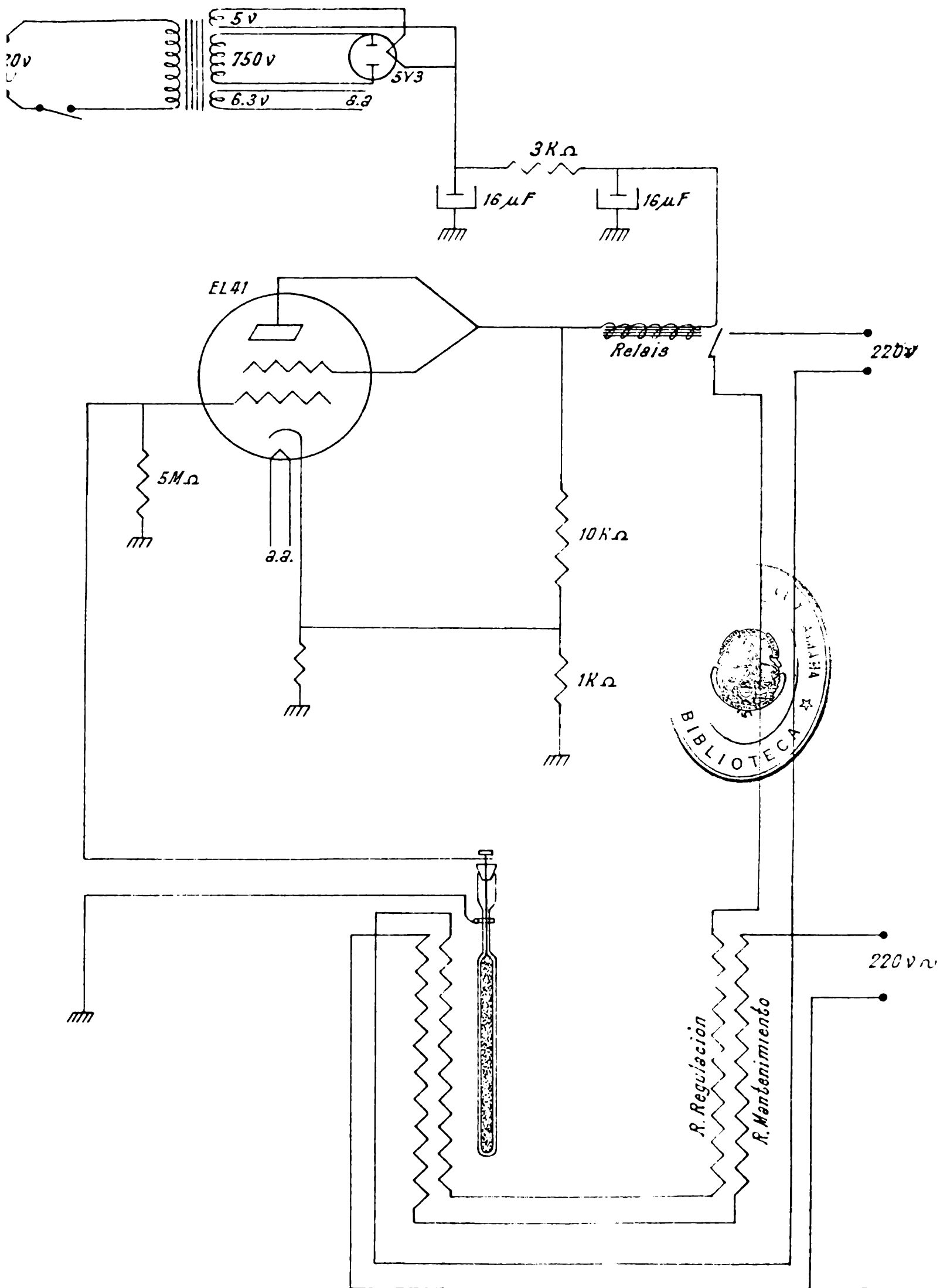


FIGURA 2

tios de corriente alterna y mediante resistencias exteriores conectadas en serie se regulaba la intensidad de corriente a su valor más conveniente.

El circuito de regulación automático de temperatura

El circuito de regulación automático de temperatura está esquematizado en la figura 2. Consta de dos válvulas electrónicas: un pentodo EL41 y una válvula rectificadora de onda completa 543; un transformador 220/5/750/6,3 volts; dos condensadores electrolíticos de 16 μ F; las resistencias indicadas en el esquema y el relais, que al accionar conecta y desconecta el circuito de calentamiento.

Se trata de un circuito que trabaja por polarización de grilla, por lo tanto, la corriente que circula por los contactos del termorregulador es muy pequeña y se evita el arco entre los contactos del mismo y la oxidación del mercurio. Esto hace posible mantener limpia la superficie del mercurio y, como consecuencia, conservar la sensibilidad.

Al llegar a la temperatura de trabajo, se cierran los contactos del termorregulador y se polariza la grilla, interrumpiendo así, el paso de corriente por la válvula; los contactos del relais se abren entonces y desconectan la resistencia de regulación.

Al bajar la temperatura se abren los contactos del termorregulador, permitiendo el paso de corriente por la válvula, que acciona al relais cerrando sus contactos y conectando la resistencia de regulación.

TERMOSTATO PARA LA CELDA ELECTROLITICA

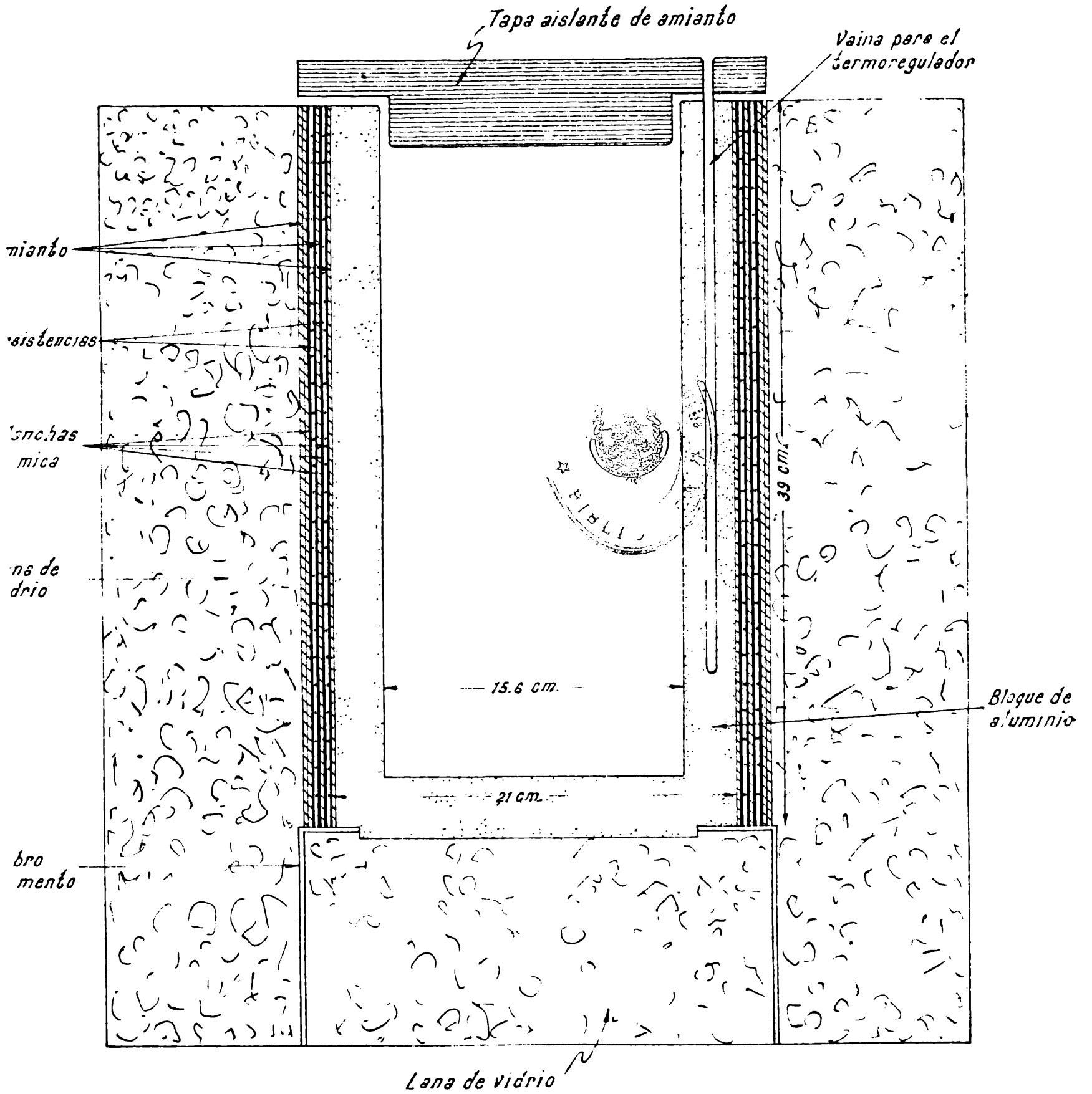


FIGURA 3

1.2 LOS CIRCUITOS ELECTRICOS UTILIZADOS EN LAS MEDIDAS DEL POTENCIAL.

a. Circuito para determinar directamente la curva de polarización E en función de i.

La curva de la variación del potencial en función de la densidad de corriente se obtuvo con un circuito simple, que estaba integrado por una fuente de corriente continua regulable y una conexión para determinar simultáneamente a una densidad de corriente, el potencial entre el ánodo y el cátodo, o entre el ánodo y el electrodo de referencia, o entre el cátodo y el electrodo de referencia, ya sea voltinétrica o potenciométrica. Algunas de las curvas obtenidas están representadas en las figuras 4 y 5.

De esas curvas de polarización se obtiene un valor de la tensión, E, total que debe aplicarse a los electrodos, para provocar la descomposición del electrolito KF-HF.

b. El trazado de las curvas f.e.m. - tiempo.

Este trabajo se ha basado principalmente en el estudio de los efectos de polarización anódicos, por lo tanto, se ha tratado de determinar las curvas de la variación de la fuerza electromotriz del ánodo en función del tiempo, inmediatamente después de interrumpida la electrólisis, a una densidad de corriente constante.

Estas experiencias se realizaron: a distintas densidades de corriente; a diferentes temperaturas; con adición de fluoruro de litio a varias concentraciones; con distintos electrodos: carbón espectroscópico, grafito espectroscópico, níquel y carbón Acheson y, finalmente con ánodos de superficies diferentes.

Las primeras experiencias, que fueron de orientación, se efectuaron con un circuito potenciométrico construido de tal manera que al interrumpir la electrólisis, se pudo medir directamente el potencial.

Ese mismo circuito fué mejorado luego, para obtener las curvas definitivas usando un osciloscopio como instrumento de me-

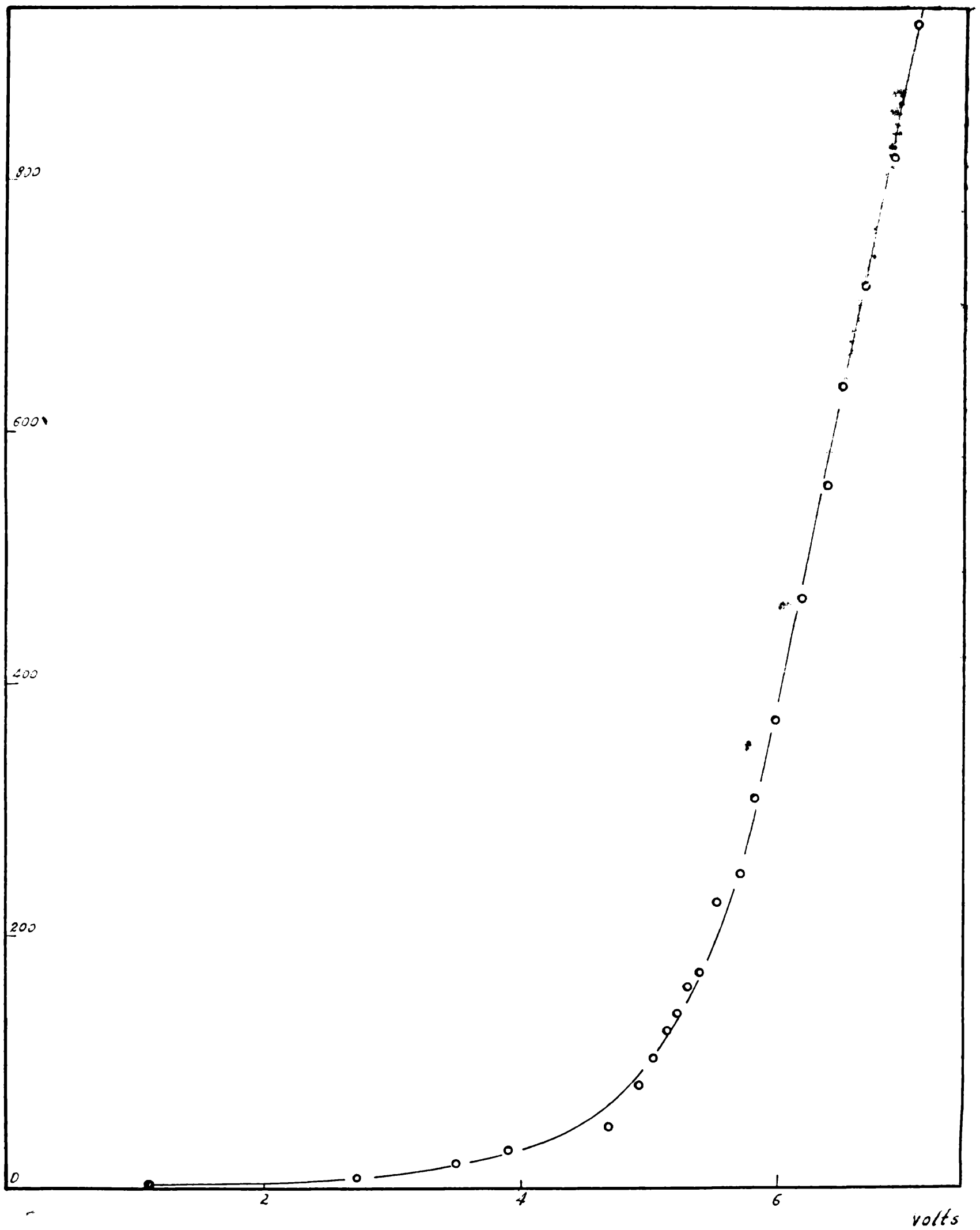


FIGURA 4: Curva de polarización entre ánodo y electrodo de referencia.

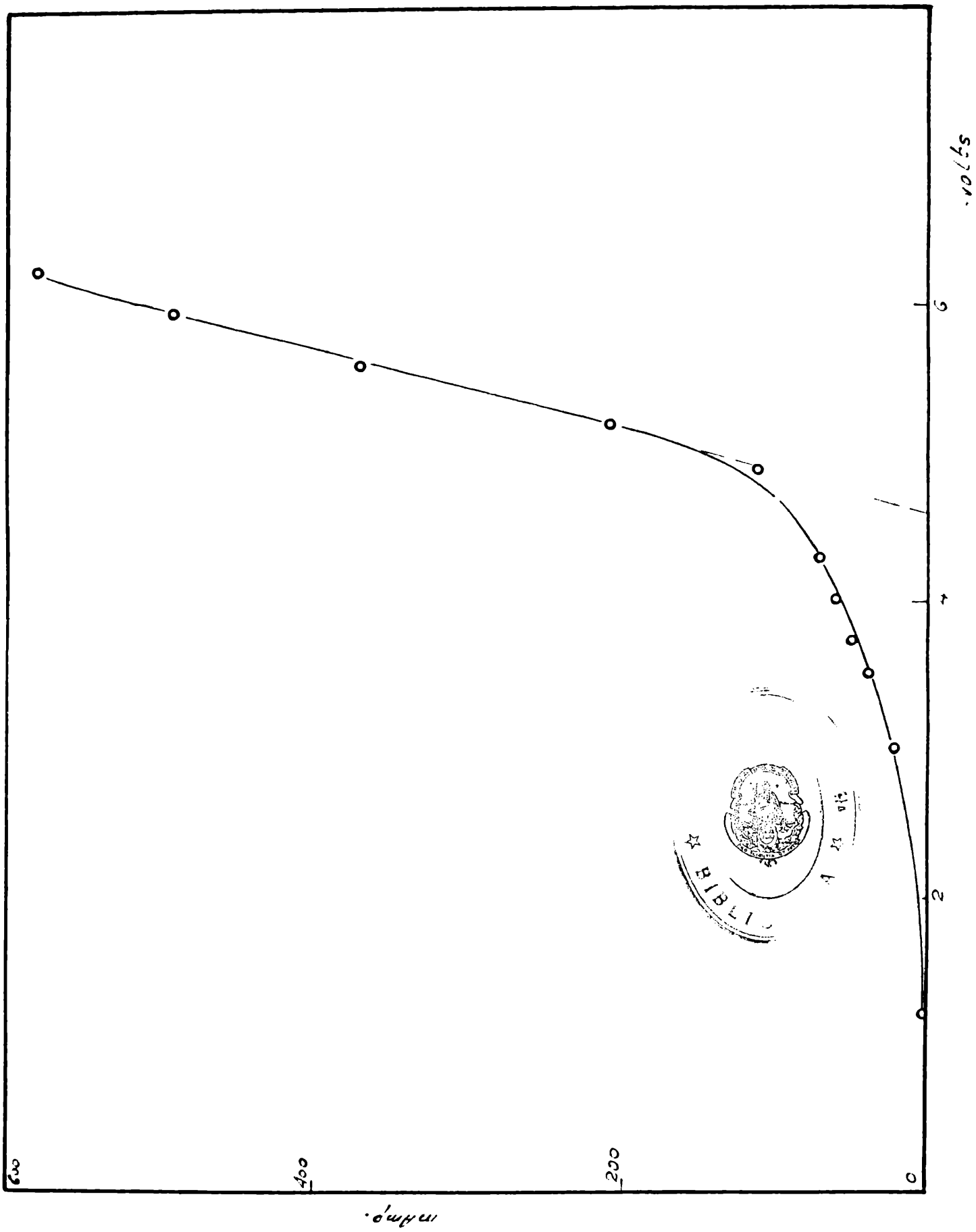


FIGURA 5: Curva de polarización entre ánodo y cátodo.

didá. Esto hizo posible estudiar la modificación del potencial ocurrida desde las primeras fracciones de milisegundos luego de interrumpida la electrólisis.

Finalmente, para el estudio de la variación del potencial en tiempos más largos y del potencial al tiempo infinito, se empleó un potenciómetro Sargent de registro automático.

Circuito potenciométrico

El circuito potenciométrico está esquematizado en figura 6. Consta de un relai tipo 416A alimentado por un transformador de 8 volts de salida. Los contactos del relai accionados por la llave L, están conectados de tal manera que mientras unos cortan la corriente de electrólisis, los otros conectan el sistema de medición de la fuerza electromotriz. FCC es la fuente de corriente continua, cuya tensión de salida está regulada a través del primario de un transformador que alimenta al rectificador y está conectada a la celda a través del amperímetro y del relai RL. El potenciómetro forma, juntamente con las pilas E, un circuito de compensación para mantener equilibrado al medidor de la fuerza electromotriz en la región del potencial a determinar.

Un circuito de este tipo había sido empleado en las primeras mediciones en la celda de flúor utilizada habitualmente en el Instituto de Investigaciones, en donde, por primera vez, se puso en evidencia la modificación del potencial de electrodo en función del tiempo. De todas maneras, la inercia de este método de medida, hace que los datos resultantes, sólo hayan servido de orientación.

La determinación de la curva potencial-tiempo con un osciloscopio.

El diagrama de este circuito está esquematizado en figura 7. Consta de un osciloscopio de rayos catódicos Philips tipo G/M/3156 con las siguientes características:

1) amplificador de dos etapas con amplificación uniforme en todas las frecuencias entre 0,1 y 10.000 ciclos por segundo y con una sensibilidad máxima de 1mv eficaz en c.a. por centímetro de la altura total de la imagen;

CIRCUITO POTENCIOMETRICO PARA LA MEDIDA DEL SOBREPOTENCIAL EN FUNCION DEL TIEMPO

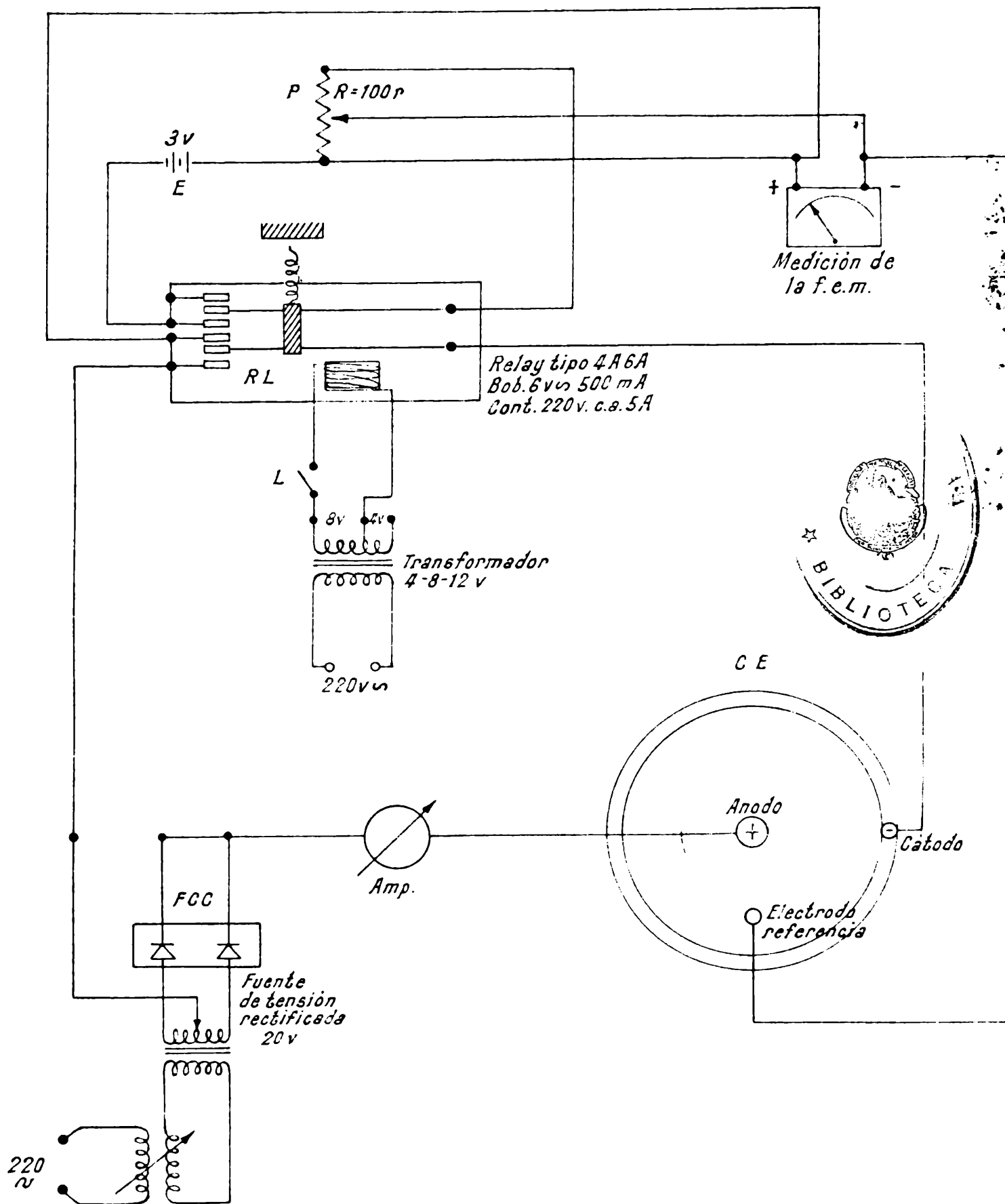


FIGURA 6

2) una unidad de base de tiempo variable para producir fenómenos en función del tiempo.

Como este osciloscopio en las condiciones normales no permite medir diferencias de potencial con polaridad fija fué necesario recurrir a un sistema electrónico que lo adaptara para tal fin. Para ello se ha acoplado un amplificador de corriente continua de 600 volts y de 0 a 5 megaciclos de frecuencia, con salida simétrica para que no haya deflexión en el tubo, el cual está unido a las placas de deflexión vertical del osciloscopio. Una parte de la tensión de salida del amplificador es compensada mediante otra fuente de c.c. de 400 volts. De esta manera la tensión de entrada a las placas verticales del osciloscopio es de unos 200 volts aproximadamente. Por lo tanto el amplificador de c.c. amplifica la señal que proviene de la celda y la hace medible en las condiciones del osciloscopio. El amplificador está alimentado por una fuente de tensión continua regulada.

El sistema electrónico está comandado por un relais que trabaja con 20 volts de corriente continua provenientes de un rectificador de selenio. Mediante un pulsador se acciona el relais, y éste conecta, por medio de una llave, al sincronismo del osciloscopio y a los electrodos de la celda entre los cuales se desea medir la variación de E con el tiempo. Simultáneamente el mismo relais corta el circuito de electrólisis. El relais utilizado tiene contactos de muy corto recorrido y su respuesta era lo suficientemente rápida como para no perturbar la medición.

En el circuito de electrólisis ha sido necesario utilizar acumuladores de plomo como fuentes de corriente continua, pues al utilizarse corrientes continuas rectificadas era inevitable la interferencia de la frecuencia de la línea de alimentación. Señales parásitas que disparaban el osciloscopio y perturbaban la medida provenían también del sistema de calentamiento del termostato, del circuito que alimentaba el relais y finalmente de las transmisiones de Radio Universidad. Todos estos inconvenientes pudieron ser obviados fácilmente incluso el último, realizando las determinaciones en horas del silencio de la emisora radial.

Impresión fotográfica.

Se han registrado con el osciloscopio una serie de curvas

CIRCUITO DE MEDIDA DEL SOBREPOTENCIAL EN FUNCION DEL TIEMPO
 (Experiencias con tiempos cortos)

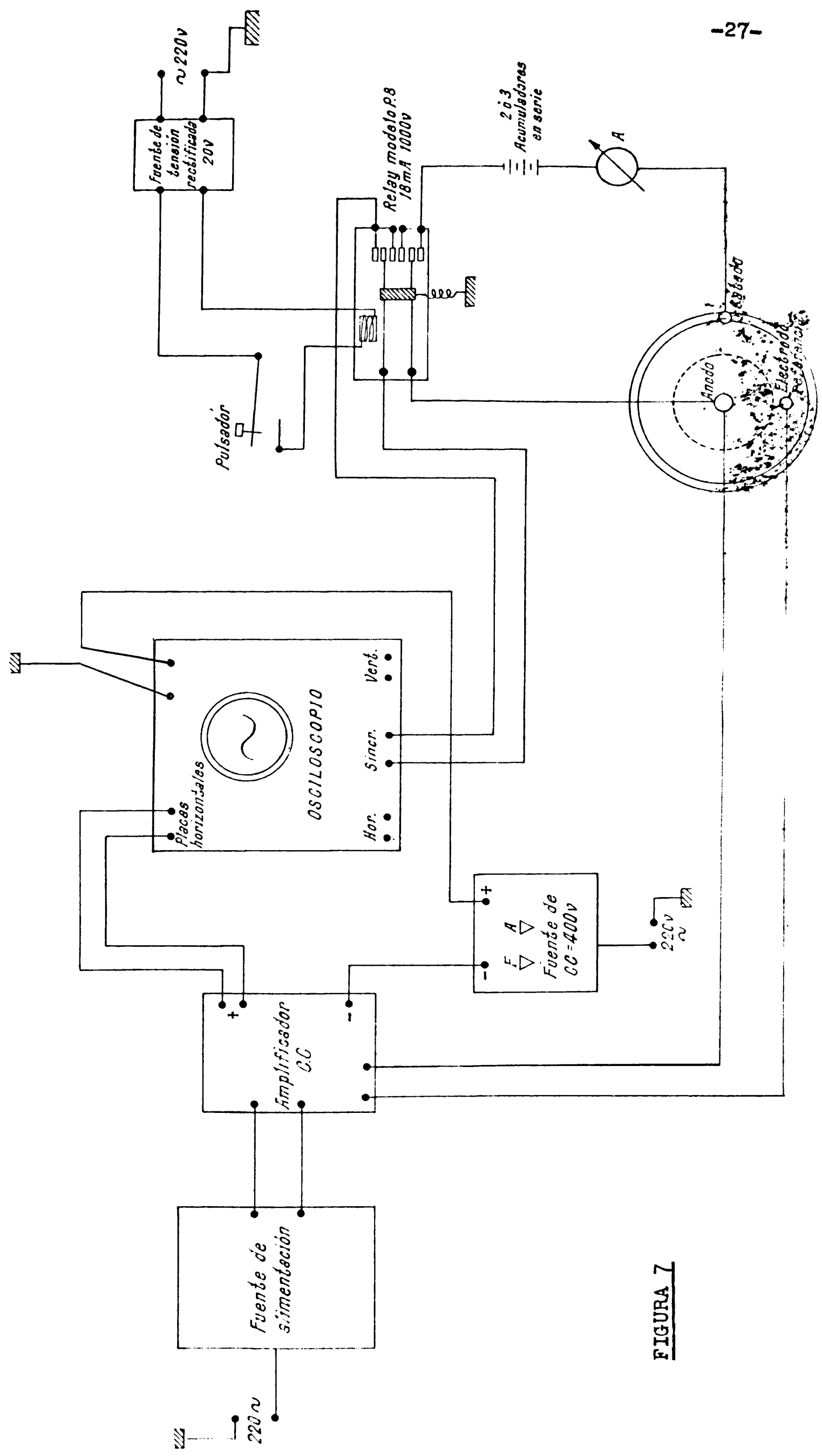


FIGURA 7

de tensiones de electrodos en función del tiempo en las diferentes condiciones de trabajo. Con un barrido máximo del punto luminoso en la pantalla en el tiempo del orden de 20 milisegundos se podía observar la parte más interesante del fenómeno.

Esos impulsos fueron registrados fotográficamente sobre películas Kodak Plus y Tri X, con cámaras fotográficas especialmente adaptadas a tal efecto. Su adaptación a la pantalla del osciloscopio se hizo por medio de un tubo de chapa de hierro de longitud regulable y de diámetro igual al de la pantalla, pintado interiormente de negro humo para evitar reflejos. Se usaron dos cámaras diferentes: Voigtlander Prominent f:1:1,5 con lentes de aproximación y, posteriormente, una construida especialmente para un osciloscopio Solartron.

Graduando la longitud del tubo de adaptación hasta obtener, en un vidrio depulido colocado en el plano de la película dentro de la cámara, una señal puntiforme y bien brillante, se conseguía una imagen nítida del trazo del osciloscopio. El brillo del punto luminoso se ajustaba con la escala del mismo osciloscopio. La intensidad óptima para ello, correspondía a 7 - 7,5 divisiones de la escala de brillo del instrumento.

Antes de accionar el relays del circuito electrónico, se abría el obturador de la cámara; el tiempo de barrido del punto luminoso era suficiente para impresionar la película nítidamente. También se registró fotográficamente la señal de la celda correspondiente al potencial cero (electrodos en corto circuito), y la señal proveniente de una tensión de referencia. De esta manera la escala vertical quedaba calibrada con un potencial bien definido, en voltios/cm.

La película se revelaba en la forma habitual y las curvas eran ampliadas al tamaño 9 x 12 cm que resultó el apropiado para el estudio de las mismas con comodidad.

Registro del tiempo.

La escala tiempo se calibró mediante señales de frecuencia conocida. La más conveniente provenía de un oscilador de audiofrecuencia Leeds and Northrup tipo 813 - A de mil ciclos por segundo. Conectando esta señal a la grilla del tubo del osciloscopio, el haz electrónico se ve intensificado o disminuido en su

intensidad por la polarización que dicha señal del oscilador produce en la grilla en uno u otro sentido respectivamente y, la base de tiempo resulta entonces con un punteado oscuro, que se corresponde con aquella frecuencia. Si ello se hacía con la curva de caída del potencial se veía a ésta cortada a intervalos que dependían de la frecuencia del oscilador. Este último utilizado como patrón de tiempo, se calibró previamente por comparación con la frecuencia de un cristal patrón de cuarzo de 1 kilociclo por segundo. La frecuencia del oscilador está asegurada en menos de uno por mil.

La tabla siguiente encierra los datos tomados como patrones en las medidas del eje del tiempo de los oscilogramas.

Eje Y (voltaje)		Atenuador	Frecuencia	Eje X (tiempo)	
Voltios	h(cm)			mseg.	x(mm)
1,551	20,5	12	35-200	10	23,0
1,551	20,5	12	75-400	2	10,0
1,551	20,5	12	150-900	1	10,2

La distancia entre dos divisiones del retículo de la pantalla de las fotografías de referencia era igual a 14,3 mm, lo que corresponde, para un tiempo de barrido del osciloscopio en la escala 75-400, a 2,86 milisegundos.

Potenciómetro registrador Sargent.

Su esquema está en la figura 8.

El registrador Sargent es un potenciómetro balanceado automáticamente con registros gráficos que determinan el potencial en función del tiempo. Es muy útil en sistemas de interés químico que poseen una capacidad de corriente baja y también para los que poseen una impedancia interna elevada, ya que su fundamento es el mismo que el del método de compensación de Poggendorff.

De acuerdo al principio potenciométrico de medida, cuando un potencial E_x desconocido es introducido dentro de un circuito eléctrico en oposición a un potencial E conocido, se produce un

CIRCUITO DE MEDIDAS PARA EL POTENCIAL A TIEMPO INFINITO

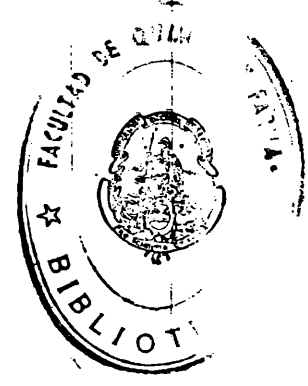
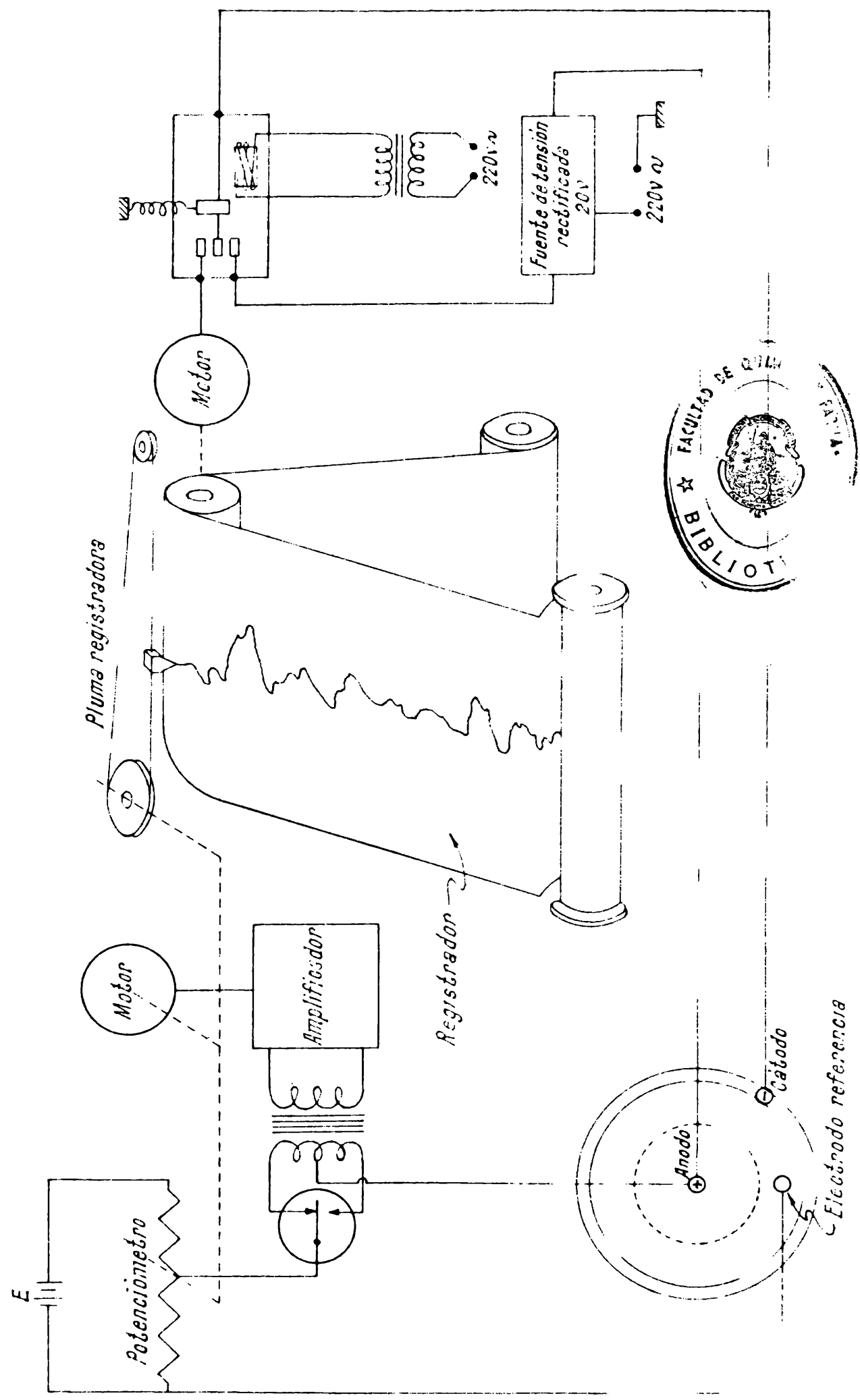


FIGURA 8

flujo de corriente entre los dos circuitos en una cantidad que depende de la diferencia de potencial y de la resistencia de los circuitos eléctricos. En el potenciómetro convencional el flujo de corriente es medido por medio de un galvanómetro sensible.

En el potenciómetro, registrador, aunque el circuito potenciométrico es similar, sin embargo en lugar del galvanómetro posee un convertidor llamado "chopper" el que convierte la corriente continua en corriente pulsante. La llave que se muestra en el diagrama, opera continua y electromagnéticamente a frecuencias constantes conectando alternadamente a los terminales opuestos del transformador. La corriente continua que circula por la llave es llevada alternativamente a través de las dos mitades del primario de un transformador invirtiendo en dirección con respecto al transformador y proveyendo el efecto neto de una corriente alternada de onda cuadrada. En el secundario del transformador aparece una corriente alternada que puede ser amplificada por un circuito electrónico convencional. La tensión amplificada es aplicada a un motor que acciona proporcionalmente con aquella, siempre que circule corriente por el circuito potenciométrico.

El instrumento ha sido utilizado en las regiones de hasta 25 voltios. Su error de medida es del 0,1 %.

Los trazados obtenidos son muy claros y nos han permitido conocer el potencial de caída en tiempos más largos y con un desplazamiento del papel de una pulgada por minuto, permitió determinar la fuerza electromotriz que resulta entre los electrodos a "tiempo infinito".

1.3 REGISTRO DE LA TEMPERATURA

La temperatura a la cual se efectuó cada experiencia fue tomada en el seno mismo del electrolito por medio de una termocupla cobre-constantan, que es especialmente útil para el intervalo entre 200 y 350°C. Su extremo caliente se introdujo en la vaina del cabezal ánodo-diafragma construido con tal propósito, mientras que el extremo frío se mantuvo en un termo con hielo preparado a partir de agua destilada. Se midió la diferencia de potencial entre ambos extremos con la ayuda de un potenciómetro Student de Leeds y Northrup.

Las termocuplas se prepararon en el laboratorio y sus alambres conductores fueron introducidos en aisladores de cerámica para evitar que haya contacto entre ellos por ataque del barniz de su aislación. Se calibraron en la forma convencional con agua destilada a ebullición (100°C), naftaleno a ebullición (217°C) y plomo en fusión (327,5°C).

Se determinó así su curva de calibración correspondiente.

1.4 DESCRIPCION DE LAS EXPERIENCIAS Y DATOS OBTENIDOS

a. Marcha de las experiencias.

La celda electrolítica era lavada perfectamente con solución diluida de ácido nítrico y agua destilada y luego secada en estufa antes de realizar cada serie de experiencias. Se introducía en ella 1,25 kg aproximadamente de electrolito y se acomodaba dentro del termostato, cuya temperatura había sido ajustada con anterioridad para fundir la sal. Se colocaba la arandela de aislación de Teflon y se cubría la celda con una tapa de cobre evitando así en gran parte, la pérdida de vapores de fluoruro de hidrógeno durante la fusión del electrolito. La fusión de la sal decoraba unas 5 horas aproximadamente y recién entonces se introducía el cabezal de la celda (ánodo-diafragma) el cual también había sido lavado, secado y finalmente calentado en una estufa hasta que su temperatura fuera lo suficientemente alta como para evitar la solidificación del electrolito durante su ubicación. Una vez centrados los electrodos, se terminaban las conexiones de los tubos de salida de los gases y de las instalaciones eléctricas de medidas. La termocupla se introducía dentro de la vaina que lleva el cabezal ánodo-diafragma, midiéndose así la temperatura de la sal fundida.

Alcanzado un estado de equilibrio en la temperatura, se realizaba una "pre electrólisis" que tenía como finalidad la de eliminar del sistema principalmente los restos de agua que inevitablemente acompañan inicialmente al electrolito. Este tratamiento se realizaba a intensidad de corriente relativamente baja ($I = 0.1 - 0.2$ amp), en forma intermitente y duraba entre unas 3 y 8 horas según se tratara de un electrolito empleado previamente o de uno nuevo.

Cuando se aseguraba, por el tipo de curva potencial-tiempo, que se desprendía flúor normalmente, lo cual se ponía de mani-

fiesto también por el fuerte olor del gas, se esperaba unos minutos y entonces se iniciaba la parte experimental correspondiente al registro de las curvas de variación del potencial de los electrodos en función del tiempo.

De esta manera se han obtenido ordenadamente las siguientes variaciones del potencial con el tiempo: del sistema ánodo-cátodo; del ánodo-electrodo de referencia; del cátodo-electrodo de referencia.

En los distintos casos se han empleado los métodos de medida señalados en el capítulo anterior.

A continuación se muestran algunos ejemplos de los tipos de curvas obtenidos en cada caso y en las tablas se señalan los valores del potencial (ΔE) determinados a partir de la altura h sobre el eje Y, leída en los oscilogramas en los diferentes tiempos (t). Se indican también el número de la experiencia (N°); la temperatura en $^{\circ}C$ (T); la densidad de corriente (i) en amp/cm^2 ; el potencial del sistema a "tiempo infinito" (E_{∞}), y la superficie (S) del electrodo empleado.

El valor de la pendiente $\frac{d \Delta E}{d \log t} = -b$ ha sido determinado gráficamente a partir de los datos de cada experiencia.

OSCILOGRAMA "POTENCIAL - TIEMPO" DEL SISTEMA ANODO - ELECTRODO DE REFERENCIA OBTENIDO EN EL INSTANTE DE INTERRUMPIDA LA ELECTROLISIS DE LA SAL FUNDIDA : BIFLUORURO DE POTASIO.

ANODO : GRAFITO ESPECTROSCOPICO

$i = 0,0223 \text{ A/cm}^2$

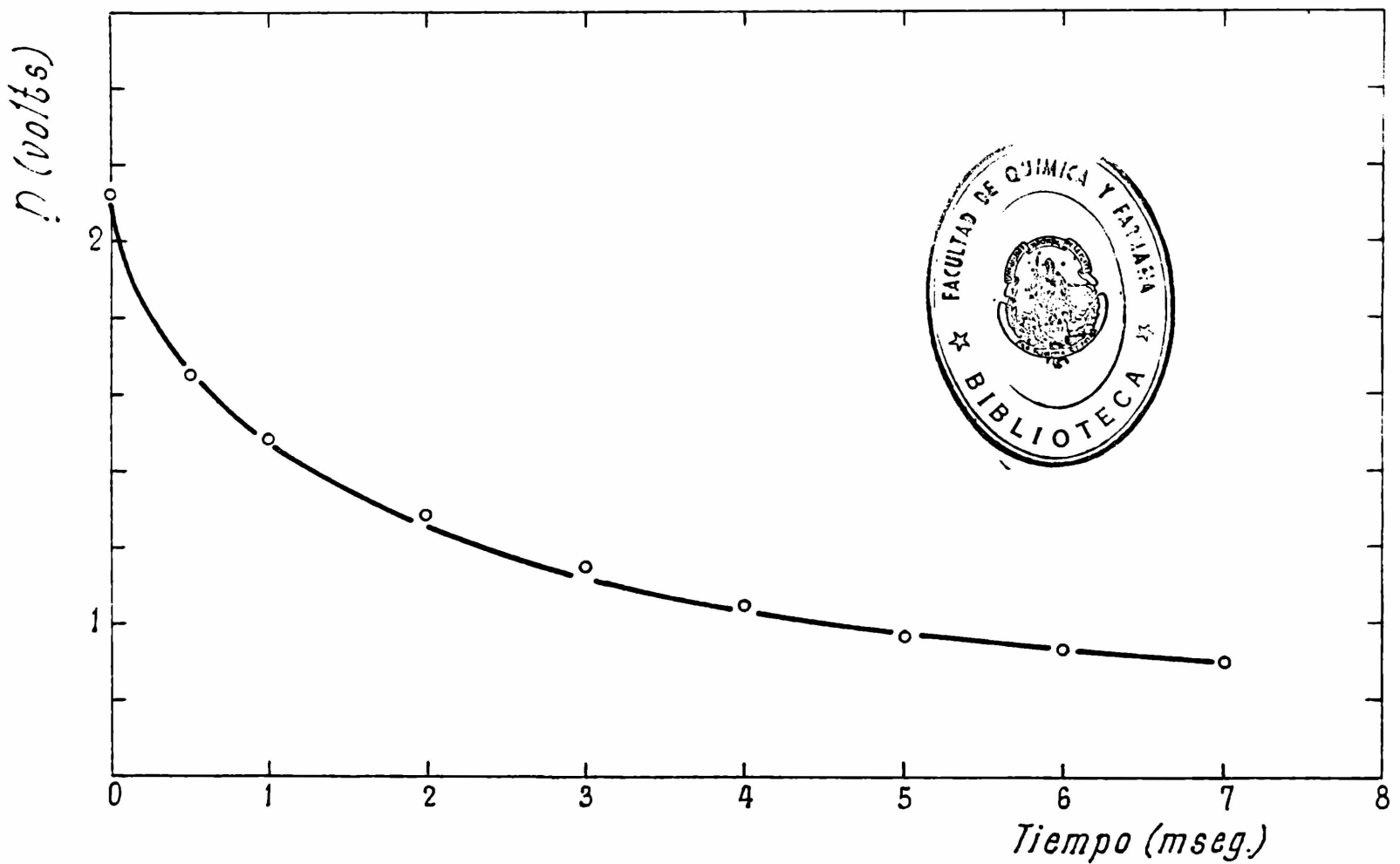
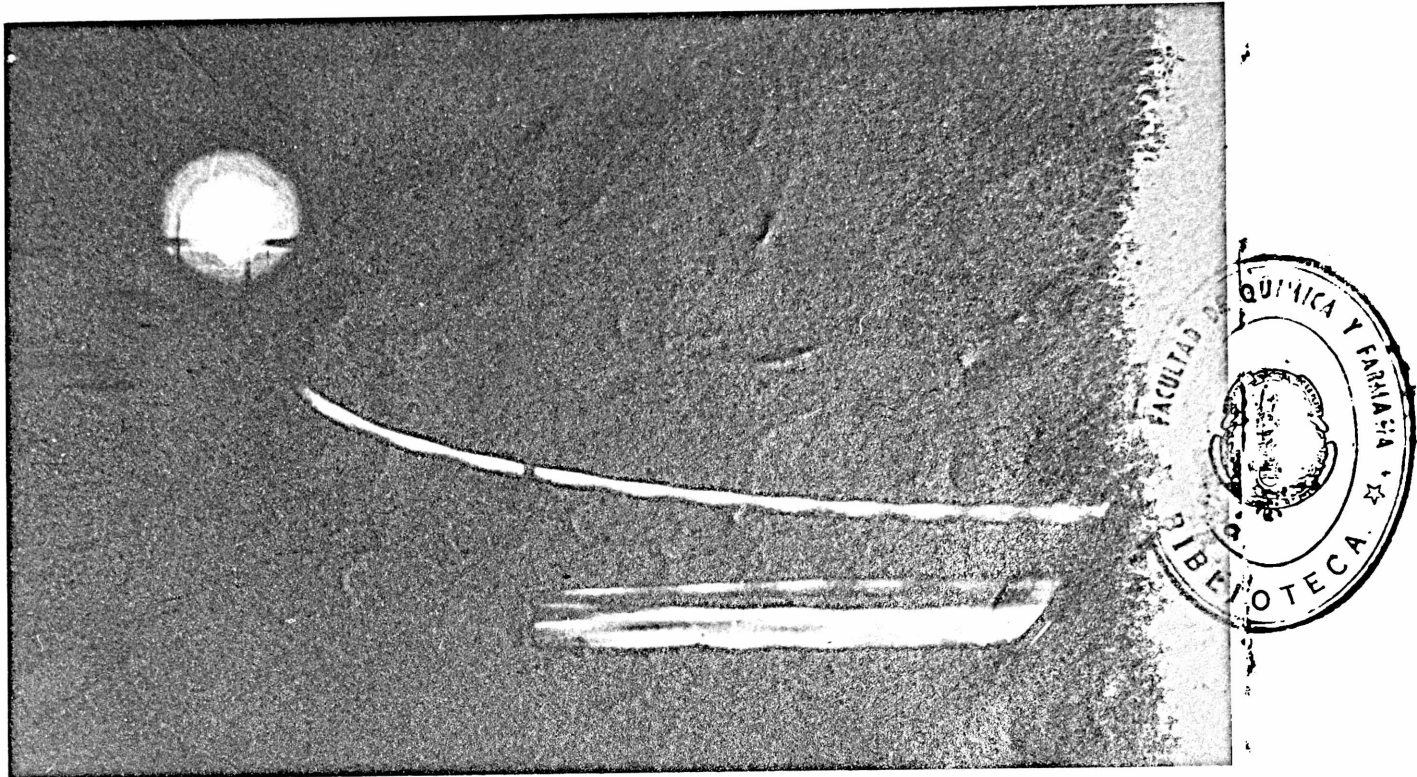


FIGURA 9

OSCILOGRAMA "POTENCIAL - TIEMPO" DEL SISTEMA ANODO-ELECTRODO DE REFERENCIA OBTENIDO EN EL INSTANTE DE INTERRUPTIDA LA ELECTROLISIS DE LA SAL FUNDIDA : BIFLUORURO DE POTASIO

ANODO : GRAFITO ESPECTROSCOPICO

$i = 0,150 \text{ A/cm}^2$

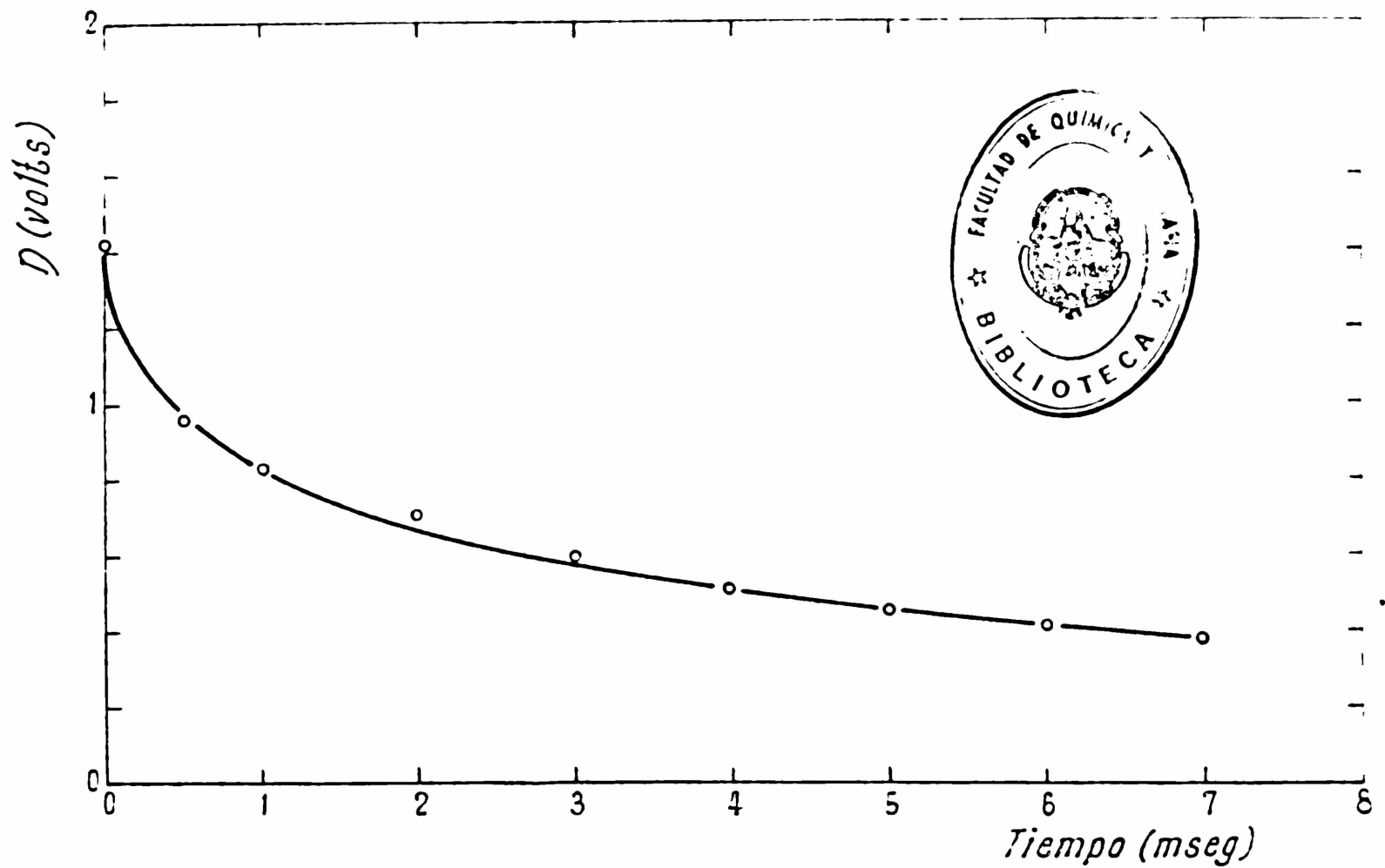
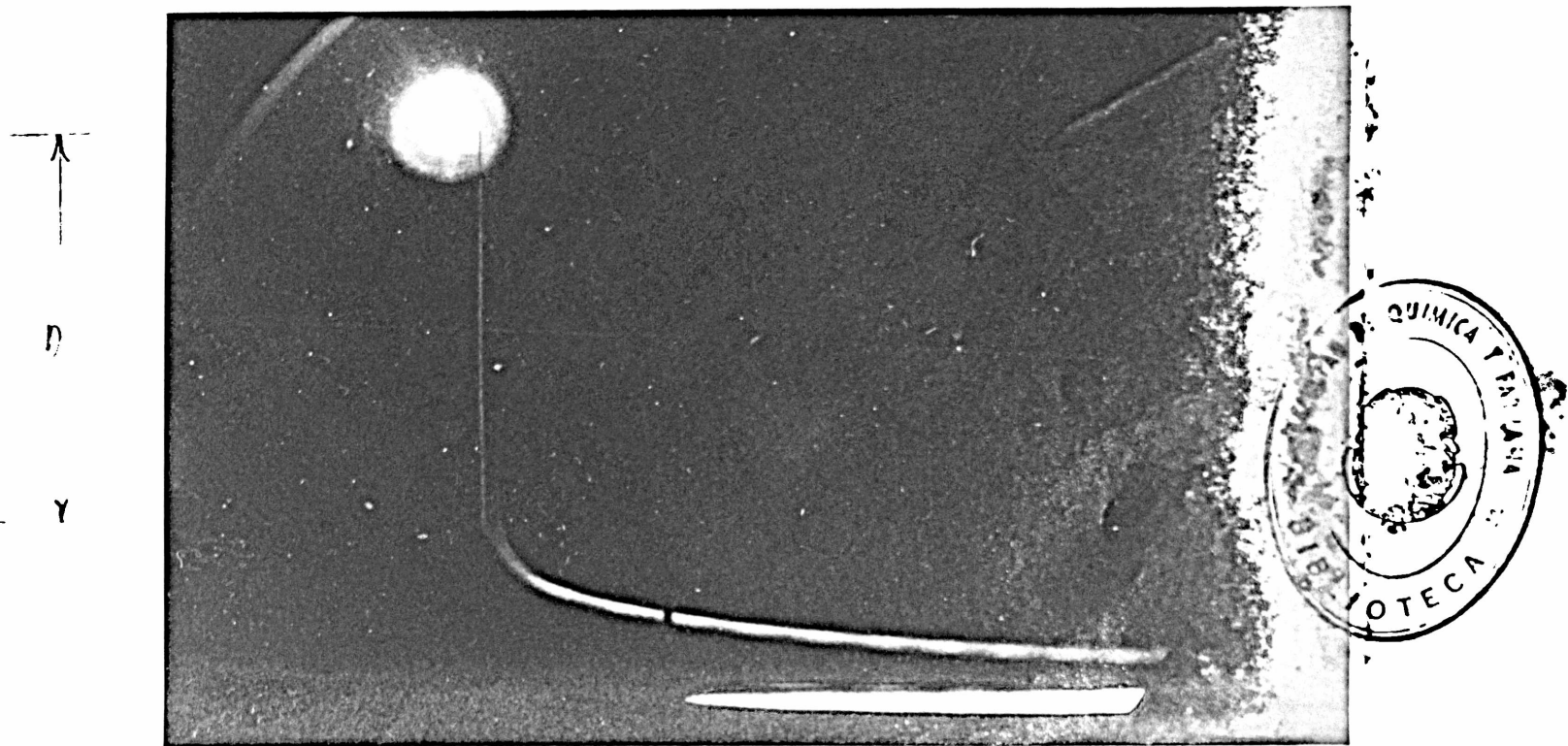


FIGURA 10

OSCILOGRAMAS "POTENCIAL - TIEMPO" DEL SISTEMA ANODO-ELECTRODO DE REFERENCIA EN EL INSTANTE DE INTERRUMPIDA LA ELECTROLISIS.

electrolito KF-HF + 0,25% LiF

ánodo : carbón

$$i = 0,110 \text{ A/cm}^2$$

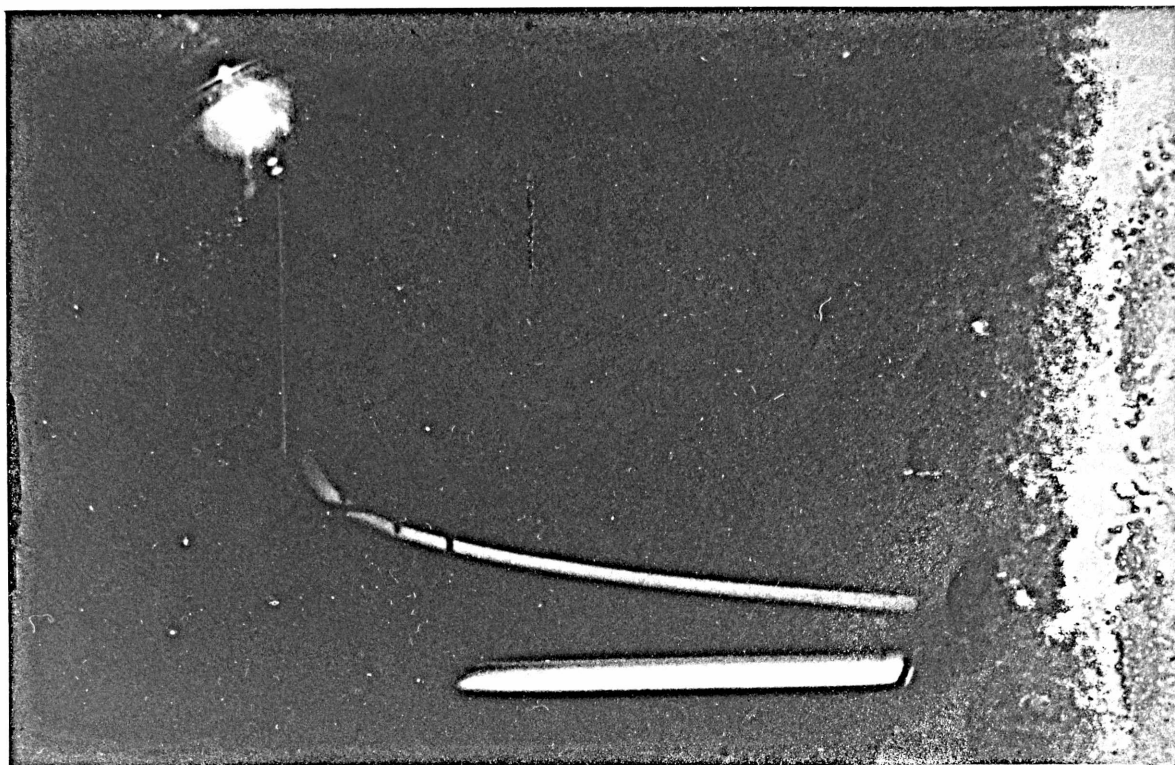


FIGURA 11

electrolito KF-HF + 0,50% LiF

ánodo : grafito

$$i = 0,117 \text{ A/cm}^2$$

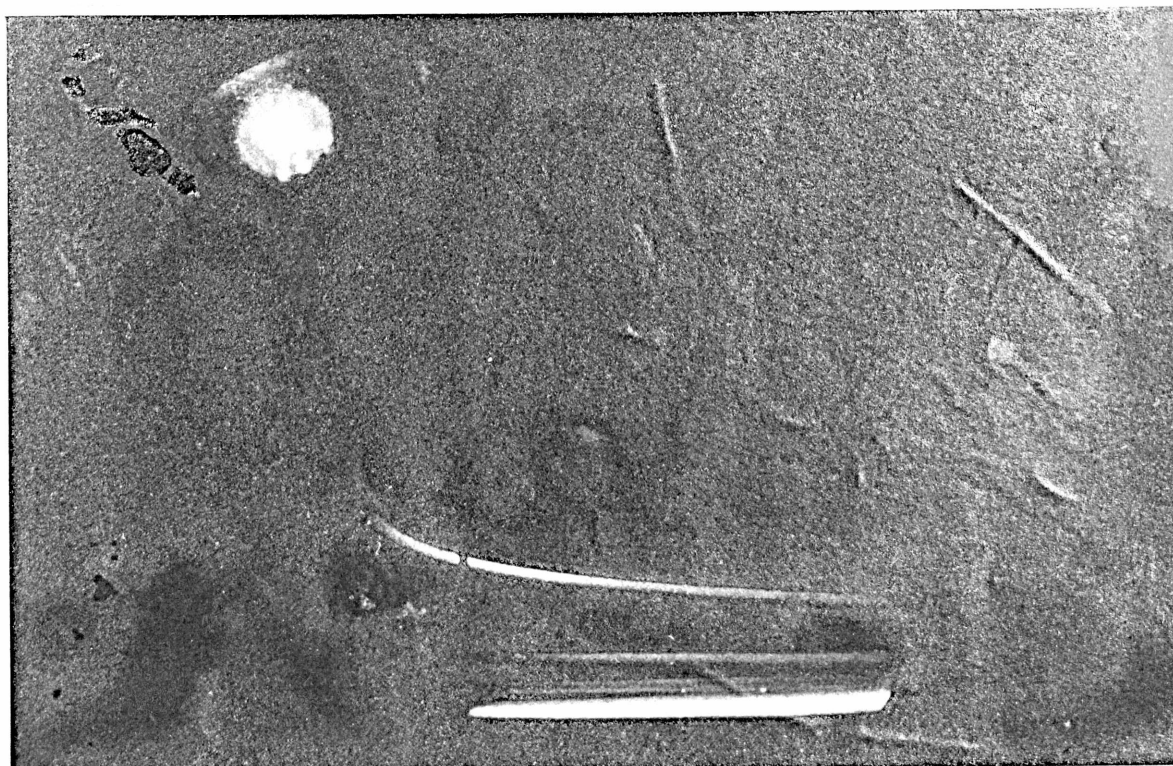


FIGURA 12

TABLA I

Anodo Grafite		Electrolito: KF-H ₂		S = 3,67 cm ²		T = 256°C		E _∞ 1,75 voltios		
N° 3-9-6		N° 4-9-6		N° 5-9-6		N° 6-9-6		N° 7-9-6		
i = 0,0223 A/cm ²		i = 0,0299 A/cm ²		i = 0,0435 A/cm ²		i = 0,0571 A/cm ²		i = 0,0734 A/cm ²		
t (mseg)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)
0	46,0	2,97	57,5	3,72	64,0	4,15	66,0	4,25	69,0	4,45
0	33,0	2,13	33,0	2,13	27,0	1,74	26,0	1,68	26,0	1,68
0,5	25,8	1,665	20,3	1,31	17,0	1,10	16,8	1,85	17,0	1,10
1,0	23,0	1,49	17,8	1,15	14,5	0,94	14,3	0,925	14,2	0,916
2,0	20,0	1,29	15,3	0,99	12,0	0,775	12,0	0,775	12,0	0,775
3,0	18,0	1,16	14,0	0,90	10,1	0,65	10,5	0,68	10,8	0,69
4,0	16,2	1,05	13,0	0,84	9,0	0,58	9,5	0,615	9,8	0,63
5,0	15,0	0,97	12,2	0,786	8,3	0,54	8,7	0,56	9,0	0,58
6,0	14,4	0,93	11,3	0,73	8,0	0,52	7,8	0,505	8,5	0,55
7,0	14,0	0,90	10,4	0,67	7,5	0,485	7,0	0,45	8,1	0,52
8,0							6,6	0,43	7,8	0,505

$$\frac{d\Delta E}{d \log.t} = -0,67 \quad \frac{d\Delta E}{d \log.t} = -0,54 \quad \frac{d\Delta E}{d \log.t} = -0,54 \quad \frac{d\Delta E}{d \log.t} = -0,54 \quad \frac{d\Delta E}{d \log.t} = -0,48$$

TABLA I

Anodo: grafite		Electrolito KF-HF		S = 3,67 cm ²		T = 256°C		E _∞ = 1.75 voltios		
N° 8-9-6 i = 0,0952 A/cm ²		N° 10-9-6 i = 0,150 A/cm ²		N° 11-9-6 i = 0,191 A/cm ²		N° 12-9-6 i = 0,190 A/cm ²		N° 13-9-6 i = 0,258 A/cm ²		
t (mseg)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)
0	72,0	4,65	78,5	5,06	80,0	5,15	81,0	5,24	81,5	5,26
0	23,0	1,49	22,0	1,42	21,0	1,36	21,0	1,36	20,0	1,29
0,5	14,5	0,94	15,0	0,97	13,8	0,89	13,0	0,84	12,7	0,82
1,0	12,9	0,83	13,0	0,84	12,0	0,78	11,4	0,74	11,0	0,71
2,0	10,5	0,68	11,0	0,71	10,0	0,65	9,4	0,61	9,0	0,58
3,0	9,2	0,60	9,3	0,60	8,8	0,57	8,0	0,52	8,0	0,52
4,0	8,0	0,52	8,1	0,52	7,8	0,51	7,0	0,45	7,0	0,45
5,0	7,3	0,47	7,3	0,47	7,0	0,45	6,3	0,41	6,3	0,41
6,0	6,9	0,45	6,5	0,42	6,5	0,42	6,0	0,31	5,8	0,38
7,0	6,4	0,41	6,0	0,39	6,1	0,39	5,8	0,37	5,0	0,32
8,0							5,5	0,36		
	$\frac{dE}{d \log.t} = 0,48$		$\frac{d\Delta E}{d \log.T} = 0,50$		$\frac{d\Delta E}{d \log.t} = 0,45$		$\frac{d\Delta E}{d \log.t} = 0,45$		$\frac{d\Delta E}{d \log.t} = 0,48$	

TABLA I

Anodo : grafito		Electrolito : KF-HF		S = 3,67 cm ²		T = 256°C		E _{ap} = 1,75 voltios		
N° 14-9-6		N° 15-9-6		N° 16-9-6		N° 17-9-6		N° 18-9-6		
i = 0,354 A/cm ²		i = 0,425 A/cm ²		i = 0,500 A/cm ²		i = 0,626 A/cm ²		i = 0,680 A/cm ²		
t (mseg)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)
0	82,5	5,32	86,0	5,55	86,0	5,55	92,0	5,95	93,0	6,00
0	19,0	1,23	17,0	1,10	20,0	1,29	18,0	1,16	17,0	1,10
0,5	12,5	0,81	12,0	0,78	11,4	0,74	11,7	0,76	11,0	0,71
1,0	10,8	0,70	10,0	0,65	9,5	0,61	9,7	0,63	9,5	0,61
2,0	9,0	0,58	7,8	0,51	7,5	0,49	7,5	0,59	7,5	0,49
3,0	7,4	0,48	6,7	0,43	6,3	0,41	6,2	0,40	6,3	0,41
4,0	6,7	0,43	5,8	0,38	5,4	0,35	5,2	0,34	5,4	0,35
5,0	5,7	0,37	5,0	0,32	4,9	0,32	4,5	0,29	4,8	0,31
6,0	5,1	0,33	4,4	0,28	4,4	0,28	4,0	0,26	4,3	0,28
7,0	4,5	0,29	4,2	0,27	4,2	0,27				
8,0	4,2	0,27	4,0	0,26						

$$\frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} \quad -0,47 \quad \frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} \quad -0,47 \quad \frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} \quad -0,47 \quad \frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} \quad -0,47 \quad \frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} \quad -0,47$$

TABLA II

Anodo : grafito		Electrolito : KF-HF		S = 1,79 cm ²		T = 254°C		$\bar{E}_{\infty} = 1,80$ voltios			
Nº : 3-5-4 i = 0,256 A/cm ²		Nº : 4-5-4 i = 0,500 A/cm ²		Nº : 5-5-4 i = 0,840 A/cm ²		Nº : 6-5-4 i = 1,15 A/cm ²		Nº : 7-5-4 i = 1,48 A/cm ²		Nº : 8-5-4 i = 1,84 A/cm ²	
t(mseg)	h(mm) ΔE(volts)	h(mm) ΔE(volts)	h(mm) ΔE(volts)	h(mm) ΔE(volts)	h(mm) ΔE(volts)	h(mm) ΔE(volts)	h(mm) ΔE(volts)	h(mm) ΔE(volts)	h(mm) ΔE(volts)	h(mm) ΔE(volts)	h(mm) ΔE(volts)
0	45,0 3,98	52,0 5,05	56,0 5,50	66,0 6,00	74,0 6,60	80,0 7,20					
0	17,0 1,50	16,6 1,47	17,0 1,50	20,5 1,82	22,0 1,95	23,0 2,04					
1	10,5 0,93	10,5 0,93	9,8 0,84	11,7 1,04	13,6 1,20	15,5 1,37					
2	8,7 0,77	8,5 0,75	8,0 0,71	9,4 0,84	11,5 1,02	13,4 1,19					
4	6,4 0,57	6,4 0,57	6,0 0,53	7,1 0,63	9,0 0,80	10,8 0,96					
6	4,9 0,43	5,1 0,45	5,1 0,45	5,9 0,52	7,5 0,66	9,2 0,81					
8	4,0 0,36	4,2 0,37	4,6 0,41	5,2 0,46	6,7 0,59	8,0 0,71					
10	3,0 0,27	3,4 0,30	3,3 0,29	4,6 0,41	6,0 0,53	7,0 0,62					

$$\frac{d\Delta E}{d\log.t} = - 0,50 \quad \frac{d\Delta E}{d\log.t} = - 0,50 \quad \frac{d\Delta E}{d\log.t} = - 0,50 \quad \frac{d\Delta E}{d\log.t} = - 0,63 \quad \frac{d\Delta E}{d\log.t} = - 0,63 \quad \frac{d\Delta E}{d\log.t} = - 0,70$$

TABLA III

Anodo Grafito		Electrolito : KF-HF		S = 1,98 cm ²		T = 251 °C		E _∞ = 1,80 voltios				
Nº : 1-15-4 I = 0,238 A/cm ²		Nº : 4-15-4 I = 0,410 A/cm ²		Nº : 5-15-4 I = 0,710 A/cm ²		Nº : 6-15-4 I = 0,760 A/cm ²		Nº 7-15-4 I = 1,10 A/cm ²		Nº : 8-15-4 I = 1,10 A/cm ²		
t (mscg)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)
0	45,0	8,10	54,0	9,60	55,0	9,80	55,0	9,80	60,0	10,90	60,0	10,90
0	9,0	1,60	10,5	1,87	10,0	1,78	9,0	1,60	18,5	1,69	8,5	1,42
1	5,1	0,91	5,2	0,95	5,0	0,89	5,0	0,89	4,2	0,75	4,0	0,71
2	4,2	0,75	4,5	0,80	4,4	0,75	4,0	0,71	3,3	0,62	3,1	0,55
4	3,3	0,62	3,7	0,66	3,5	0,62	3,2	0,57	2,6	0,50	2,4	0,43
6	2,9	0,52	3,0	0,53	3,0	0,53	2,5	0,45	2,0	0,39	2,0	0,36
8	2,5	0,45										

$$\frac{d\Delta E}{d\log.t} = -0,53$$

$$\frac{d\Delta E}{d\log.t} = -0,50$$

$$\frac{d\Delta E}{d\log.t} = -0,50$$

$$\frac{d\Delta E}{d\log.t} = -0,50$$

$$\frac{d\Delta E}{d\log.t} = -0,46$$

$$\frac{d\Delta E}{d\log.t} = -0,46$$

TABLA IV

Anodo grafito		Electrolito: KF-HF		S = 8,007 cm ²		T = 251 °C		E _{ap} = 1,75 voltios						
		Nº 2-4-4		Nº 4-4-4		Nº 5-4-4		Nº 6-4-4		Nº 7-4-4		Nº 8-4-4		
		1 = 0,150 A/cm ²		1 = 0,213 A/cm ²		1 = 0,263 A/cm ²		1 = 0,200 A/cm ²		1 = 0,237 A/cm ²		1 = 0,225 A/cm ²		
t (mseg)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)
0	58,0	5,63	60,0	5,80	63,5	6,15	57,0	5,50	62,0	6,00	63,0	6,10		
0	15,0	1,45	15,0	1,45	16,0	1,55	15,0	1,45	15,0	1,45	15,0	1,45	15,0	1,45
0,5	9,5	0,92	9,5	0,92	10,0	0,97	9,5	0,92	10,0	0,97	10,0	0,97	10,0	0,97
1,0	8,4	0,81	8,2	0,80	8,9	0,86	8,0	0,78	8,5	0,83	8,5	0,83	8,5	0,83
2,0	6,9	0,87	6,9	0,67	7,0	0,68	6,5	0,63	6,8	0,66	6,8	0,66	6,8	0,66
3,0	5,8	0,56	5,9	0,57	6,0	0,58	5,8	0,56	6,0	0,58	6,0	0,58	6,0	0,58
4,0	5,0	0,49	5,2	0,50	5,0	0,49	5,3	0,52	5,2	0,51	5,3	0,51	5,3	0,51
5,0	4,4	0,43	4,5	0,44	4,6	0,45	4,8	0,47	4,9	0,48	4,8	0,47	4,8	0,47
6,0	3,8	0,37	3,9	0,38	4,2	0,41	4,2	0,41	4,3	0,42	4,3	0,42	4,3	0,42
8,0	3,0	0,29	3,2	0,31	3,6	0,35	3,5	0,34	3,6	0,35	3,6	0,35	3,7	0,36
10,0	2,2	0,21	2,5	0,24	2,7	0,26	2,8	0,27	3,0	0,29	3,0	0,29	3,0	0,29
12,0			2,2	0,21			2,3	0,22						

$\frac{d\Delta E}{d \log.t} = -0,61$
 $\frac{d\Delta E}{d \log.t} = -0,53$
 $\frac{d\Delta E}{d \log.t} = -0,50$
 $\frac{d\Delta E}{d \log.t} = -0,47$
 $\frac{d\Delta E}{d \log.t} = -0,52$
 $\frac{d\Delta E}{d \log.t} = -0,52$

TABLA V

Anodo Grafito		Electrolito : KF-HF		s = 6,87 cm ²		T = 254°C		E _∞ = 1,75 voltios				
N° : 1-19-5		N° 2-19-5		N° 3-19-5		N° 4-19-5		N° 5-19-5		N° 6-19-5		
1 = 0,045 A/cm ²		1 = 0,058 A/cm ²		1 = 0,063 A/cm ²		1 = 0,093 A/cm ²		1 = 0,109 A/cm ²		1 = 0,120 A/cm ²		
T(mseg)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)
0	32,0	4,95	37,5	5,80	40,0	6,20	43,0	6,66	47,5	7,36	47,0	7,30
0	11,0	1,70	11,0	1,70	11,5	1,78	10,5	1,63	9,0	1,39	8,5	1,32
1	6,3	0,98	6,2	0,96	6,3	0,98	5,4	0,84	5,0	0,78	5,0	0,78
2	5,0	0,78	5,1	0,79	5,2	0,81	5,0	0,78	4,0	0,62	4,0	0,62
4	3,6	0,59	4,0	0,62	4,0	0,62	3,8	0,59	2,9	0,45	3,0	0,47
6	3,0	0,47	3,1	0,48	3,3	0,51	3,0	0,47	2,2	0,34	2,2	0,34
8	2,6	0,40	2,6	0,40	3,0	0,47	2,6	0,40	1,8	0,28	2,0	0,31
10	2,3	0,36	2,2	0,34	2,4	0,37	2,0	0,31	1,5	0,23	1,5	0,23

$$\frac{d\Delta E}{d\log.t} = -0,60$$

$$\frac{d\Delta E}{d\log.t} = -0,63$$

$$\frac{d\Delta E}{d\log.t} = -0,60$$

$$\frac{d\Delta E}{d\log.t} = -0,63$$

$$\frac{d\Delta E}{d\log.t} = -0,58$$

$$\frac{d\Delta E}{d\log.t} = -0,56$$

TABLA V

Anodo : grafito		Electrolito : KF-HF		s = 6,87 cm ²		T = 254 °C		E _∞ = 1,75 voltios		
N° : 7-19-5		N° : 8-19-5		N° : 10-19-5		N° : 11-19-5		N° : 13-19-5		
i = 0,124 A/cm ²		i = 0,148 A/cm ²		i = 0,189 A/cm ²		i = 0,200 A/cm ²		i = 0,294 A/cm ²		
t (mseg)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)
0	47,0	7,30	39,0	6,05	43,0	6,66	46,0	7,15	50,0	7,75
0	13,0	2,02	8,5	1,32	8,0	1,24	8,0	1,24	8,5	1,32
1	8,0	1,24	5,0	0,78	4,8	0,75	5,0	0,78	5,0	0,78
2	7,0	1,09	4,0	0,62	3,8	0,59	4,2	0,65	4,0	0,62
4	5,7	0,88	2,9	0,45	2,8	0,44	3,6	0,56	3,2	0,50
6	5,1	0,79	2,0	0,31	2,1	0,33	2,4	0,37	2,7	0,42
8	4,7	0,73	1,8	0,28	1,8	0,28	1,8	0,28	2,2	0,34
10	4,2	0,65	1,3	0,21	1,4	0,22	1,2	0,19	1,9	0,29

$$\frac{d\Delta E}{d \log.t} = -0,56 \quad \frac{d\Delta E}{d \log.t} = -0,53 \quad \frac{d\Delta E}{d \log.t} = -0,53 \quad \frac{d\Delta E}{d \log.t} = -0,56 \quad \frac{d\Delta E}{d \log.t} = -0,47$$

TABLA V

Anodo grafito		Electrolito : KF-HF		S = 6,87 cm ²		T = 254 °C		E = 1,75 voltios		
t (mseg)	N° : 14-19-5 I = 0,360 A/cm ²		N° : 15-19-5 I = 0,450 A/cm ²		N° : 16-19-5 I = 0,510 A/cm ²		N° : 19-19-5 I = 0,870 A/cm ²		N° : 20-19-5 I = 0,885 A/cm ²	
	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)
0	52,0	8,06	47,0	7,30	49,0	7,60	50,0	7,75	50,0	7,75
0	9,0	1,36	8,0	1,24	8,0	1,24	8,0	1,24	9,0	1,36
1	6,0	0,93	4,9	0,76	4,9	0,76	4,9	0,76	7,0	1,09
2	5,0	0,78	4,0	0,63	3,9	0,61	3,9	0,61	6,0	0,93
4	4,3	0,67	3,1	0,48	2,8	0,44	2,9	0,45	5,1	0,79
6	4,0	0,62	2,2	0,34	2,1	0,33	2,2	0,34	4,5	0,70
8			2,0	0,31	2,0	0,31	2,0	0,33	4,0	0,62
10			1,5	0,23						

$$\frac{d\Delta E}{d \log. t} = -0,53 \quad \frac{d\Delta E}{d \log. t} = -0,52 \quad \frac{d\Delta E}{d \log. t} = -0,53 \quad \frac{d\Delta E}{d \log. t} = -0,50 \quad \frac{d\Delta E}{d \log. t} = -0,50$$

TABLA VI

Anodo : carbón		Electrolito	KF-NF	S = 4,43 cm ²	T = 254°C	$\bar{E}_{\infty} = 1,75$ volts		
N° : 3-19-4 I = 0,062 A/cm ²		N° 4-19-4 I = 0,155 A/cm ²		N° 5-19-4 I = 0,270 A/cm ²		N° 7-19-4 I = 0,450 A/cm ²		
t (mseg)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)
0	22,8	4,15	30,5	5,55	33,0	6,00	36,0	6,55
0	12,5	2,28	11,0	2,00	10,0	1,80	11,5	2,50
1	7,1	1,29	5,8	1,06	5,0	0,91	5,8	1,06
2	6,0	1,08	4,8	0,88	4,3	0,78	4,9	0,89
4	4,8	0,88	3,9	0,71	3,5	0,64	3,9	0,71
6	4,0	0,73	3,3	0,60	2,9	0,53	3,2	0,58
8	3,4	0,62	2,8	0,51	2,6	0,48	2,9	0,53
10	2,9	0,53	2,5	0,46	2,4	0,44	2,3	0,42
12	2,6	0,48	2,3	0,42	2,3	0,42		

$$\frac{d\Delta E}{dt} = -0,83 \quad \frac{d\Delta E}{dt} = -0,60 \quad \frac{d\Delta E}{dt} = -0,60 \quad \frac{d\Delta E}{dt} = -0,60$$

TABLA VI

Anodo carbón		Electrolito KF-HF		S = 4,43 cm ²		T = 254°C		$\bar{E}_\infty = 1,75$ voltios	
Nº 8-19-4		Nº 9-19-4		Nº 10-19-4		Nº 11-19-4			
1 = 0,580 A/cm ²		1 = 0,730 A/cm ²		1 = 0,850 A/cm ²		1 = 0,900 A/cm ²			
t (mseg)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	
0	36,5	6,65	38,5	7,00	48,0	8,75	45,0	8,20	
0	10,5	1,91	10,0	1,80	13,5	2,46	13,0	2,36	
1	5,4	0,98	4,7	0,86	7,7	1,40	7,6	1,38	
2	4,4	0,80	3,9	0,71	6,4	1,17	6,3	1,15	
4	3,7	0,67	3,0	0,55	5,3	0,96	5,2	0,95	
6	3,0	0,55	2,8	0,51	4,2	0,77	4,4	0,80	
8	2,7	0,49	2,4	0,44	3,7	0,67	3,9	0,71	
10	2,3	0,42	2,1	0,38	3,3	0,60	3,4	0,62	
12	2,1	0,38	2,0	0,36	2,9	0,53	3,1	0,57	
14			2,8	0,51	2,8	0,51	2,9	0,53	

$$\frac{d\Delta E}{d \log. t} = -0,60 \quad \frac{d\Delta E}{d \log. t} = -0,60 \quad \frac{d\Delta E}{d \log. t} = -0,81 \quad \frac{d\Delta E}{d \log. t} = -0,73$$

TABLA VI

Anodo		carbón	Electrolito : KF-NH ₄	S = 4,43 cm ²	T = 25400	E _∞ = 1,75 voltios
t (seg)	Nº : 13-19-4 I = 1,02 A/cm ²		Nº : 14-19-4 I = 0,735 A/cm ²		Nº : 16-19-4 I = 0,290 A/cm ²	
	h (mm)	ΔE (volte)	h (mm)	ΔE (volte)	h (mm)	ΔE (volte)
0	42,5	7,75	38,0	6,50	34,0	6,20
0	12,0	2,18	11,0	2,00	11,0	2,00
1	7,3	1,33	5,1	0,93	5,3	0,96
2	6,5	1,18	4,1	0,75	4,3	0,78
4	5,1	0,93	3,3	0,60	3,2	0,58
6	4,2	0,77	2,7	0,49	2,8	0,51
8	3,8	0,69	2,3	0,42	2,2	0,40
10	3,2	0,58	2,1	0,38	1,9	0,35
12	2,9	0,53	1,9	0,35	1,8	0,33
14	2,4	0,44				

$$\frac{d\Delta E}{d \log. t} = -0,86$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log. t} = -0,65$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log. t} = -0,65$$

TABLA VII

Anodo		carbón		Electrolito : KF-HF + 0,25% LiF		s = 5,95 cm ²		T = 255°C		E _∞ = 1,80 voltios		
t (mseg)	Nº : 2-14-7 i = 0,020 A/cm ²		Nº : 4-14-7 i = 0,0235 A/cm ²		Nº : 7-14-7 i = 0,030 A/cm ²		Nº : 8-14-7 i = 0,035 A/cm ²		Nº : 9-14-7 i = 0,044 A/cm ²		Nº 10-14-7 i = 0,051 A/cm ²	
	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)
0	75,5	5,56	78,0	5,75	76,0	5,60	74,0	5,45	77,0	5,70	77,0	5,70
0	43,0	3,17	45,0	3,32	43,0	3,17	41,0	3,02	47,0	3,48	39,0	2,88
0,5	28,0	2,06	32,0	2,36	31,0	2,28	29,0	2,14	30,0	2,21	30,0	2,21
1,0	22,0	1,62	25,0	1,85	25,0	1,85	24,4	1,80	25,5	1,88	25,2	1,86
2,0	13,2	0,98	16,8	1,24	18,0	1,33	19,0	1,40	20,5	1,51	20,8	1,54
3,0	8,0	0,59	10,0	0,74	13,0	0,96	14,7	1,09	16,0	1,18	17,0	1,25
4,0	5,0	0,37	6,5	0,48	9,0	0,67	11,0	0,81	12,5	0,92	13,5	1,00
5,0	3,8	0,28	4,8	0,35	6,5	0,48	8,2	0,61	9,5	0,70	10,9	0,81
6,0	3,0	0,22	3,9	0,29	5,2	0,38	6,1	0,45	7,0	0,52	8,0	0,59
7,0					4,5	0,33	4,8	0,35	5,5	0,41	6,2	0,46
8,0							3,2	0,29	4,6	0,34	5,2	0,39
9,0							3,2	0,24	4,0	0,29		

TABLA VII

Anodo : carbón		Electrolito KF-HF + 0,25% LiF		S = 5,93 cm ²		T = 255°C		E = 1,80 voltios				
t (msseg)	Nº 11-14-7 I = 0,059 A/cm ²		Nº 12-14-7 I = 0,059 A/cm ²		Nº 13-14-7 I = 0,076 A/cm ²		Nº 14-14-7 I = 0,093 A/cm ²		Nº 15-14-7 I = 0,110 A/cm ²		Nº 16-14-7 I = 0,128 A/cm ²	
	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)
0	77,0	5,70	80,0	5,90	75,5	5,56	76,5	5,65	75,0	5,55	76,0	5,60
0	38,0	2,80	42,0	3,10	40,0	2,96	35,9	2,64	35,0	2,58	34,5	2,54
0,5	29,2	2,16	31,0	2,28	28,0	2,06	26,3	1,94	24,5	1,81	24,0	1,77
1,0	25,6	1,89	26,0	1,92	24,5	1,81	23,0	1,70	22,0	1,62	22,0	1,62
2,0	20,8	1,54	20,8	1,54	20,5	1,51	19,1	1,41	18,5	1,36	18,7	1,38
3,0	17,0	1,25	17,0	1,25	17,5	1,29	16,4	1,21	16,2	1,19	16,2	1,19
4,0	14,0	1,03	13,0	0,96	14,7	1,09	14,2	1,05	14,6	1,08	14,4	1,06
5,0	11,4	0,84	10,0	0,74	12,7	0,94	12,5	0,92	13,0	0,96	12,7	0,94
6,0	9,0	0,67	8,2	0,61	10,0	0,74	11,0	0,81	11,8	0,87	11,0	0,81
7,0	7,2	0,53	7,0	0,52			9,7	0,72	10,4	0,77	9,7	0,72
8,0	6,0	0,44	6,0	0,44			8,2	0,61	9,5	0,70	8,2	0,61
9,0			5,4	0,40								

$$\frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} = - 3,50$$

$$(t^c = t + 3)$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} = - 2,93$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} = - 2,36$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} = - 2,23$$

TABLA VII

Anodo : carbón		Electrolito : KF-HF + 0,25% LiF		S = 5,93 cm ²		T = 255°C		E _∞ = 1,80 voltios				
t (seg)	Nº 17-14-7 I = 0,140 A/cm ²		Nº 18-14-7 I = 0,152 A/cm ²		Nº 19-14-7 I = 0,169 A/cm ²		Nº 20-14-7 I = 0,202 A/cm ²		Nº 21-14-7 I = 0,251 A/cm ²		Nº 22-14-7 I = 0,253 A/cm ²	
	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)
0	76,0	5,60	80,0	5,90	79,0	5,83	81,0	5,98	83,0	6,12	83,5	6,16
0	33,0	2,44	34,0	2,50	35,0	2,58	31,5	2,33	34,0	2,51	34,0	2,51
0,5	23,7	1,75	25,2	1,86	25,0	1,85	24,8	1,83	23,8	1,76	24,5	1,81
1,0	21,0	1,55	22,5	1,66	22,0	1,62	22,0	1,62	21,1	1,56	21,7	1,60
2,0	18,0	1,33	19,3	1,42	19,0	1,40	19,0	1,40	18,0	1,33	18,0	1,33
3,0	15,8	1,17	17,0	1,25	16,5	1,22	16,2	1,20	15,8	1,17	15,8	1,17
4,0	13,8	1,02	15,0	1,11	14,8	1,09	14,3	1,06	13,9	1,03	13,6	1,00
5,0	12,5	0,92	13,2	0,98	13,0	0,96	12,7	0,94	12,4	0,92	12,2	0,90
6,0	11,0	0,81	12,0	0,89	11,5	0,85	11,1	0,82	11,0	0,81	10,7	0,79
7,0	10,0	0,74	10,4	0,77	10,4	0,77	10,0	0,74	10,0	0,74	10,0	0,74
8,0	8,5	0,63	9,5	0,70	9,2	0,68			9,0	0,66		

$$\frac{d\Delta E}{d \log. t} = -2,06$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log. t} = -2,06$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log. t} = -2,06$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log. t} = -2,23$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log. t} = -2,16$$

$$t' = t + 3$$

TABLA VIII

Anodo		carbón	Electrolito	KF-HF + 0,5% LiF	S = 4,05 cm ²	T = 255°C	$\bar{E}_{00} = 1,75$ voltios			
t (mseg)	N° 1-12-7		N° 2-12-7		N° 3-12-7		N° 4-12-7		N° 5-12-7	
	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)
0	72,0	4,14	75,0	4,30	76,0	4,36	78,0	4,47	77,0	4,43
0	57,5	3,30	61,0	3,50	57,0	3,27	54,0	3,10	55,0	3,16
1	48,5	2,78	49,0	2,82	47,0	2,70	42,5	2,44	43,0	2,47
2	45,2	2,60	46,0	2,64	44,0	2,52	39,5	2,20	39,2	2,25
3	43,0	2,47	43,5	2,50	42,0	2,41	37,0	2,12	37,0	2,13
4	40,5	2,32	41,2	2,36	40,0	2,30	35,0	2,01	35,2	2,02
5	39,0	2,24	39,5	2,27	38,2	2,19	33,0	1,90	33,5	1,92
6			38,0	2,18						

$$\frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} = -1,86 \quad \frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} = -1,86 \quad \frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} = -1,86 \quad \frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} = -1,73 \quad \frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} = -1,80$$

$$t^r = t, t, 3$$

TABLA VIII

Anodo		carbón	Electrolite	KF-HF + 0,5% LiF	S = 4,05 cm ²	T = 255°C	$\bar{E}_{\infty} = 1,75$ volts			
		Nº 6-12-7	Nº 7-12-7	Nº 8-12-7	Nº 9-12-7	Nº 10-12-7				
		i = 0,0543 A/cm ²	i = 0,0618 A/cm ²	i = 0,0716 A/cm ²	i = 0,0864 A/cm ²	i = 0,0939 A/cm ²				
t (mseg)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)		
0	77,0	4,43	79,0	4,55	78,0	4,49	77,5	4,45	78,0	4,49
0	55,0	3,16	55,0	3,16	52,0	2,98	52,0	2,98	52,0	2,98
1	42,0	2,42	42,5	2,44	41,0	2,35	39,0	2,24	38,2	2,19
2	38,7	2,22	39,3	2,26	37,6	2,16	35,5	2,04	35,1	2,02
3	36,5	2,10	37,5	2,16	35,5	2,04	33,5	1,92	33,0	1,88
4	34,5	1,98	35,7	2,05	34,0	1,95	31,8	1,82	31,5	1,81
5	33,0	1,88	34,0	1,95	30,2	1,75	30,2	1,75	30,0	1,72
6			32,0	1,84	29,0	1,66	29,0	1,66	28,0	1,61

$$\frac{dE}{d \log(t+3)} = -1,80 \quad \frac{d \Delta E}{d \log(t+3)} = -1,66 \quad \frac{d \Delta E}{d \log(t+2)} = -1,40 \quad \frac{d \Delta E}{d \log(t+1)} = -1,00 \quad \frac{d \Delta E}{d \log(t+1)} = -1,00$$

TABLA VIII

Anodo : carbón		Electrolito : KF-HF + 0,50% LiF		s = 4,05 cm ²		T = 255°C		$\bar{E}_c = 1,75$ voltios	
Nº : 11-12-7 I = 0,111 A/cm ²		Nº : 12-12-7 I = 0,123 A/cm ²		Nº : 13-12-7 I = 0,138 A/cm ²		Nº : 14-12-7 I = 0,160 A/cm ²		Nº : 15-12-7 I = 0,188 A/cm ²	
t(mseg)	h(mm)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)
0	78,0	79,5	4,56	78,5	4,50	76,0	4,36	76,0	4,36
0	50,0	48,0	2,76	47,5	2,72	39,0	2,24	40,0	2,30
1	37,0	35,5	2,04	34,0	1,95	26,0	1,49	26,0	1,49
2	34,0	33,0	1,90	31,0	1,78	23,0	1,32	23,0	1,32
3	32,0	31,2	1,79	29,5	1,69	21,5	1,24	21,0	1,21
4	30,6	30,0	1,72	28,0	1,60	20,0	1,15	19,5	1,12
5	29,5	28,5	1,64	26,8	1,54	19,0	1,09	18,0	1,03
6	28,0	27,0	1,55	25,5	1,47	18,5	1,06		

$$\frac{d\Delta E}{d \log. t} = -0,63$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log. t} = -0,63$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log. t} = -0,63$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log. t} = -0,56$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log. t} = -0,63$$

TABLA VIII

Anodo : carbón		Electrolito : KF-Hf + 0,50% LiF		S = 4,05 cm ²		T = 255°C		E _∞ = 1,75 voltios		
Nº : 16-12-7		Nº : 17-12-7		Nº : 18-12-7		Nº 19-12-7		Nº 20-12-7		
1 = 0,198 A/cm ²		1 = 0,265 A/cm ²		1 = 0,309 A/cm ²		1 = 0,363 A/cm ²		1 = 0,363 A/cm ²		
t (mseg)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)
0	77,0	4,42	79,0	4,55	79,0	4,55	82,0	4,70	82,0	4,70
0	39,0	2,24	37,0	2,12	32,0	1,84	32,0	1,84	34,0	1,95
1	22,7	1,30	20,2	1,16	18,0	1,04	17,0	0,98	19,1	1,10
2	20,0	1,15	18,0	1,04	15,5	0,89	15,0	0,86	17,0	0,98
3	18,2	1,05	16,3	0,94	14,8	0,85	13,2	0,76	15,2	0,88
4	17,2	0,99	15,0	0,86	13,3	0,77	12,0	0,69	14,0	0,81
5	16,1	0,93	14,0	0,81	12,5	0,72	11,5	0,66	13,5	0,78
6	15,3	0,88	13,2	0,76	11,8	0,68			12,5	0,72

$$\frac{d\Delta E}{d \log t} = -0,53$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log t} = -0,56$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log t} = -0,46$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log t} = -0,46$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log t} = -0,46$$

TABLA IX

Anodo : grafito Electrolyte : KF- HF + 0,50% LiF s = 3,86 cm ² T = 250°C $\bar{E}_{\infty} = 1,80$ voltios											
t (ms)	N° 1-23-6 I = 0,008 A/cm ²		N° 2-23-6 I = 0,009 A/cm ²		N° 3-23-6 I = 0,010 A/cm ²		N° 4-23-6 I = 0,027 A/cm ²		N° 5-23-6 I = 0,031 A/cm ²		ΔE (volts)
	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	
0	63,0	4,34	63,0	4,34	63,0	4,34	73,0	5,04	74,9	5,15	
0	52,0	3,58	52,0	3,58	52,0	3,58	48,0	3,30	49,0	3,37	
0,5	41,2	2,84	40,0	2,76	41,3	2,84	36,8	2,54	36,1	2,48	
1,0	39,0	2,68	38,2	2,62	39,5	2,72	34,2	2,36	33,5	2,30	
2,0	36,2	2,49	35,6	2,45	37,0	2,55	31,8	2,19	30,0	2,06	
3,0	34,5	2,38	33,1	2,28	34,8	2,40	29,1	2,00	27,5	1,89	
4,0	32,5	2,24	31,0	2,14	33,9	2,33	27,6	1,90	25,2	1,74	
5,0	31,0	2,14	29,0	2,00	31,0	2,14	25,4	1,74	23,8	1,64	
6,0	29,0	2,00	27,4	1,89	29,0	2,00	24,1	1,66	21,8	1,50	
7,0	26,9	1,85	25,8	1,78	27,2	1,87	22,7	1,56	20,0	1,34	

$$\frac{d\Delta E}{d \log(t+t_0)} = -2,20 \quad \frac{d\Delta E}{d \log(t+t_0)} = -2,40 \quad \frac{d\Delta E}{d \log(t+t_0)} = -2,40 \quad \frac{d\Delta E}{d \log(t+t_0)} = -2,30 \quad \frac{d\Delta E}{d \log(t+t_0)} = -2,16$$

TABLA IX

Anodo grafito		Electrolito KF-HF + 0,50% LiF		S = 3,86 cm ²		T = 250°C		E _∞ = 1,80 voltios		
Nº 6-23-6		Nº 7-23-6		Nº 8-23-6		Nº 9-23-6		Nº 10-23-6		
i = 0,039 A/cm ²		i = 0,052 A/cm ²		i = 0,078 A/cm ²		i = 0,104 A/cm ²		i = 0,142 A/cm ²		
t (msseg)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)
0	75,0	5,16	74,0	5,10	75,0	5,16	72,0	4,95	73,0	5,04
0	43,0	2,96	41,0	2,82	40,0	2,76	40,0	2,76	37,0	2,54
0,5	31,5	2,17	30,5	2,10	27,0	1,86	29,0	2,00	28,0	1,92
1,0	29,5	2,03	28,2	1,94	25,2	1,75	26,0	1,79	24,0	1,71
2,0	26,8	1,85	25,4	1,75	23,0	1,58	23,0	1,58	22,0	1,51
3,0	24,9	1,71	23,4	1,61	21,0	1,45	21,0	1,45	20,0	1,38
4,0	22,3	1,54	21,5	1,48	19,4	1,34	19,5	1,34	19,0	1,31
5,0	21,0	1,45	20,0	1,38	18,0	1,24	18,0	1,24	18,0	1,24
6,0	19,0	1,31	18,5	1,28	17,0	1,17	16,5	1,14	16,9	1,16
7,0			17,0	1,17			15,1	1,04	16,0	1,19

$$\frac{d\Delta E}{d\log(t+3)} = -2,00 \quad \frac{d\Delta E}{d\log(t+3)} = -1,86 \quad \frac{d\Delta E}{d\log(t+3)} = -1,70 \quad \frac{d\Delta E}{d\log(t+2)} = -1,56 \quad \frac{d\Delta E}{d\log(t+1)} = -1,00$$

TABLA IX

Anodo : grafite		Electrolito		KF-HF + 0,5% LiF		S = 3,86 cm ²		T = 250°C		E _∞ = 1,80 voltios	
Nº 11-23-6		Nº 12-23-6		Nº 13-23-6		Nº 14-23-6		Nº 15-23-6			
I = 0,168 A/cm ²		I = 0,210 A/cm ²		I = 0,298 A/cm ²		I = 0,388 A/cm ²		I = 0,368 A/cm ²			
t (mseg)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	h (mm)	ΔE (volts)	
0	78,0	5,38	78,0	5,38	83,0	5,70	83,0	5,70	84,0	5,77	
0	35,0	2,41	34,0	2,34	37,0	2,54	31,0	2,13	32,0	2,20	
0,5	25,5	1,76	25,0	1,72	24,0	1,65	23,3	1,61	22,0	1,51	
1,0	23,0	1,58	22,0	1,51	22,0	1,51	21,0	1,45	20,0	1,38	
2,0	20,0	1,38	19,0	1,31	19,0	1,31	18,0	1,24	17,0	1,17	
3,0	18,0	1,24	17,5	1,21	17,0	1,17	16,3	1,12	15,5	1,07	
4,0	16,8	1,16	16,1	1,11	15,5	1,07	15,0	1,03	14,0	0,97	
5,0	15,6	1,08	15,3	1,05	14,5	1,00	14,0	0,97	13,0	0,90	
6,0	14,3	0,99	14,1	0,97	13,5	0,93	13,1	0,90	12,0	0,83	
7,0	13,6	0,94	13,5	0,93	12,7	0,88	12,5	0,86	11,0	0,76	

$$\frac{d\Delta E}{d\log(t+1)} = -1,00 \quad \frac{d\Delta E}{d\log(t+1)} = -1,00 \quad \frac{d\Delta E}{d\log.t} = -0,70 \quad \frac{d\Delta E}{d\log.t} = -0,70 \quad \frac{d\Delta E}{d\log.t} = -0,70$$

TABLA X

Anodo : grafito Electrolito : KF-HF + 0,5% LiF S = 3,86 cm² T = 252°C E_∞ = 1,70 voltios

t(mseg)	N° : 4-24-6 i = 0,026 A/cm ²		N° : 5-24-6 i = 0,035 A/cm ²		N° : 6-24-6 i = 0,042 A/cm ²		N° : 7-24-6 i = 0,049 A/cm ²		N° : 8-24-6 i = 0,049 A/cm ²		N° : 9-24-6 i = 0,053 A/cm ²	
	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)
0	53,0	3,30	55,0	3,41	57,0	3,54	60,5	3,76	62,0	3,85	62,0	3,85
0	48,0	2,98	47,0	2,92	43,0	2,68	42,0	2,60	44,0	2,74	43,0	2,67
0,5	35,8	2,22	35,8	2,22	34,8	2,16	34,0	2,10	34,0	2,10	34,0	2,10
1,0	32,9	2,04	33,0	2,05	33,2	2,06	32,1	2,00	32,0	2,00	32,0	2,00
2,0	28,9	1,79	29,9	1,86	31,2	1,93	29,9	1,86	29,9	1,86	29,9	1,86
3,0	25,3	1,56	27,2	1,69	29,2	1,81	28,1	1,74	28,2	1,75	28,1	1,74
4,0	22,1	1,37	24,9	1,55	28,1	1,74	26,8	1,66	27,0	1,67	26,8	1,66
5,0	19,5	1,21	22,1	1,37	26,5	1,64	25,4	1,58	26,0	1,61	25,6	1,59
6,0	17,0	1,06	20,0	1,25	25,0	1,55	24,4	1,52	24,9	1,54	24,9	1,54
7,0	14,9	0,93	18,2	1,13	23,1	1,43	23,1	1,43	23,9	1,49	23,9	1,49
8,0	12,7	0,79	16,2	1,01	22,0	1,36	22,0	1,36	22,9	1,42	22,9	1,42

$$\frac{d\Delta E}{d\log(t+3)} = 2,70 \quad \frac{d\Delta E}{d\log(t+3)} = 2,63 \quad \frac{d\Delta E}{d\log(t+3)} = 1,40 \quad \frac{d\Delta E}{d\log(t+3)} = 1,40 \quad \frac{d\Delta E}{d\log(t+3)} = 1,30$$

TABELA X

Anodo : Grafito		Electrolito : KF-HF + 0,5% LiF		S = 3,86 cm ²		T = 252 °C		$\bar{E}_m = 1,70$ voltios		
t(mseg)	Nº : 11-24-6 I = 0,059 A/cm ²		Nº : 12-24-6 I = 0,062 A/cm ²		Nº : 13-24-6 I = 0,065 A/cm ²		Nº : 16-24-6 I = 0,117 A/cm ²		Nº : 17-24-6 I = 0,150 A/cm ²	
	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)
0	64,0	3,97	66,0	4,10	67,0	4,15	84,0	5,20	87,0	5,40
0	43,0	2,67	42,0	2,60	38,0	2,36	36,0	2,24	37,0	2,30
0,5	34,8	2,16	33,5	2,08	30,0	1,86	25,0	1,55	25,0	1,55
1,0	33,0	2,05	31,8	1,98	28,2	1,75	23,0	1,43	20,0	1,24
2,0	30,8	1,91	28,8	1,79	26,0	1,61	20,0	1,24	17,1	1,06
3,0	28,9	1,79	27,0	1,67	24,3	1,51	18,2	1,13	15,8	0,98
4,0	27,5	1,71	25,5	1,59	23,0	1,43	17,0	1,05	14,9	0,93
5,0	26,4	1,64	24,0	1,49	22,0	1,37	16,2	1,00	13,8	0,86
6,0	25,0	1,55	23,0	1,43	21,0	1,30	15,2	0,94	13,0	0,81
7,0	23,9	1,49	22,0	1,36	20,0	1,24	14,5	0,90		
8,0	22,9	1,42	21,0	1,30	19,0	1,18				

$$\frac{d\Delta E}{d \log(t+3)} = 1,36$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log(t+3)} = 1,36$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log(t+3)} = 1,26$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log(t+1)} = 0,93$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log(t+1)} = 0,83$$

TARLA XI

Anodo : grafito Electrolito : KF-HF (presencia de H ₂ O) S = 8,007 cm ² T = 252°C E _∞ = 1,55 voltios											
t(mseg)	Nº : 1-2-4 i = 0,0625 A/cm ²		Nº:2-2-4 i = 0,0625 A/cm ²		Nº : 3-2-4 i = 0,150 A/cm ²		Nº : 4-2-4 i = 0,144 A/cm ²				
	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	ΔE(volts)
0	51,0	4,65	52,0	4,73	59,0	5,25	58,0	5,20			
0	30,0	2,74	32,0	2,92	31,0	2,81	29,0	2,67			
1	23,8	2,17	25,0	2,28	24,0	2,19	24,0	2,19			
2	22,0	2,00	22,5	2,04	22,0	2,00	22,0	2,00			
4	19,0	1,73	19,0	1,73	18,2	1,66	18,0	1,64			
6	16,2	1,48	16,0	1,46	15,0	1,37	15,0	1,37			
8	13,5	1,23	13,0	1,18	12,0	1,09	11,8	1,08			
10	10,5	0,96	10,5	0,96	9,5	0,87	9,0	0,82			
12	8,0	0,73	8,0	0,73	7,0	0,64	6,3	0,57			
14	5,5	0,50	6,0	0,55	5,1	0,45	4,9	0,45			

TABELA XI

Anodo : grafito Electrolito : KF-HF (presencia de agua) S = 8,007 cm ² T = 252°C E _∞ = 1,55volts											
Nº : 5-2-4 i = 0,219 A/cm ²		Nº 6-2-4 i = 0,219 A/cm ²		Nº 7-2-4 i = 0,0175 A/cm ²		Nº 8-2-4 i = 0,0175 A/cm ²					
t(mseg)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)
0	58,0	5,20			38,0	3,30	39,0	3,52			
0	28,0	2,55	26,0	2,38	28,0	2,55	29,0	2,65			
1	22,0	2,00	20,0	1,82	22,1	2,02	23,5	2,15			
2	20,0	1,82	17,9	1,63	21,0	1,90	21,3	1,95			
4	16,2	1,48	14,0	1,28	18,0	1,64	19,0	1,77			
6	13,0	1,18	11,3	1,03	15,0	1,37	16,0	1,46			
8	10,2	0,93	8,8	0,80	12,0	1,09	13,0	1,19			
10	8,0	0,73	6,9	0,63	9,0	0,82	10,5	0,96			
12	6,0	0,55	5,0	0,46	6,8	0,62	8,5	0,77			
14	4,0	0,36	4,0	0,36	5,0	0,46	6,8	0,62			
16					3,7	0,34	5,0	0,46			

TABLA XII

Anodo : carbón Electrolito+0,25% IIF (burbujeo de agua) $S = 2,92 \text{ cm}^2$ $T = 252^\circ\text{C}$ $E_\infty = 1,55 \text{ voltios}$										
Nº : 12-27-7 $I = 0,050 \text{ A/cm}^2$		Nº : 13-27-7 $I = 0,059 \text{ A/cm}^2$		Nº : 14-27-7 $I = 0,069 \text{ A/cm}^2$						
t(mseg)	h(mm)	$\Delta E(\text{volts})$	h(mm)	$\Delta E(\text{volts})$	h(mm)	$\Delta E(\text{volts})$				
0	78,0	6,50	78,0	6,50	78,0	6,50				
0	55,0	4,16	53,0	4,01	53,0	4,01				
1	40,5	3,06								
2	35,0	2,65	36,0	2,72						
3	30,5	2,31								
4	27,0	2,04	29,0	2,19						
5	24,5	1,85			27,0	2,04				
6	22,5	1,70	24,5	1,85						
7	19,5	1,47								
8			20,0	1,51						
10			16,0	1,21	17,0	1,29				
12			12,5	0,95						
15					10,0	0,76				

TABELA XIII

Anodo : carbón		Electrolito : KF-HF + 0,25% LiF		S = 5,93 cm ²		T = 284°C		E _∞ = 1,85 voltios				
t(mseg)	N° : 1-15-7 i = 0,0049 A/cm ²		N° : 2-15-7 i = 0,0213A/cm ²		N° : 3-15-7 i = 0,0213 A/cm ²		N° : 4-15-7 i = 0,0246 A/cm ²		N° : 5-15-7 i = 0,0307 A/cm ²		N° : 6-15-7 i = 0,0365 A/cm ²	
	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)
0	68,5	4,62	73,5	4,96	76,3	5,14	72,0	4,86	72,0	4,86	71,5	4,84
0	54,0	3,64	40,0	2,70	43,0	2,90	35,0	2,36	38,0	2,56	39,0	2,63
0,5	37,0	2,50	27,5	1,85	29,0	1,96	25,0	1,69	26,2	1,77	25,0	1,69
1,0	30,5	2,06	22,0	1,48	23,9	1,61	21,0	1,42	21,3	1,44	20,9	1,41
2,0	21,0	1,42	15,0	1,01	16,5	1,11	15,0	1,01	16,2	1,09	15,5	1,05
3,0	15,3	1,03	10,8	0,73	12,0	0,81	11,3	0,76	13,0	0,88	12,0	0,81
4,0	11,8	0,80	7,7	0,52	9,2	0,62	9,0	0,61	10,2	0,69	9,5	0,64
5,0	9,1	0,61	6,0	0,40	7,3	0,49	7,0	0,47	8,5	0,57	7,8	0,53
6,0	7,0	0,47	4,9	0,33	6,2	0,42	6,2	0,42	6,9	0,47	6,2	0,42
7,0	5,5	0,37	4,0	0,27	5,8	0,39	5,9	0,40	5,9	0,40	5,0	0,34

$$\frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} = 1,86 \quad \frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} = -1,46 \quad \frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} = -1,46 \quad \frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} = -1,33 \quad \frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} = -1,23 \quad \frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} = -1,26$$

TABLA XIII

Anodo : carbón		Electrolito : KF-HF + 0,25% LiF		S = 5,93 cm ²		T = 284°C		E _∞ = 1,85 voltios			
Nº: 8-15-7 i = 0,0540 A/cm ²		Nº : 9-15-7 i = 0,0742 A/cm ²		Nº : 10-15-7 i = 0,0844 A/cm ²		Nº : 11-15-7 i = 0,105 A/cm ²		Nº : 12-15-7 i = 0,125 A/cm ²		Nº : 13-15-7 i = 0,131	
t(mseg)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(γ)	h(mm)
0	72,0	4,85	73,0	4,92	73,5	4,96	72,0	4,85	74,0	4,99	73,0
0	35,0	2,36	33,0	2,23	33,5	2,26	29,0	1,96	31,0	2,09	30,5
0,5	24,7	1,67	23,0	1,55	23,0	1,55	21,0	1,42	21,0	1,42	21,0
1,0	20,5	1,38	19,0	1,28	19,3	1,30	17,7	1,19	18,0	1,21	18,0
2,0	16,0	1,08	15,1	1,02	15,8	1,07	14,2	0,96	15,0	1,01	15,0
3,0	13,2	0,89	12,3	0,83	13,1	0,88	12,0	0,81	12,7	0,86	12,8
4,0	11,0	0,74	10,4	0,70	11,0	0,74	10,6	0,71	11,0	0,74	11,3
5,0	9,0	0,61	8,8	0,59	9,2	0,62	9,1	0,61	9,5	0,64	10,3
6,0	7,5	0,51	7,5	0,51	8,0	0,54	8,3	0,56	8,3	0,56	9,2
7,0	6,0	0,40	6,3	0,42	6,8	0,46	7,5	0,55	7,3	0,49	8,3

$$\frac{d\Delta E}{d \log.t} = -1,03$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log.t} = -0,97$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log.t} = -0,90$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log.t} = -0,80$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log.t} = -0,80$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log.t} = -0,80$$

TABLA XIII

Anodo		carbón		Electrolito		KF-HF + 0,25% LiF		S = 5,93 cm ²		T = 284°C		E _∞ = 1,85 voltios	
		N° 14-15-7		N° 15-15-7		N° 16-15-7		N° 17-15-7		N° 19-15-7		N° 20-15-7	
		i = 0,143 A/cm ²		i = 0,159 A/cm ²		i = 0,169 A/cm ²		i = 0,182 A/cm ²		i = 0,236 A/cm ²		i = 0,253 A/cm ²	
t(mseg)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)	ΔE(volts)	h(mm)
0	75,0	5,06	74,5	5,02	75,0	5,06	72,0	4,86	78,0	5,26	80,5	5,43	
0	30,5	2,05	31,5	2,12	29,0	1,96	32,0	2,16	30,5	2,05	31,0	2,09	
0,5	20,5	1,38	20,2	1,36	20,0	1,35	20,5	1,38	19,0	1,28	19,5	1,31	
1,0	17,7	1,19	17,1	1,15	17,0	1,15	17,2	1,16	16,0	1,08	17,0	1,15	
2,0	14,7	0,99	14,8	1,00	14,0	0,94	14,5	0,98	13,0	0,88	13,6	0,92	
3,0	12,8	0,86	12,5	0,84	12,0	0,81	12,4	0,84	11,0	0,74	11,7	0,79	
4,0	11,0	0,74	11,0	0,74	10,7	0,72	11,0	0,74	9,8	0,66	10,2	0,69	
5,0	9,8	0,66	10,0	0,67	9,4	0,63	10,0	0,67	9,0	0,61	9,4	0,63	
6,0	8,7	0,59	9,0	0,61	8,9	0,60	9,0	0,61	8,3	0,56	8,7	0,59	
7,0	7,8	0,53	8,0	0,54	8,3	0,56	8,3	0,56	7,8	0,53	8,0	0,54	

$$\frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} = -0,70$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} = -0,70$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} = -0,70$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log \cdot t} = -0,73$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log \cdot t}$$

$$= -0,66$$

$$\frac{d\Delta E}{d \log \cdot t}$$

$$= -0,66$$

b. Determinación de la tensión superficial.

Para aclarar ciertos hechos experimentales observados en la modificación de la tensión de los electrodos en función del tiempo, ha sido necesario determinar la tensión superficial de los electrolitos empleados. Como el objeto de esta medida era de tipo comparativo, se eligió una temperatura igual a 250°C, para todas estas experiencias. Además, el efecto de la temperatura sobre la tensión superficial es relativamente pequeño, de tal manera que los datos hallados son aplicables a todo el intervalo de temperatura de las experiencias.

Con este fin se ha utilizado el único método accesible para determinar la tensión superficial en sales fundidas, que consiste en obtener este dato a través de la presión necesaria para provocar el desprendimiento de una burbuja de gas en el extremo de un orificio capilar de radio conocido, sumergido hasta una profundidad previamente fijada dentro del líquido.

La situación especial del electrolito empleado en este trabajo ha conducido a buscar materiales con los cuales pudieran llevarse a cabo estas experiencias. Para tal fin se ha construido el aparato que se muestra en la figura 13. El mismo consta de un recipiente cilíndrico de cobre que contiene la sal fundida y se halla alojada en un hornillo a temperatura constante. Esta se controla mediante una termocupla que se encuentra encerrada en una vaina del mismo metal. Un capilar de níquel, con un extremo perfectamente cortado en ángulo de 90 grados y de 0.03 cm de diámetro interno (determinado como se indica más abajo), está sumergido hasta una profundidad de 2,3 cm debajo del nivel del electrolito. Por el otro extremo, está soldado a un tubo de cobre y unido por un tubo de polietileno a un manómetro de vidrio en forma de U, en donde se adiciona desde su extremo libre agua destilada mediante una bureta, en forma de gotas espaciadas que caen por la pared interior del tubo. El aparato era perfectamente desengrasado antes de cada determinación.

La tensión superficial, γ , está relacionada a la presión máxima, P , leída en el manómetro M , y al radio, r , del mismo mediante la siguiente ecuación:

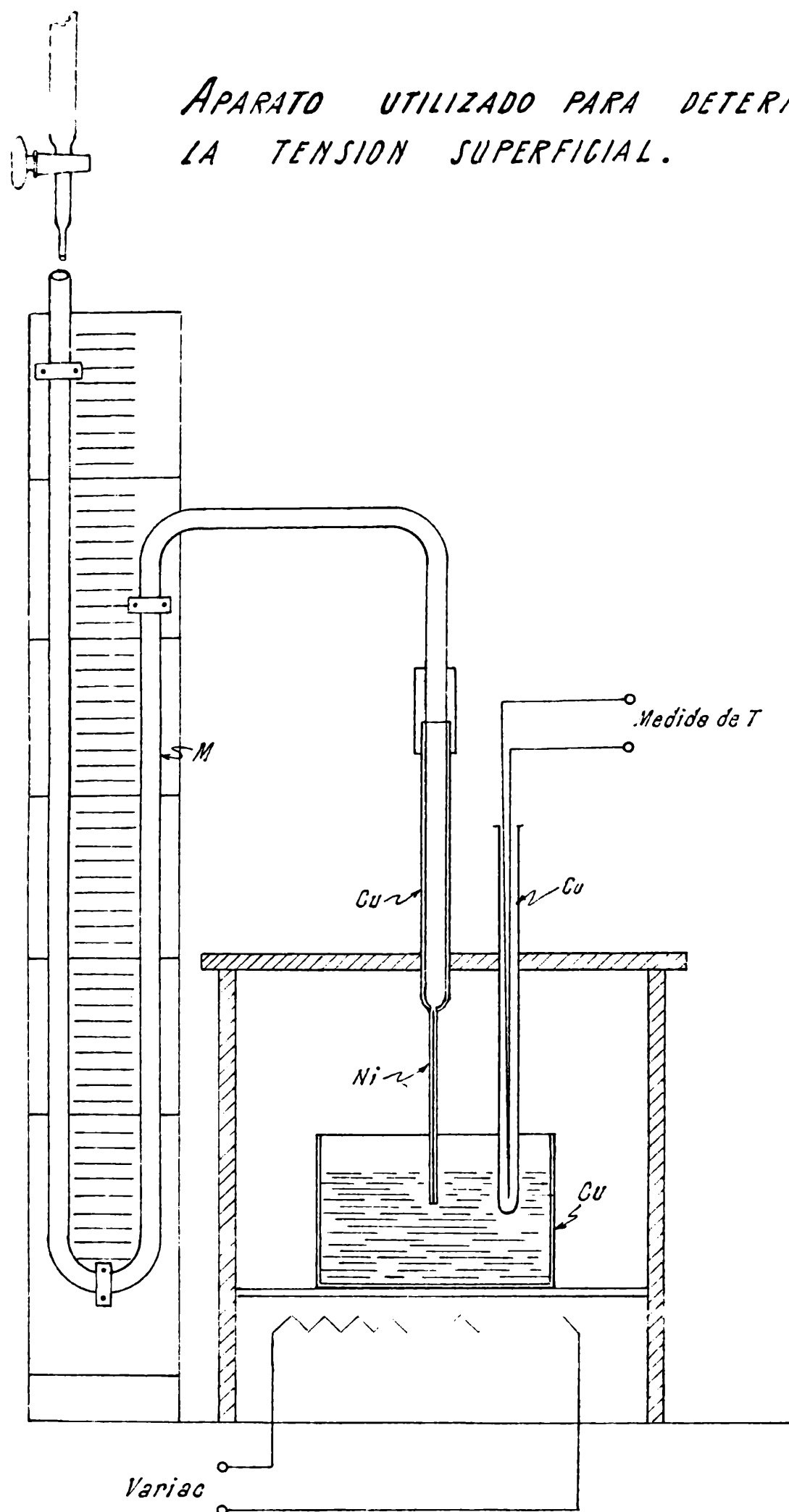


FIGURA 13

$$\gamma = \frac{r}{2} (P_{\max.} = hdg) \quad (1)$$

siendo h, la distancia entre el extremo del capilar y el nivel del líquido, d, la densidad del líquido y, g, la aceleración de la gravedad.

Con el objeto de conocer el radio medio del capilar se calculó el mismo determinando la presión máxima P, con un líquido de tensión superficial conocida; a tal efecto se empleó agua destilada. De esta forma se ha obtenido, conociendo

$$T = 25^{\circ}\text{C} \quad \gamma_{25^{\circ}\text{C}} = 71,8 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}} \quad h = 2,3 \text{ cm}$$

$$p = 70 \text{ mm} \quad P_{\max.} = pdg = 6867 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}^2}$$

el valor del radio del capilar:

$$r_{25^{\circ}\text{C}} = 0,030 \text{ cm} \quad (\text{promedio de 15 determinaciones})$$

Teniendo en cuenta que el coeficiente de dilatación para el níquel es:

$$\lambda = 13,97 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$$

no se incluye un error apreciable en la determinación de la tensión superficial, si se toma el valor de $r_{25^{\circ}\text{C}}$ para las experiencias con la sal fundida. La densidad a 250°C resulta ser $2,00 \text{ gr/cm}^3$.

Los valores hallados de la tensión superficial de los electrolitos se encuentran en las siguientes tablas:

1) Electrolito : KF-HF

p(cm)	P _{max.} ($\frac{\text{dinas}}{\text{cm}^2}$)	P _{max.} - hdg	$\gamma_{(1)} \frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$	$\gamma_{(2)} \frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$
13,5	13.243,5	8.731,0	131,0	138,4
13,5	13.243,5	8.731,0	131,0	138,4
13,5	13.243,5	8.731,0	131,0	138,4
13,5	13.243,5	8.731,0	131,0	138,4
13,5	13.243,5	8.731,0	131,0	138,4
13,5	13.243,5	8.731,0	131,0	138,4
13,5	13.243,5	8.731,0	131,0	138,4

$$\bar{\gamma}_{(1)} = 131,0 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}} \quad \bar{\gamma}_{(2)} = 138,4 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$$

2) Electrolito : KF-HF + 0,25% LiF

p(cm)	P _{max.} ($\frac{\text{dinas}}{\text{cm}^2}$)	P _{max.} -hdg	$\gamma_{(1)} \frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$	$\gamma_{(2)} \frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$
13,0	12.753,0	8.240,0	123,6	132,8
13,0	12.753,0	8.240,0	123,6	132,8
13,0	12.753,0	8.240,0	123,6	132,8
13,0	12.753,0	8.240,0	123,6	132,8
13,3	13.047,3	8.534,7	128,0	136,3
13,0	12.753,0	8.240,0	123,6	132,8
13,0	12.753,0	8.240,0	123,6	132,8
13,0	12.753,0	8.240,0	123,6	132,8
12,7	12.458,7	7.946,1	119,2	130,2

$$\bar{\gamma}_{(1)} = 123,6 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}} \quad \bar{\gamma}_{(2)} = 132,9 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$$

3) Electrolito : KF-HF + 0,50% LiF

p (cm)	$P_{\max.} \left(\frac{\text{dinas}}{\text{cm}^2} \right)$	$P_{\max.} - \text{hdg}$	$\gamma(1) \frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$	$\gamma(2) \frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$
12,5	12.262,5	7.749,9	116,2	128,1
12,5	12.262,5	7.749,9	116,2	128,1
12,5	12.262,5	7.749,9	116,2	128,1
12,5	12.262,5	7.749,9	116,2	128,1
12,7	12.478,7	7.946,1	119,2	130,2
12,7	12.478,7	7.946,1	119,2	130,2
12,3	12.066,3	7.553,7	113,3	126,1
12,8	12.556,8	8.044,2	120,7	131,2
12,8	12.556,8	8.044,2	120,7	131,2

$$\bar{\gamma}(1) = 117,5 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}} \quad \bar{\gamma}(2) = 129,0 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$$

En ellas, $\gamma(1)$ se refiere a la tensión superficial calculada con la ecuación (1), $\gamma(2)$, a la calculada con la ecuación aproximada propuesta por Boardman, Palmer y Heymann (54) :

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{P_1}{P_2}$$

donde el subíndice 1, se refiere al agua y el 2, a la sal fundida desconocida.

Durante las experiencias realizadas dentro de un mismo día, el ataque operado sobre el capilar de níquel no afecta los resultados. Solo después de varios días de trabajo se observó una modificación sensible en los valores de γ , debida únicamente a un cambio del radio del capilar, que se comprobó por medio de otra calibración; pero los valores de la tensión superficial fueron perfectamente reproducibles. En la literatura existen datos de γ para otras sales fundidas. Los datos obtenidos aquí, son comparables a los de otras sales fundidas (55) (56).

CAPITULO II

LOS RESULTADOS DE LAS EXPERIENCIAS

2.0 ANALISIS DE LAS CURVAS POTENCIAL - TIEMPO

TIPOS DE POLARIZACION

a. El sobrepotencial óhmico para el sistema C / KF-HF / Cu.

En las experiencias en las cuales se ha eliminado convenientemente el agua se han obtenido oscilogramas que representan las curvas de caída de potencial con el tiempo, tal como se ve en las figuras 9, 10, 11 y 12, donde aparece, cuando la corriente es interrumpida, primeramente una caída instantánea relativamente grande del potencial; luego sigue una caída más lenta. En todos los casos la caída total del potencial hasta alcanzar un valor estable transcurre en un tiempo comprendido aproximadamente entre 10 a 15 milisegundos desde la interrupción de la electrólisis. Por último esta caída llega a un potencial a tiempo infinito igual a $1,75 \pm 0,05$ voltios, que se mantiene prácticamente constante y que ha sido registrada con el potenciómetro Sargent.

Con el objeto de analizar separadamente las distintas partes de la curva y de establecer la naturaleza del sobrepotencial que se manifiesta en las curvas de descenso, conviene hallar, en primer lugar, cual es el sobrepotencial óhmico del electrodo. Este se pone en evidencia en el salto instantáneo del potencial del electrodo desde el valor estacionario durante la electrólisis, E_{total} , hasta el valor correspondiente, dentro de la velocidad de respuesta del osciloscopio, al potencial que toma el electrodo en el instante en que cesa la electrólisis, $E_{t=0}$.

La diferencia $E_{total} - E_{t=0}$, corresponde entonces a una diferencia de potencial que, por el hecho de que su desaparición es instantánea, lo designaremos sobrepotencial óhmico total η_R . La diferencia $E_{total} - E_{t=0}$ depende, evidentemente, de la densidad de corriente, tal como se indica en las tablas XIV a XXI. Representando gráficamente el sobrepotencial óhmico total en función de la densidad de corriente, se obtiene una curva que presenta en forma clara un umbral de descomposición del tipo óhmico del electrolito.

TABLA XIV

Anodo : grafito Electrolito : KF-HF S = 3,67 cm²
 T = 256°C $\bar{E}_\infty = 1,75$ voltios

Exper. N°	$i \times 10^3$ (A/cm ²)	ΔE_t (V)	$\Delta E_{t=0}$ (V)	η_R (V)	$-\frac{d\Delta E}{d \log.t}$
1-9-6	14,4	2,46	1,87	0,59	-
2 "	14,0	2,72	2,13	0,59	0,33
3 "	22,3	2,97	2,13	0,84	0,67
4 "	29,9	3,72	2,13	1,59	0,54
5 "	43,5	4,15	1,74	2,41	0,54
6 "	57,1	4,25	1,68	2,57	0,54
7 "	73,4	4,45	1,68	2,77	0,48
8 "	95,2	4,65	1,48	3,17	0,48
9 "	122,5	4,55	1,35	3,15	0,40
10 "	150,0	5,06	1,42	3,64	0,50
11 "	191,0	5,15	1,35	3,80	0,45
12 "	190,0	5,24	1,35	3,89	0,45
13 "	258,0	5,26	1,29	3,97	0,48
14 "	354,0	5,32	1,23	4,05	0,47
15 "	425,0	5,55	1,10	4,45	0,47
16 "	500,0	5,55	1,29	4,26	0,47
17 "	626,0	5,95	1,16	4,79	0,47
18 "	680,0	6,00	1,10	4,90	0,47
19 "	816,0	6,06	1,10	4,96	0,47

TABLA XV

Anodo : grafito Electrolito : KF-HF S = 1,98 cm²
 T = 251 °C $\bar{E}_\infty = 1,80$ voltios

Exper.Nº	$i \times 10^3$ (A/cm ²)	ΔE_t (V)	$\Delta E_{t=0}$ (V)	η_R (V)	$-\frac{d\Delta E}{d \log.t}$
1-15-4	238,0	8,10	1,60	6,50	0,53
2-15-4	231,0	8,20	1,64	6,56	-
3-15-4	430,0	9,40	1,87	7,53	0,50
4-15-4	410,0	9,60	1,87	7,73	0,50
5-15-4	710,0	9,80	1,78	8,02	0,50
6-15-4	760,0	9,80	1,60	8,20	0,50
7-15-4	1100,0	10,90	1,69	9,21	0,46
8-15-4	1100,0	10,90	1,62	9,48	0,46

TABLA XVI

Anodo grafito Electrolito KF-HF S = 1,79 cm²
 T = 254 °C $\bar{E}_\infty = 1,80$ voltios

Exper.Nº	$i \times 10^3$ (A/cm ²)	ΔE_t (V)	$\Delta E_{t=0}$ (V)	η_R (V)	$-\frac{d\Delta E}{d \log.t}$
3-5-4	256,0	3,98	1,50	2,48	0,50
4-5-4	500,0	5,05	1,47	3,58	0,50
5-5-4	840,0	5,50	1,50	4,00	0,50
6-5-4	1150,0	6,00	1,82	4,18	0,63
7-5-4	1480,0	6,60	1,95	4,65	0,63
8-5-4	1840,0	7,20	2,04	5,16	0,70

TABLA XVII

Anodo : carbón Electrolito : KF-HF S = 4,43 cm²
 T = 254 °C $\bar{E}_0 = 1,75$ voltios

Exper. N°	$i \times 10^3$ (A/cm ²)	ΔE_t (V)	$\Delta E_{t=0}$ (V)	η_R (V)	$-\frac{d\Delta E}{d \log \cdot t}$
1-19-4	34,0	3,46	2,32	1,14	-
2-19-4	29,0	3,46	2,37	1,09	-
3-19-4	62,0	4,15	2,28	1,87	0,83
4-19-4	155,0	5,55	2,00	3,55	0,58
5-19-4	270,0	6,00	1,80	4,20	0,60
6-19-4	450,0	6,48	2,00	4,48	-
7-19-4	450,0	6,55	2,50	4,05	0,60
8-19-4	580,0	6,65	1,91	4,74	0,60
9-19-4	730,0	7,00	1,80	5,20	0,60
10-19-4	850,0	8,75	2,46	6,29	0,81
11-19-4	900,0	8,20	2,36	5,84	0,73
13-19-4	1020,0	7,75	2,18	5,57	0,86
14-19-4	735,0	6,90	2,00	4,90	0,65
15-19-4	450,0	6,26	1,80	4,46	-
16-19-4	290,0	6,20	2,00	4,20	0,65

TABLA XVIII

Anodo : carbón Electrolito : KF-HF +0,25% LiF S = 5,93 cm²
 T = 255°C $\bar{E}_0 = 1,80$ voltios

Expor. N°:	$i \times 10^3$ (A/cm ²)	ΔE_t (V)	$\Delta E_{t=0}$ (V)	η_R (V)	$-\frac{d\Delta E}{d \log(t+3)}$
1-14-7	5,5	5,82	4,05	1,77	-
2 "	20,0	5,56	3,17	2,39	-
3 "	23,5	5,75	3,48	2,27	-
4 "	23,5	5,75	3,32	2,43	-
6 "	23,5	5,55	3,48	2,07	-
7 "	30,0	5,60	3,17	2,43	-
8 "	35,0	5,45	3,02	2,43	-
9 "	44,0	5,70	3,48	2,22	-
10 "	51,0	5,70	2,88	2,82	-3,46
11 "	59,0	5,70	2,80	2,90	-3,50
12 "	59,0	5,90	3,10	2,80	-
13 "	76,0	5,55	2,96	2,59	-2,93
14 "	93,0	5,65	2,64	3,01	2,36
15 "	110,0	5,55	2,58	2,97	-2,06
16 "	128,0	5,60	2,54	3,06	2,23
17 "	140,0	5,60	2,44	3,16	-2,06
18 "	152,0	5,90	2,50	3,40	-2,06
19 "	169,0	5,83	2,58	3,25	-2,06
20 "	202,0	5,98	2,33	3,65	-2,23
21 "	231,0	6,12	2,51	3,61	-2,16
22 "	253,0	6,16	2,51	3,65	-

TABLA XIX

Anodo : carbón Electrolito : KF-HF + 0,5% LiF S = 4,05 cm²
 T = 255°C $\bar{E}_0 = 1,75$ voltios

Exper. N°	$i \times 10^3$ (A/cm ²)	ΔE_t (V)	$\Delta E_{t=0}$ (V)	η_R (V)	$-\frac{d\Delta E}{d \log t}$	θ
1-12-7	11,8	4,14	3,30	0,84	1,86	3
2-12-7	13,3	4,30	3,50	0,80	1,86	3
3-12-7	18,5	4,36	3,27	1,09	1,76	3
4-12-7	39,5	4,47	3,10	1,37	1,73	3
5-12-7	48,0	4,43	3,16	1,27	1,80	3
6-12-7	54,3	4,43	3,16	1,27	1,80	3
7-12-7	61,8	4,55	3,16	1,39	1,66	3
8-12-7	71,6	4,49	2,98	1,51	1,40	2
9-12-7	86,4	4,45	2,98	1,47	1,00	1
10-12-7	93,9	4,49	2,98	1,51	1,00	1
11-12-7	111,0	4,47	2,87	1,60	0,63	0
12-12-7	123,0	4,56	2,76	1,60	0,63	0
13-12-7	138,0	4,50	2,72	1,78	0,63	0
14-12-7	160,0	4,36	2,24	2,12	0,56	0
15-12-7	188,0	4,36	2,30	2,06	0,63	0
16-12-7	198,0	4,42	2,24	2,18	0,53	0
17-12-7	265,0	4,55	2,12	2,43	0,56	0
18-12-7	309,0	4,55	1,84	2,71	0,46	0
19-12-7	363,0	4,70	1,84	2,86	0,46	0
20-12-7	363,0	4,70	1,95	2,75	0,46	0

TABLA XX

Anodo : grafito Electrolito : KF-HF + 0,5% LiF S = 3,86 cm²
 T = 250 °C $\bar{E}_\infty = 1,80$ voltios

Exper. N°	$i \times 10^3$ (A/cm ²)	ΔE_t (V)	$\Delta E_{t=0}$ (V)	η_R (V)	$-\frac{d\Delta E}{d \log t}$	σ
1-23-6	8,0	4,34	3,58	0,76	2,20	4
2-23-6	8,0	4,34	3,58	0,76	2,40	4
3-23-6	10,3	4,34	3,58	0,76	2,40	4
4-23-6	27,2	5,04	3,30	1,74	2,30	4
5-23-6	30,6	5,15	3,37	1,78	2,16	3
6-23-6	39,0	5,16	2,96	2,20	2,00	3
7-23-6	52,0	5,10	2,82	2,28	1,86	3
8-23-6	78,0	5,15	2,76	2,39	1,70	3
9-23-6	104,0	4,95	2,76	2,19	1,56	2
10-23-6	142,0	5,04	2,54	2,50	1,00	1
11-23-6	168,0	5,38	2,41	2,97	1,00	1
12-23-6	210,0	5,38	2,34	3,04	0,96	1
13-23-6	298,0	5,70	2,54	3,16	0,70	0
14-23-6	388,0	5,70	2,13	3,57	0,70	0
15-23-6	368,0	5,77	2,20	3,57	0,70	0

TABLA XXI

Anodo : grafito Electrolito : KF-HF + 0,5% LiF S = 3,86 cm²
 T = 252°C $\bar{E}_c = 1,70$ voltios

Exper.Nº	$i \times 10^3$ (A/cm ²)	ΔE_t (V)	$\Delta E_{t=0}$ (V)	η_R (V)	$-\frac{d\Delta E}{d\log(t+3)}$
1-24-6	15,0	2,60	2,60	-	
3-24-6	22,5	3,22	3,10	0,12	-
4-24-6	26,0	3,30	2,98	0,32	2,70
5-24-6	35,0	3,41	2,92	0,49	2,63
6-24-6	41,5	3,54	2,68	0,86	1,40
7-24-6	49,0	3,76	2,60	1,16	1,40
8-24-6	49,0	3,85	2,74	1,11	1,40
9-24-6	53,0	3,86	2,67	1,19	1,30
11-24-6	59,0	3,97	2,67	1,30	1,36
12-24-6	62,0	4,10	2,60	1,50	1,36
13-24-6	65,0	4,15	2,36	1,79	1,26
					$\frac{d\Delta E}{d\log(t+1)}$
16-24-6	117,0	5,20	2,24	2,96	0,83
17-24-6	150,0	5,40	2,30	3,10	0,83

Las curvas sobrepotencial óhmico total - densidad de corrientes, tienen la misma forma que las halladas habitualmente en los efectos de polarización total de sistemas electroquímicos en medio acuoso y presentan dos partes bien definidas, tal como se ve en las figuras 14 y 15. Las dos porciones rectas representan el cumplimiento de la ley de Ohm en condiciones de resistencias eléctricas diferentes. Para la primera parte, la resistencia óhmica resulta entre 10 y 30 ohmios; para la segunda del orden de un ohmio. Se ha observado que en donde comienza esta segunda parte de la curva se inicia el desprendimiento de flúor. Por lo tanto, la extrapolación de esa recta a valores de $i=0$, conduce a un sobrepotencial eléctrico del electrodo de naturaleza óhmica por encima del cual comenzaría el desprendimiento del flúor del sistema.

El desprendimiento del flúor sobre el electrodo está asociado, por lo tanto, a dos sobrepotenciales η_{R_1} y η_{R_2} de naturaleza óhmica que analizaremos más adelante en cuanto a su origen, y cuyas magnitudes dependen de la composición del electrolito, según se puede ver en las figuras 14 y 15.

Siendo ello así, la recta de pendiente menor que se encuentra vinculada a η_{R_2} debe representar la resistencia óhmica del electrolito interpuesto entre los electrodos entre los cuales se ha medido ese potencial. En efecto esa magnitud se puede calcular fácilmente con los datos de la bibliografía referentes al sistema que constituye nuestro electrolito. La disposición de los electrodos y las líneas de fuerza del campo eléctrico en la cuba hacen que R se pueda hacer semejante, en primera aproximación a la resistencia eléctrica de un paralelepípedo de electrolito cuyos lados son: el diámetro del electrodo, la distancia entre ambos y la profundidad a que se hallan sumergidos en la solución. Para conocer entonces la resistencia aplicando la ley de Ohm, se necesita la conductancia específica, K , del electrolito. Ella se obtiene para las condiciones experimentales empleadas, de los datos de International Critical Tables (57), y del trabajo de Schumb, Young y Radimer (51), en donde se ha hallado la dependen-

Fig. 14

REPRESENTACIÓN GRAFICA DEL SOBREPOTENCIAL OHMICO TOTAL EN FUNCION DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE

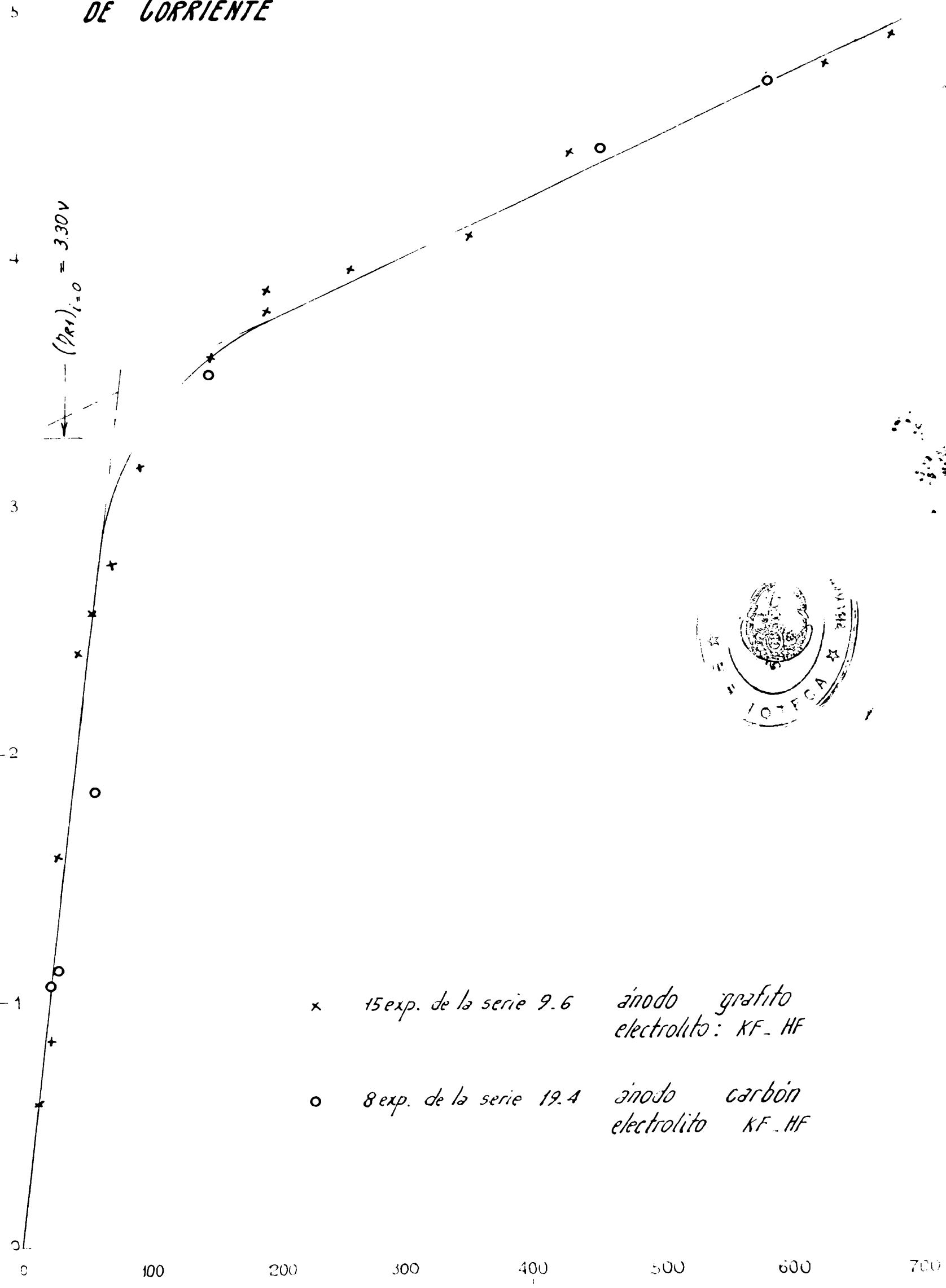
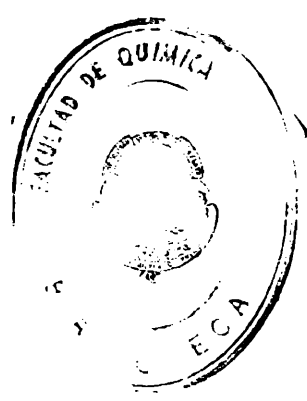
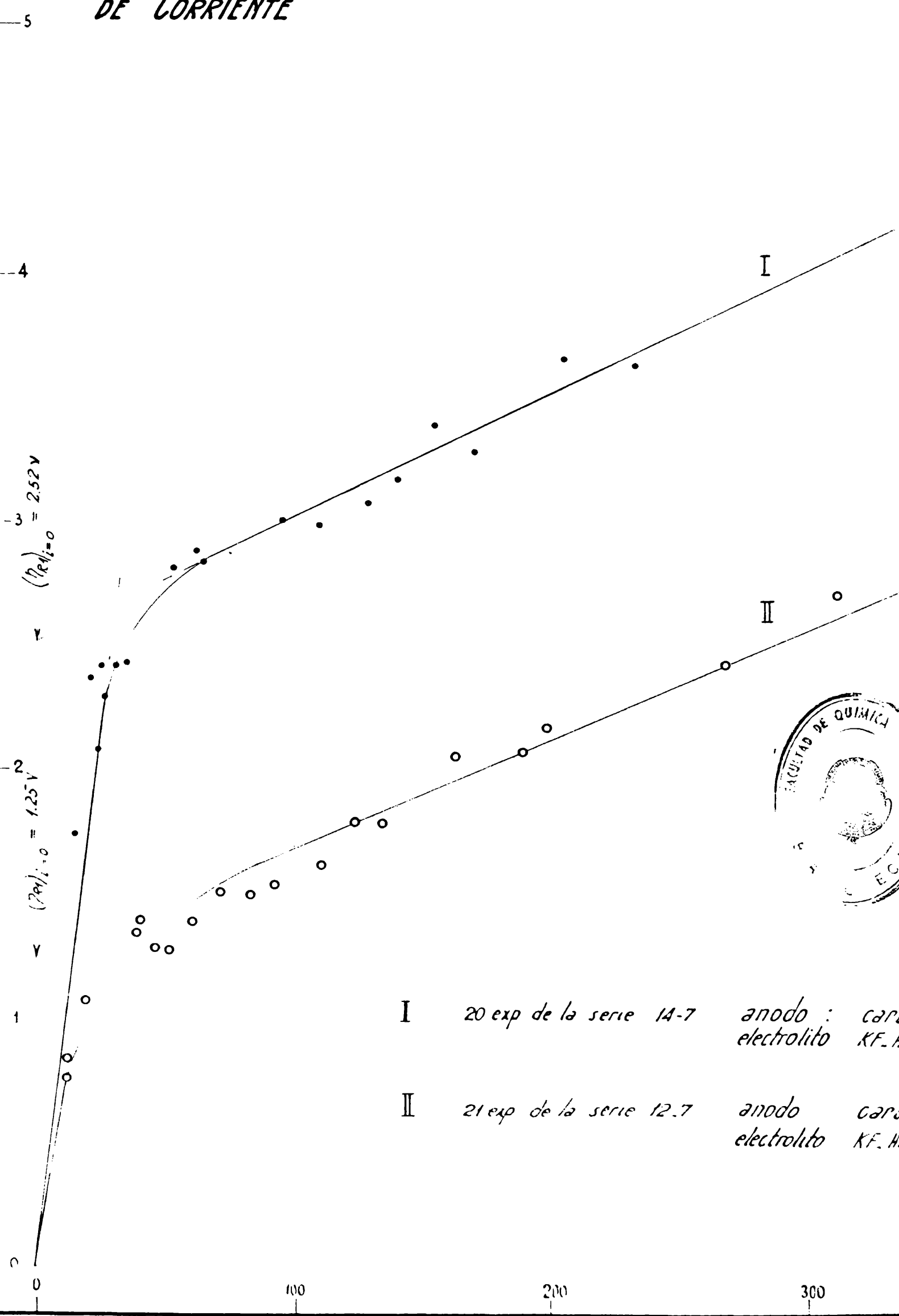


Fig. 45

REPRESENTACIÓN GRAFICA DEL SOBREPOTENCIAL OHMICO TOTAL EN FUNCIÓN DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE



- I 20 exp de la serie 14-7 anodo : carbon
electrolito KF-HF+025%...
- II 21 exp de la serie 12.7 anodo carbon
electrolito KF-HF+050%Li

$10^3 (Amp \cdot cm^2)$

cia de la conductancia con la concentración para el sistema bifluoruro de potasio puro. Resulta así K igual a $0,90 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y para la geometría mencionada antes, los valores de R calculados están muy cercanos a los hallados con la pendiente de la segunda recta, como se puede ver en la tabla siguiente.

TARLA XXII

Electrolito	Anodo	S	$R_{\text{calc.}}$	$R_{\text{exper.}}$	$(\eta_{R_1})_{i=0}$
		cm^2	$\left(\frac{1}{K} \frac{d}{s}\right) \Omega$	$\left(\frac{\Delta E}{\Delta I}\right) \Omega$	(V)
<u>KF-HF</u>	grafito	1,79	0,35	0,66	3,00
	"	6,87	1,50	1,26	3,52
	"	3,67	0,79	0,67	3,30
	carbón	4,43	0,96	0,55	3,30
<u>KF-HF + 0,25% LiF</u>					
	carbón	5,93	1,30	0,84	2,55
<u>KF-HF + 0,50% LiF</u>					
	grafito	3,86	0,83	1,14	1,80
	"	3,86	0,83	0,93	1,56
	carbón	4,05	0,90	1,10	1,30

Esto confirma, en definitiva, que el segundo sobrepotencial óhmico η_{R_2} es debido a la resistencia del electrolito.

La otra parte de la curva, que muestra una variación del potencial del ánodo con el tiempo responde a un fenómeno más complicado que analizaremos a continuación.

b. Sobre la naturaleza y sentido de la fuerza electromotriz de la pila resultante en la celda electrolítica a "tiempo infinito".

Con el objeto de aclarar el significado del potencial determinado a "tiempo infinito" con el potenciómetro Registrador, y de determinar el sentido de la pila formada en el interior de la celda, se han realizado unas experiencias a temperatura ambiente utilizando electrodos de carbono en una celda conteniendo una solución de ácido sulfúrico aproximadamente normal.

Las experiencias fueron realizadas en la forma indicada en las páginas anteriores, determinando el potencial del electrodo a tiempo infinito después de electrolizar la solución durante un cierto tiempo con una intensidad de corriente $I = 50 \text{ mA}$. Los resultados obtenidos son los siguientes:

1) Con electrodos de grafito: Se dejó electrolizar durante 15 minutos luego de los cuales se interrumpió la electrólisis y se registró la caída de tensión entre los electrodos ánodo y cátodo. Se obtuvo un descenso del potencial desde 3,15 voltios en el momento de corte, hasta 1,48 voltios a "tiempo infinito".

2) Con electrodos de platino: La misma experiencia se realizó entre electrodos de platino obteniéndose un potencial base de 1,43 voltios aproximadamente. El potencial inicial fué también de 3,15 voltios.

3) Con electrodo de calomel como electrodo de referencia y ánodo de grafito: Se obtuvo la misma caída anterior y un potencial base igual a 0,70 volts.

4) Con electrodo de calomel como electrodo de referencia y cátodo de grafito: Se obtuvo una línea sin modificaciones de potencial a la altura de 0,83 volts.

Esta experiencia demuestra claramente que la caída del potencial al interrumpirse la electrólisis origina al "tiempo infinito" una pila, constituida por un electrodo de hidrógeno y uno de oxígeno y por lo tanto la fuerza electromotriz obtenida a "tiem-

po infinito" corresponde a la de una pila cuya reacción espontánea es opuesta a la que se producía durante la electrólisis.

Los valores obtenidos con electrodos de platino y de carbono son muy cercanos y lo mismo la suma de los potenciales medidos con respecto al electrodo de calomel. Ellos corresponden a una pila cuyo cátodo es un electrodo de hidrógeno y el ánodo uno de oxígeno. Las diferencias del orden de 30 - 50 milivolts son perfectamente explicables por diferencia de concentración del electrolito y la distinta porosidad de los electrodos.

Por otra parte es interesante mencionar que en este sistema también la reacción catódica ocurre mucho más rápidamente que la anódica puesto que la caída del potencial catódico es prácticamente instantánea. No ocurre lo mismo con la reacción anódica. La explicación de la reacción de desprendimiento de oxígeno no está completamente aclarada, sin embargo, en este caso ha servido para interpretar el signo y sentido del potencial a "tiempo infinito".

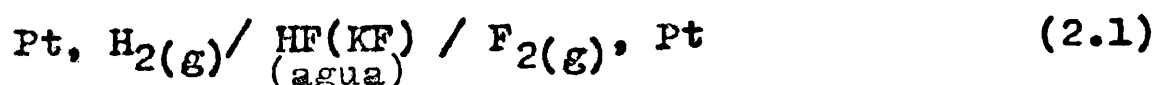
Con estas consideraciones podemos encarar con seguridad el decremento en el potencial de electrodo observado luego de la caída instantánea, anteriormente estudiada.

c. El potencial de descomposición termodinámico del bifluoruro de potasio. Significado del potencial a "tiempo infinito".

Las reacciones totales que ocurren en la electrólisis del sistema KF-HF entre electrodos de carbono y de cobre son las siguientes:

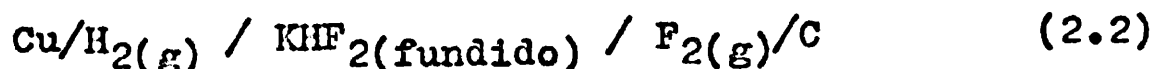


Fredenhagen y Krefft (49) (58) han medido la fuerza electromotriz de la pila:

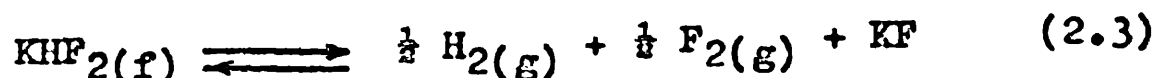


a 0°C y han hallado que $E_{0^\circ\text{C}}$ es igual a 2,768 volts y que el calor de formación molar del fluoruro de hidrógeno, ΔH_f° , es igual a 62,6 Kcal. Estas magnitudes son asignadas solamente a la reacción anódica ya que el potencial del electrodo de hidrógeno ha sido tomado como referencia. Los datos mencionados, a pesar de que algunos autores los hacen extensivos al electrolito bifluoruro de potasio fundido, no pueden sin embargo, ser utilizados como tales por las razones que se analizan a continuación.

En el sistema estudiado en el presente trabajo resulta formada, como consecuencia de la electrólisis, la siguiente pila:



en donde aparecen los electrodos del tipo señalado por la pila (2.1) cuya fuerza electromotriz, D_0 , se opone al desarrollo de la electrólisis. Si durante la electrólisis se ha alcanzado un potencial igual al valor D_0 , entonces la reacción que ocurre en el sistema resultante, en equilibrio, está representada por la ecuación:



según la cual existe solamente semejanza con la ecuación de la pila (2.1). En efecto, si se tratara exactamente del mismo sistema, el cálculo del potencial termodinámico de descomposición resultaría inmediato, puesto que para la reacción:



la constante de equilibrio está representada según Simons (58) por:

$$\log \frac{P_{\text{HF}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{F}_2}} = \frac{28.000}{T} + 1,05 \quad (2.5)$$

por lo tanto, a la temperatura de 529°K, resulta:

$$\log K = 53,95; \quad \Delta G_{529^\circ\text{K}}^0 = 130 \text{ Kcal/mol}$$

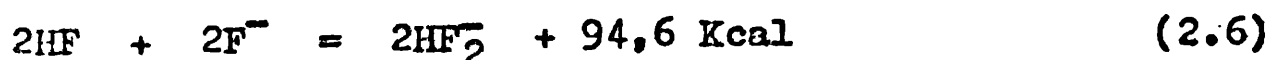
y el potencial de descomposición termodinámico correspondiente:

$$D_{529^\circ\text{K}}^0 = 2,83 \text{ voltios}$$

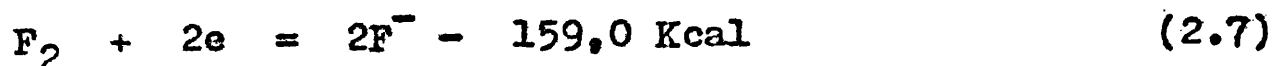
Sin embargo, este potencial de descomposición no puede utilizarse directamente como tal en el sistema que se estudia puesto que, en primer lugar, el HF no existe simplemente como solvente; además, y lo que es más importante, se halla estequiométricamente unido a los iones fluoruro formando el ión-molécula HF_2^- . La estructura del HF_2^- ha sido confirmada por análisis con rayos X, hallándose una distancia entre F-F en el cristal con iones HF_2^- mucho mayor que la distancia encontrada entre flúor y flúor en la molécula de flúor. Lo mismo ocurre con la distancia entre el hidrógeno y el flúor del ión HF_2^- y del fluoruro de hidrógeno, deduciéndose entonces que el hidrógeno debe ocupar en el ión HF_2^- una posición tal, que facilita la separación de un ión fluoruro del HF_2^- , como ocurre durante la electrólisis, en relación a la misma separación partiendo del fluoruro de hidrógeno.

Por lo tanto, el cálculo del potencial termodinámico de descomposición, D_0 , debería ser encarado, en este caso, teniendo en cuenta a las reacciones de formación del ión HF_2^- y a la deformación de los iones fluoruro a partir de la molécula de flúor. Los datos termodinámicos disponibles permiten realizar solamente un cálculo aproximado del potencial de descomposición a 25°C para la reacción anódica, de la siguiente manera:

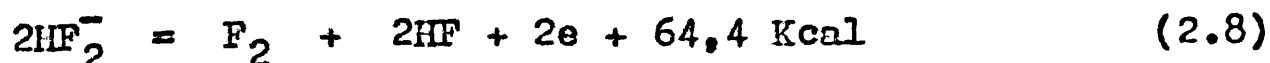
Davies (59), ha calculado la variación de entalpía, ΔH , de la primera reacción:



y para la segunda, los datos de la última circular del National Bureau of Standards (60) son:



Por lo tanto, sumando estas dos reacciones y ordenando convenientemente el resultado, se obtiene:



La incertidumbre en el conocimiento de la variación de la entalpía de la reacción (2.6), que es un dato teórico, no permite un cálculo exacto. Sin embargo, estimando que el valor de la variación de entropía, ΔS , de estas reacciones es relativamente bajo, lo cual en principio es correcto (National Bureau of Standards (60)), puede utilizarse el ΔH de la reacción (2.8) para conocer, dentro de un error del 10 al 15 %, el valor del potencial de descomposición, D_0 , para la reacción anódica del sistema en consideración. Así resulta:

$$D_0 \text{ } 25^\circ\text{C} = \frac{64.400}{2} \times \frac{4,185}{96.500} = 1,39 \text{ voltios} \quad (2.9)$$

Si se tiene en cuenta ahora que el potencial del electrodo usado como referencia está desplazado en 0,24 voltios con respecto al de un electrodo de hidrógeno, de un electrolito cuya actividad de iones, hidrógeno es unitaria, en razón de que la actividad de esos iones en el sistema es igual a $8,09 \times 10^{-5}$ moles/litro, resultará, por lo tanto, que al valor de 1,39 voltios que estaba referido al electrodo de hidrógeno normal, debe adicionarse 0,24 volts para que pueda ser comparado con las condiciones experimentales actuales. Por ello entonces:

$$D_0 \text{ a } 25^\circ\text{C} = 1,63 \text{ voltios} \quad (2.10)$$

Ahora bien, no obstante que no se pueda calcular D_0 a 254°C , sin embargo, la experiencia recogida con electrodos de cloruros fundidos (61) y el mismo cálculo señalado antes para el potencial de descomposición de la reacción (2.4), hacen que dentro del error con que ha sido hallado aquel valor, el mismo sea también aceptable para esa temperatura.

El potencial de descomposición termodinámico, D_0 , calculado de esta manera está, entonces, próximo al valor experimental hallado para el potencial a "tiempo infinito" que oscila entre 1,70 y 1,80 voltios. Es decir, que desaparecidos todos los procesos irreversibles que afectan al electrodo, éste alcanza, después de un tiempo relativamente largo, un potencial que corresponde a la fuerza electromotriz de la pila reversible. Este último, sumado a los diferentes sobrepotenciales provocados por fenómenos de polarización, es el potencial que hay que vencer con el fin de conseguir realizar la electrolisis del sistema.

El potencial a "tiempo infinito" se puede identificar, entonces, con el potencial de descomposición termodinámico de la reacción anódica y, fijado el electrodo de hidrógeno como electrodo de referencia, con el potencial de descomposición de todo el sistema. Esto último aparece también confirmado en el hecho de que el potencial a "tiempo infinito" obtenido midiendo el ánodo con respecto al electrodo de referencia coincide con el de la medición efectuada entre el ánodo y el cátodo de la celda electrolítica.

d. La existencia de un sobrepotencial asociado a una reacción de intercambio de electrones.

En los párrafos anteriores hemos indicado que el potencial a "tiempo infinito", E_{∞} , se puede identificar con el valor de la fuerza electromotriz de una pila reversible que está formada por un electrodo de flúor y uno de hidrógeno, frente al electrolito bifluoruro de potasio.

En el caso más general (62) (63), el potencial total, E_t , del electrodo de flúor en el instante en que la electrólisis es interrumpida, está constituido por el potencial de la pila reversible, E_{∞} ; por los dos sobrepotenciales de tipo óhmico, η_{R_1} y η_{R_2} que afectan al electrodo y al electrolito interpuesto entre él y el electrodo de referencia; por un sobrepotencial de concentración, η_c , y por uno de activación, η_a . Resulta entonces:

$$E_t = E_{\infty} + \sum \eta_{R_i} + \eta_c + \eta_a \quad (2.11)$$

donde η_c representa el sobrepotencial debido a modificaciones de la concentración en las zonas adyacentes al electrodo y η_a representa un sobrepotencial de activación vinculado, probablemente, a la reacción más lenta que tiene lugar en el mecanismo de la electrodeposición del flúor.

Evidentemente, la suma $\eta_c + \eta_a$ tal como se deduce de las tablas, tiene en este caso un valor apreciable, y si bien es difícil estimar cuánto vale η_c , su valor tiene que ser necesariamente mucho más bajo que el de η_a , por las razones que se indican a continuación:

- 1) No se ha observado una corriente límite, en las experiencias con altos valores de potencial anódico, la cual por otra parte es poco probable, por tratarse de una sal fundida con una reacción de desprendimiento gaseoso sobre el electrodo;
- 2) La caída del sobrepotencial con el tiempo varía muy poco con la

densidad de corriente, especialmente para valores altos de ésta última.

3) Esa caída tiene lugar en un tiempo tan corto que no se puede explicar por modificaciones de concentración, tal como se analiza más adelante.

Por lo tanto, las curvas registradas osciloscópicamente, corresponden al decaimiento de un sobrepotencial de activación. Se ha hecho un estudio de esas curvas y se ha observado que responden a un descenso lineal del potencial en función logarítmica del tiempo, de la misma forma prevista en los descensos del sobrepotencial de activación de un electrodo a gas cuando existe una reacción electroquímica que determina el curso de la electrólisis.

Analizaremos estas curvas a la luz de la teoría desarrollada por Bockris y Potter (1) (64), en la cual se acepta la existencia de un estado intermedio de complejo activado en la cinética de la reacción de electrodo.

Tanto para las curvas de ascenso como para las de descenso es posible aplicar la teoría mencionada, que los autores desarrollaron especialmente para la reacción de desprendimiento de hidrógeno en medio acuoso. En efecto, en un electrodo totalmente polarizable, la corriente neta en el ánodo (i_a) es la suma de la corriente del condensador formado sobre el mismo, (i'), y de la corriente faradaica (i''):

$$i_a = i' + i'' \quad (2.12)$$

La primera está relacionada con la capacidad diferencial de la doble capa eléctrica, cuando no hay transferencia de cargas a través de la doble capa, por la ecuación:

$$-C d\eta_{a t} = i' dt \quad (2.13)$$

siendo $d\eta_{a t}$ y dt los cambios infinitesimales del sobrepotencial y del tiempo y C la capacidad de la doble capa eléctrica. Si $\eta_{a t}$ y η_{∞} son los respectivos valores para $t=t$ y $t = t_{\infty}$, la existencia de un

sobrepotencial de activación ligado a las reacciones del electrodo, de la siguiente relación:

$$- \frac{C \, d\eta_{a \, t}}{dt} = i_a - i_0 \left[e^{-\frac{\alpha \eta_{at} F}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) \eta_{at} F}{RT}} \right] \quad (2.14)$$

donde α es el coeficiente de transferencia, i_0 la densidad de la corriente de intercambio, y los otros símbolos tienen su significado habitual.

Admitiendo en primera aproximación, que $dC/d\eta = 0$ resulta, para valores de $\eta_{a \, t}$ grandes y positivos que:

$$- \frac{C \, d\eta_{a \, t}}{dt} = i_a + i_0 \left[e^{-\frac{(1-\alpha) \eta_{at} F}{RT}} \right] \quad (2.15)$$

la cual para valores de $i''/i_a \longrightarrow 0$ permite obtener:

$$i_a = \dagger C \left| \frac{d\eta}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} \quad \left. \vphantom{i_a} \right\} \text{ en la carga} \quad (2.16)$$

Esta expresión permite hallar la capacidad de la doble capa eléctrica del electrodo si se conoce la curva de ascenso del potencial del electrodo.

Para aplicar la ecuación (2.14) a las curvas de descenso conviene escribirla así:

$$- \frac{C \, d\eta'_t}{dt} = - i_0 \left[e^{-\frac{\alpha \eta_t F}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) \eta_t F}{RT}} \right] \quad (2.17)$$

$$C \, d\eta_t = i_0 \left[e^{-\frac{\alpha \eta_t F}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) \eta_t F}{RT}} \right]$$

donde η'_t es el sobrepotencial t segundos después de comenzado el

descenso. Integrando (2.17) resulta:

~ η - 0.1

η
LL ^{RT}
F

$$t = \frac{CRT}{i_0 \alpha F} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) \Delta \eta'_t \cdot F}{RT}} + \text{const.} \quad (2.18)$$

a $t = 0$; $\eta' = \eta_\infty$; $\eta' = \eta_0$

$$\text{const.} = -\frac{CRT}{i_0 \alpha F} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) \Delta \eta_\infty F}{RT}} \cdot \eta_0 \quad (2.19)$$

y, finalmente

$$t = \frac{CRT}{i_0 \alpha F} \cdot \left[e^{-\frac{(1-\alpha) \Delta \eta'_t F}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) \Delta \eta_\infty F}{RT}} \right] \quad (2.20)$$

$t = \frac{c \cdot b}{i_0} e^{m \cdot b} \quad \therefore i_0 = \frac{c \cdot b}{t}$

Cuando los desplazamientos de η'_t son pequeños con respecto a η_∞ se tiene una relación lineal entre el descenso inicial del potencial y el tiempo.

Cuando los desplazamientos del sobrepotencial son mayores, y éste tiene valores más electropositivos, la ecuación (2.20) es:

$$t = \frac{CRT}{(1-\alpha) F i_0} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) \Delta \eta'_t \cdot F}{RT}} \quad (2.21)$$

$$\eta'_t = \frac{2,3 RT}{(1-\alpha) F} \log t - \frac{2,3 RT}{(1-\alpha) F} \cdot \frac{CRT}{(1-\alpha) F i_0} \quad (2.22)$$

y por lo tanto:

$$\frac{d \eta'_t}{d(\log t)} = \frac{2,303 RT}{(1-\alpha) F} = b' \quad (2.23)$$

siendo $b' = b \times 2,303$ y b es la constante hallada empíricamente por Tafel en la ecuación que lleva su nombre y que relaciona el so-

sobrepotencial de activación con la densidad de corriente:

$$\eta_a = a + b \log i \quad (2.24)$$

donde b encierra las magnitudes dadas por (2.23) y a es una constante relacionada con la densidad de corriente de intercambio, i_0 :

$$a = \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \cdot \log i_0 \quad (2.25)$$

La ecuación (2.23) muestra que el sobrepotencial decae logarítmicamente con el tiempo para las condiciones mencionadas más arriba y que la pendiente de la representación gráfica del potencial de electrodo en función del logaritmo del tiempo tiene el mismo valor absoluto que la constante b de la ecuación de Tafel (65) (66).

Este razonamiento de la teoría de Bockris y Potter está afectado cuando la capacidad del electrodo es mayor que lo que corresponde a los valores normales, o bien, cuando los tiempos de descenso del sobrepotencial son muy pequeños. En estos casos se puede demostrar, de acuerdo con Busing y Kauzmann (67) y Lake y Casey (7), que la ecuación que relaciona el sobrepotencial con el tiempo está adicionado de un término Θ en la siguiente forma:

$$\eta'_t = a \pm b \log (t + \Theta) \quad (2.26)$$

en donde Θ encierra la relación:

$$\Theta = \frac{b \cdot C}{i_e} \quad (2.27)$$

siendo: C la capacidad de la doble capa eléctrica en el electrodo y i_e la densidad de la corriente de electrólisis antes de su interrupción.

Recientemente, Milner (68) ha ampliado la teoría de la interpretación de las medidas de la caída de potencial a circuito abierto, incluyendo la ocurrencia simultánea de más de un proceso faradaico. Sin embargo, la forma de las ecuaciones se mantienen esencialmente igual. La ecuación general que ha obtenido este autor tiene la siguiente forma:

$$E = E_0 \pm b_t \ln \left(1 + \frac{t}{t_0} \right) \quad (2.28)$$

siendo b_t y t_0 parámetros característicos del descenso del potencial desde el valor E_0 , valor del potencial a tiempo cero.

Esta ecuación explica algunas desviaciones que se pueden observar cuando se representa el potencial en función del logaritmo del tiempo.

2.1 LAS EXPERIENCIAS CON BIFLUORURO DE POTASIO FUNDIDO Y ELECTRODOS DE CARBON Y GRAFITO.

a. Cálculo de los parámetros fundamentales de la reacción electroquímica de desprendimiento de flúor.

En la mayor parte de las experiencias realizadas con bifluoruro de potasio puro y electrodos de carbón y de grafito se obtienen resultados que se ajustan a las ecuaciones (2.22) y (2.23) y permiten el conocimiento de la constante b' como se ve en las tablas I a VI y XIV a XVII y en las figuras 16, 17 y 18.

Para la región de densidades de corriente desde 0,070 A/cm² a 1,10 A/cm² la constante b' se mantiene razonablemente constante y por lo tanto, esa zona es la que cumple mejor con la ecuación de Tafel.

Los valores promedio de b' hallados para los electrodos de carbono son:

Grafito..... 0,50 volts

Carbón0,68 volts

La constante b' agrupa, como se ha visto, la siguiente expresión:

$$b' = \frac{RT \cdot 2,303}{(1-\alpha) F} \quad \text{siendo} \quad b = \frac{b'}{2,303} \quad (2.29)$$

De aquí es inmediato el cálculo del coeficiente de transferencia, α , que resulta ser:

Grafito 0,79

Carbón 0,85

Estos valores de α se encuentran dentro de los normales esperados para las reacciones de electrodo (69). Sin embargo, el hecho de que α sea en todos los casos mayor que 0,50 indica, de acuerdo con la teoría, la existencia de una barrera de energía no simétrica asociada a la reacción de oxidación.

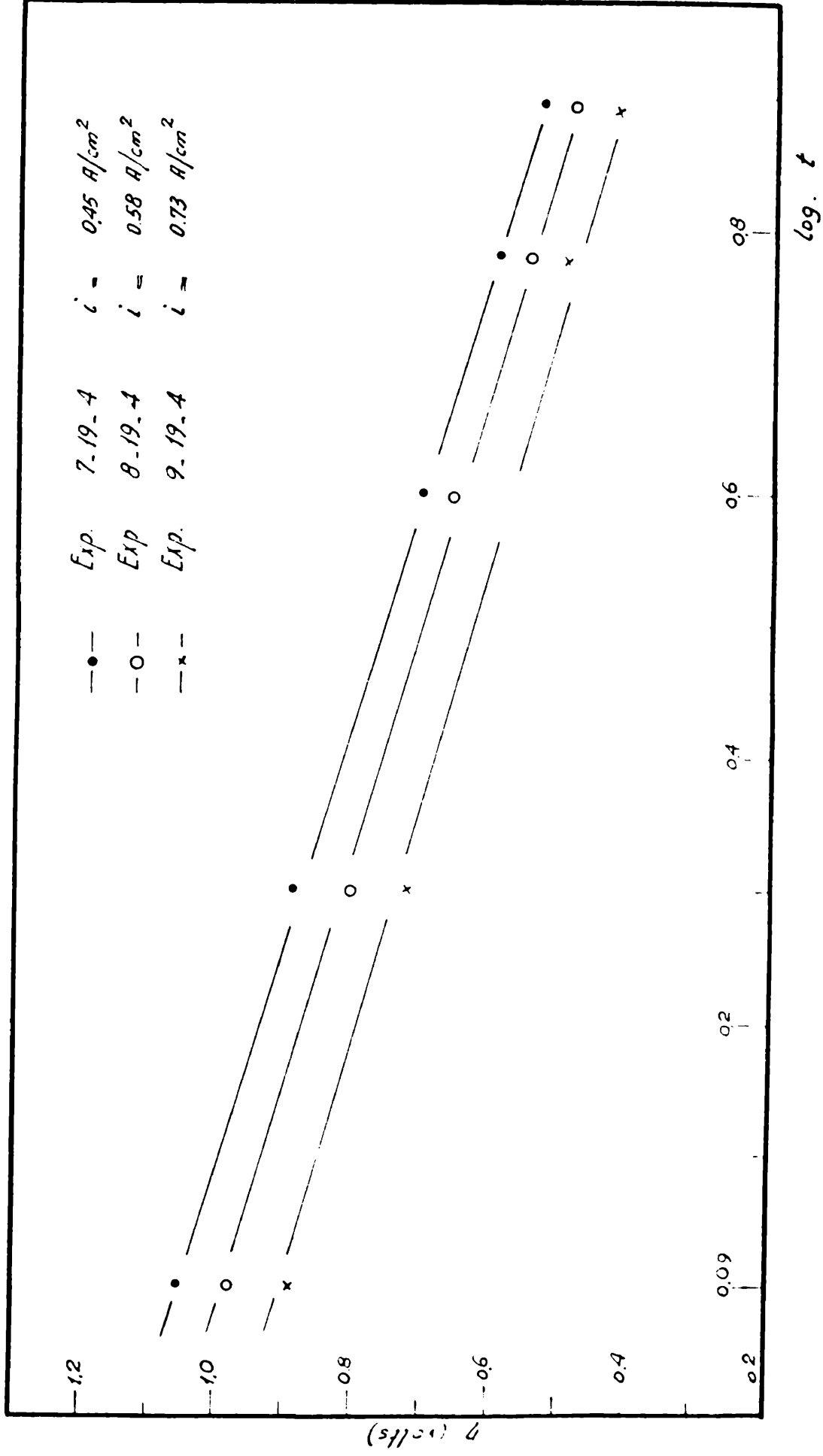
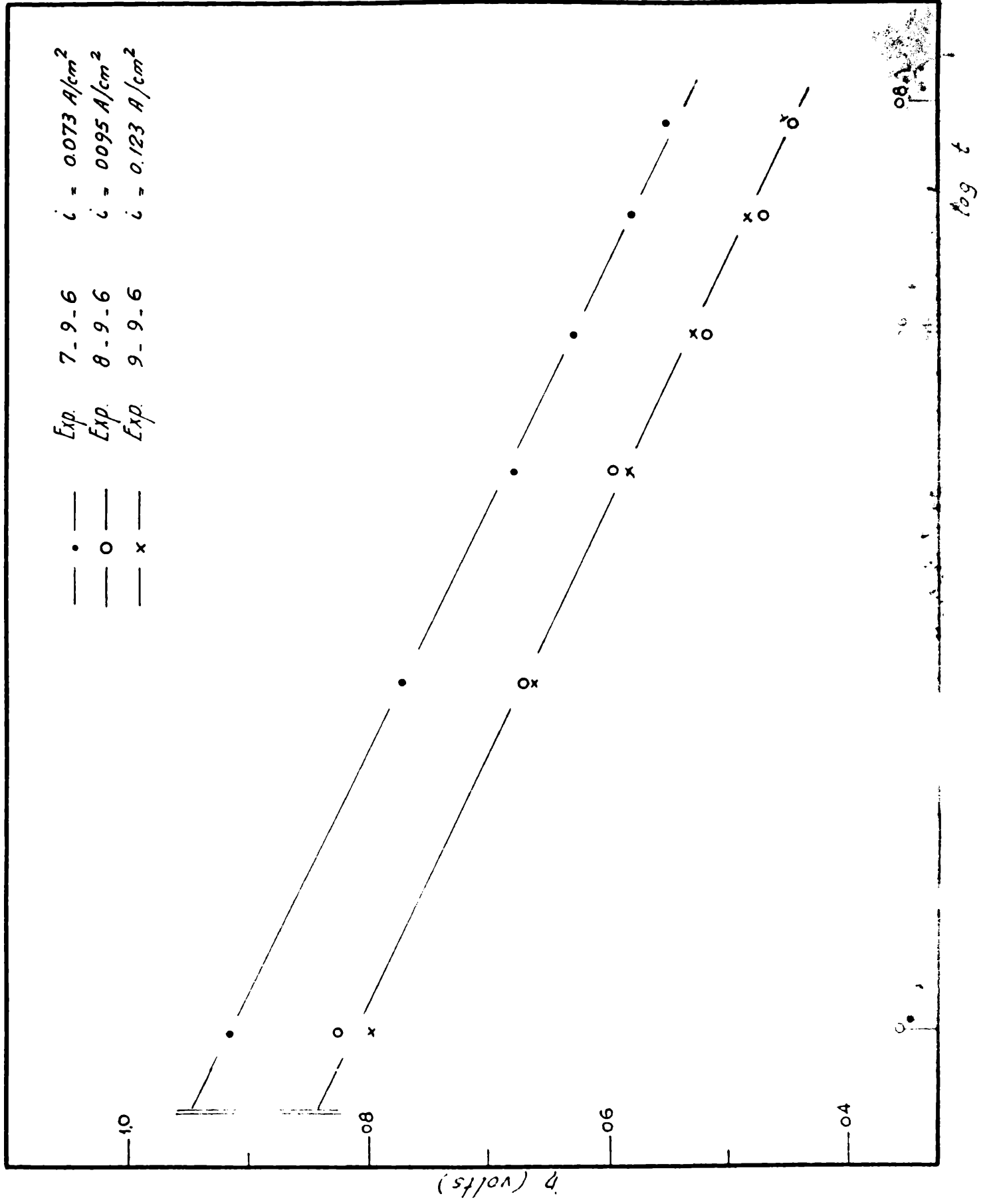


FIGURA 16: Curvas de descenso del potencial anódico en función del logaritmo del tiempo según lo expresa la ecuación (2.23). Se trata de experiencias realizadas con bifluoruro de potasio fundido y ánodo de carbón espectroscópico.

FIGURA 17:

Curvas de descenso del potencial anódico en función del logaritmo del tiempo según lo expresa la ecuación (2.23). Experiencias realizadas con bifluoruro de potasio fundido y ánodo de grafito espectroscópico.



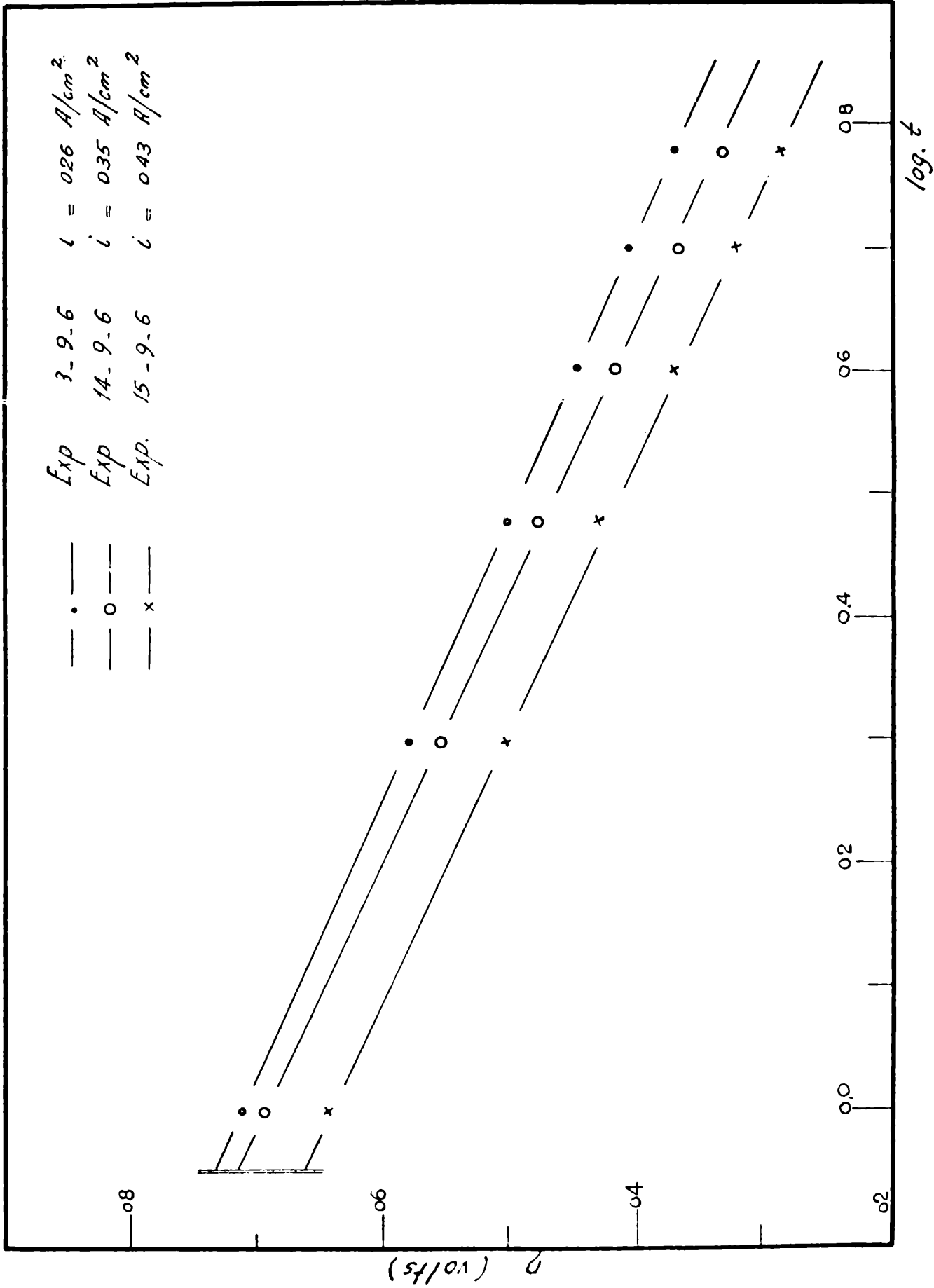


FIGURA 18: Curvas de descenso del potencial anódico en función del logaritmo del tiempo según lo expresa la ecuación (2.23). Se trata de experimentos realizados con bifluoruro de potasio y ánodo de grafito espectroscópico.

Las ecuaciones (2.12) (2.13) y (2.14), cuando son aplicadas a las curvas de descenso, permiten obtener la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{i=0} = \frac{i_0}{C} \left[-e^{\frac{-\alpha\eta_{at}\cdot F}{RT}} + e^{\frac{(1-\alpha)\eta_{at}\cdot F}{RT}} \right] \quad (2.30)$$

que para el proceso anódico se puede escribir:

$$\frac{d\eta}{dt} \Big|_{i=0} = \frac{i_0}{C} \cdot e^{\frac{(1-\alpha)\eta_{at}\cdot F}{RT}} \quad (2.31)$$

Tomando para la expresión (2.31) el valor de la capacidad de la doble capa eléctrica $C = 51 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ que resulta del análisis de las curvas de ascenso, como se verá más adelante, se puede, conociendo la variación del sobrepotencial en función del tiempo para los valores de densidades de corriente bajas, hallar el valor de la densidad de corriente de intercambio, i_0 .

Los valores de i_0 obtenidos para la reacción de electrodeposición de flúor sobre carbono caen dentro de los conocidos para la reacción de desprendimiento de oxígeno en medio acuoso (6), (69).

Los valores de la densidad de corriente de intercambio y del coeficiente de transferencia hallados en el presente trabajo con la ecuación (2.31), utilizando ánodos de grafito y de carbón y electrolizando a diferentes densidades de corriente, se encuentran en las tablas XXIII y XXIV.

Como dato ilustrativo, podemos mencionar que para electrodos en los cuales la electrólisis se realiza en condiciones muy próximas a la reversibilidad, tales como en los electrodos de $\text{Cu} / \text{Cu}^{++}$ y $\text{Pt}, \text{H}_2 / \text{H}^+$, la densidad de corriente de intercambio, i_0 , alcanza los valores mayores hasta ahora conocidos que son del

TABLA XXIII

CALCULO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE INTERCAMBIO CON LA ECUACION (2.31).

Exper. N°:	Anodo	grafito	Electrolito	KF-HF	T = 256°C	$\gamma_{at=0}$	$b'/2.303$	α	$\frac{(1-\alpha)\eta_F}{RT}$	i_0 (A/cm ²)
						$ d\eta_a/dt _{i=0}$				
3-9-6	22,3	4,62x10 ³	2,13	0,290	0,85	1,55x10 ³	1,52x10 ⁻⁴			
5-9-6	43,5	4,30x10 ³	1,74	0,235	0,81	1,91x10 ³	1,15x10 ⁻⁴			
8-9-6	95,2	3,70x10 ³	1,48	0,208	0,78	1,22x10 ³	1,54x10 ⁻⁴			
10-9-6	150,0	3,15x10 ³	1,42	0,220	0,79	6,32x10 ²	2,54x10 ⁻⁴			
13-9-6	258,0	2,86x10 ³	1,29	0,210	0,78	4,70x10 ²	3,10x10 ⁻⁴			
18-9-6	680,0	2,20x10 ³	1,10	0,205	0,78	2,21x10 ²	5,07x10 ⁻⁴			

TABLA XXIV

CALCULO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE INTERCAMBIO APLICANDO LA ECUACION (2.31).

Exper. N°	Anodo : carbón	Electrolito : KF-HF	T = 254 °C				
	$i \times 10^3 (A/cm^2)$	$\eta_{at=0}$	$b'/2,303$				
	$\left \frac{d\eta_a}{dt} \right _{i=0}$	α	$e \frac{(1-\alpha) \eta^2}{RT}$				
			$i_0 (A/cm^2)$				
3-19-4	62,0	3,76x10 ⁻³	2,28	0,37	0,88	4,46x10 ⁻²	4,30x10 ⁻⁴
4-19-4	155,0	3,55x10 ⁻³	2,00	0,26	0,83	1,99x10 ⁻³	8,88x10 ⁻⁵
5-19-4	270,0	3,50x10 ⁻³	1,80	0,26	0,83	9,93x10 ⁻²	1,78x10 ⁻⁴
8-19-4	580,0	2,68x10 ⁻³	1,91	0,26	0,83	1,48x10 ⁻³	9,30x10 ⁻⁵
9-19-4	730,0	3,00x10 ⁻³	1,80	0,26	0,83	9,93x10 ⁻²	1,51x10 ⁻⁴
10-19-4	850,0	3,26x10 ⁻³	2,46	0,35	0,87	1,09x10 ⁻³	1,49x10 ⁻⁴
11-19-4	900,0	2,32x10 ⁻³	2,36	0,31	0,86	1,99x10 ⁻³	5,82x10 ⁻⁵
13-19-4	1020,0	2,18x10 ⁻³	2,18	0,37	0,88	3,65x10 ⁻²	6,02x10 ⁻⁴

orden de 10^{-3} a 10^{-2} Amp/cm², tal como lo han hallado recientemente Bockris (70) y Kravtsov (71) (72). En cambio para electrodos totalmente polarizables, i_0 está comprendido entre 10^{-8} y 10^{-12} Amp/cm².

Resumiendo, los parámetros fundamentales de la reacción de desprendimiento de flúor sobre electrodos de carbono, empleando como electrolito bifluoruro de potasio puro fundido, son los siguientes:

<u>Grafito</u>	<u>Carbón</u>
$i_0 = 1,15 \times 10^{-4}$ a $5,07 \times 10^{-4}$	$i_0 = 6,02 \times 10^{-4}$ a $5,82 \times 10^{-5}$
$b' = 0,50$	$b' = 0,68$
$b = 0,50 / 2,303 = 0,22$	$b = 0,68 / 2,303 = 0,30$
$\alpha = 0,79$	$\alpha = 0,85$

b. Ascenso del potencial del ánodo en función del tiempo.

Utilizando la misma técnica mencionada anteriormente, pero colocando los contactos del relai en forma inversa, ha sido posible obtener algunas curvas de ascenso para el potencial del ánodo de grafito, medido con respecto al electrodo de referencia. La variación del potencial ocurre en este caso más rápidamente que en las curvas de descenso y, por lo tanto, experimentalmente resulta más difícil su observación con los circuitos empleados. Los datos obtenidos se hallan encerrados en la tabla XXV. Partiendo de ellos es posible obtener un valor de la capacidad del electrodo, C, (1) (70) (73), de acuerdo con la relación (2.16) ordenada de esta manera:

$$C = \left[\left(\frac{dt}{d\eta} \right)_{t \rightarrow 0} \times i \right] \quad (2.32)$$

donde $(dt/d\eta)_{t \rightarrow 0}$ es la derivada de la curva tiempo en función del sobrepotencial para el tiempo tendiendo a cero e i es la den

TABLA XXV

ASCENSO DEL POTENCIAL EN FUNCION DEL TIEMPO

Anodo : Grafito		Electrolito : VF-HF		S = 3,67 cm ²		T = 254°C		
Nº : 20-9-6 I = 0,028 A/cm ²		Nº : 22-9-6 I = 0,041 A/cm ²		Nº : 23-9-6 I = 0,052 A/cm ²		Nº : 24-9-6 I = 0,079 A/cm ²		
t(mseg)	h(mm)	E(volts)	h(mm)	E(volts)	h(mm)	E(volts)	h(mm)	E(volts)
0	30,0	1,94	33,0	2,13	35,0	2,26	33,0	2,13
0,25			38,0	2,45	40,0	2,58	41,0	2,65
0,50	33,0	2,13	39,0	2,52	41,2	2,66	42,0	2,71
1,00	34,1	2,20	39,6	2,56	42,2	2,73	43,6	2,82
1,50	34,6	2,23			43,0	2,78	44,1	2,85
2,00	35,0	2,26					44,4	2,87
2,50	35,2	2,27						
∞	36,5	2,32	40,5	2,61	44,0	2,84	45,0	2,91

sidad de corriente de electrólisis.

El valor promedio de la capacidad de la doble capa eléctrica resulta entonces, de acuerdo con los datos de la tabla XXVI, igual a $51 \mu\text{Faradios}/\text{cm}^2$. Este valor está dentro del previsto para electrodos normales, que está comprendido entre 25 y $70 \mu\text{Faradios}/\text{cm}^2$ (70) (74).

La magnitud de la capacidad del electrodo muestra, además, que el factor de aspereza del mismo está muy próximo a la unidad. El factor de aspereza se define por la relación entre la capacidad medida para el electrodo por cm^2 y la capacidad que le corresponde a un electrodo de mercurio de un cm^2 . Este último electrodo se supone constituido por una superficie perfectamente lisa. Grahame (75) (76) ha determinado que la capacidad de la doble capa eléctrica en superficies limpias de mercurio puede alcanzar $40 \mu\text{Faradios}/\text{cm}^2$.

TABLA XXVI

Exper.	i (A/cm^2)	$\left[\frac{dt}{d\eta} \right]_{t=0} \times 10^{-3} \left(\frac{\text{seg}}{\text{volt}} \right)$	\bar{C} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
20-9-6	0,028	1,79	51,0
22-9-6	0,041	0,92	38,0
23-9-6	0,052	1,09	57,0
24-9-6	0,079	0,67	53,0

$$\bar{C} = 51,0 \mu\text{F}/\text{cm}^2$$

2.2 LAS EXPERIENCIAS CON BIFLUORURO DE POTASIO ADICIONADO DE FLUORURO DE LITIO USANDO ANODOS DE CARBON Y GRAFITO.

Como es sabido, el fluoruro de litio actúa como "agente de adición" en la electrolisis del bifluoruro de potasio y provoca ventajas en el proceso de electrodo. Sin embargo, como no se conoce cuál es el mecanismo específico de su acción durante la reacción, ha resultado interesante realizar una serie de experiencias empleando diferentes concentraciones de esta sal. Su objeto ha sido obtener alguna información sobre su intervención en la reacción de electrodo, estudiando las curvas de descenso del potencial anódico obtenidas en estas condiciones. Algunos de los oscilogramas obtenidos pueden verse en las figuras 11 y 12.

Los hechos importantes que se observan en la electrolisis del bifluoruro de potasio en presencia de la sal de litio son las siguientes:

- 1) Existe una disminución del primer sobrepotencial, o sea, del sobrepotencial óhmico del electrodo (η_{R_1})_{i=0}, como se puede ver comparando la figura 14 con la 15 y también a través de las tablas VII, VIII, IX, X y en las tablas XVIII, XIX, XX, XXI y XXII.
- 2) El valor de $\Delta E_{t=0}$ está entre 1 y 2 voltios por encima del obtenido, en las mismas condiciones con sal pura. (Ver figura 19 y comparar valores en las tablas).
- 3) El descenso del potencial con el tiempo sigue la ley general hallada para la sal pura tal como se desprende de las tablas mencionadas, pero a densidades de corriente bajas se cumple una relación lineal cuando se representa ΔE en función del logaritmo de $(t + \theta)$, como resulta en la ecuación (2.26). (Ver figuras 20, 21, 22, 23, y 24).

Para el sistema con electrolito sin fluoruro de litio, θ es muy pequeño y despreciable aún para intervalos cortos, porque la capacidad de la doble capa eléctrica en el electrodo es baja. Pero en las experiencias con litio, (θ) , tiene un valor de aproxima-

DESPLAZAMIENTO DE LAS CURVAS POR EFECTO DEL FLUORURO DE LITIO.

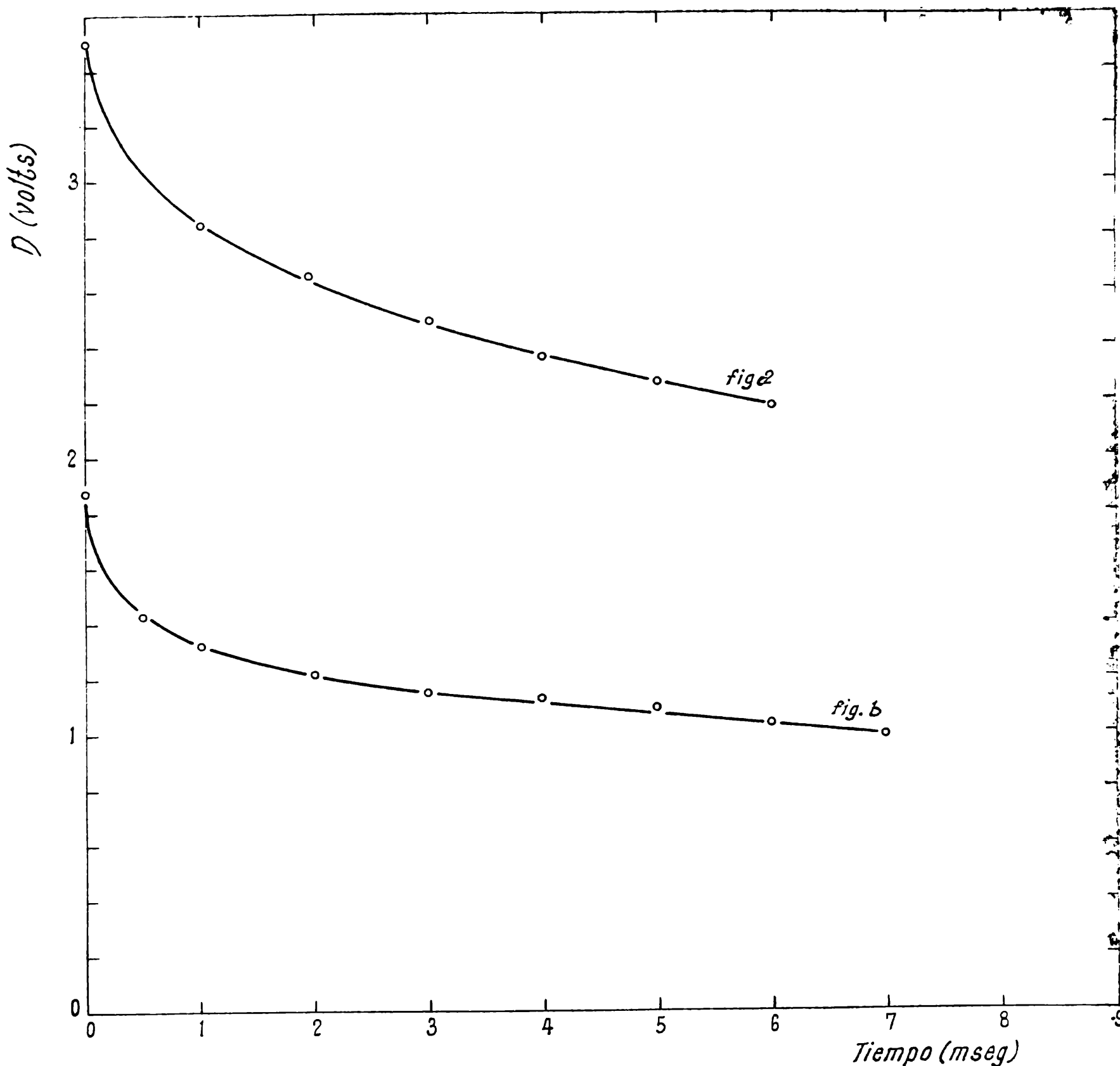


FIGURA 19 : Curvas de descenso del potencial anódico en función del tiempo registradas con el osciloscopio al interrumpir la corriente de electrólisis. Se usaron ánodos de grafito y se electrolizó a una densidad de corriente de $0,015 \text{ A/cm}^2$.

fig.a : bifluoruro de potasio con 0,5% de fluoruro de litio.

fig.b : bifluoruro de potasio puro como electrolito.

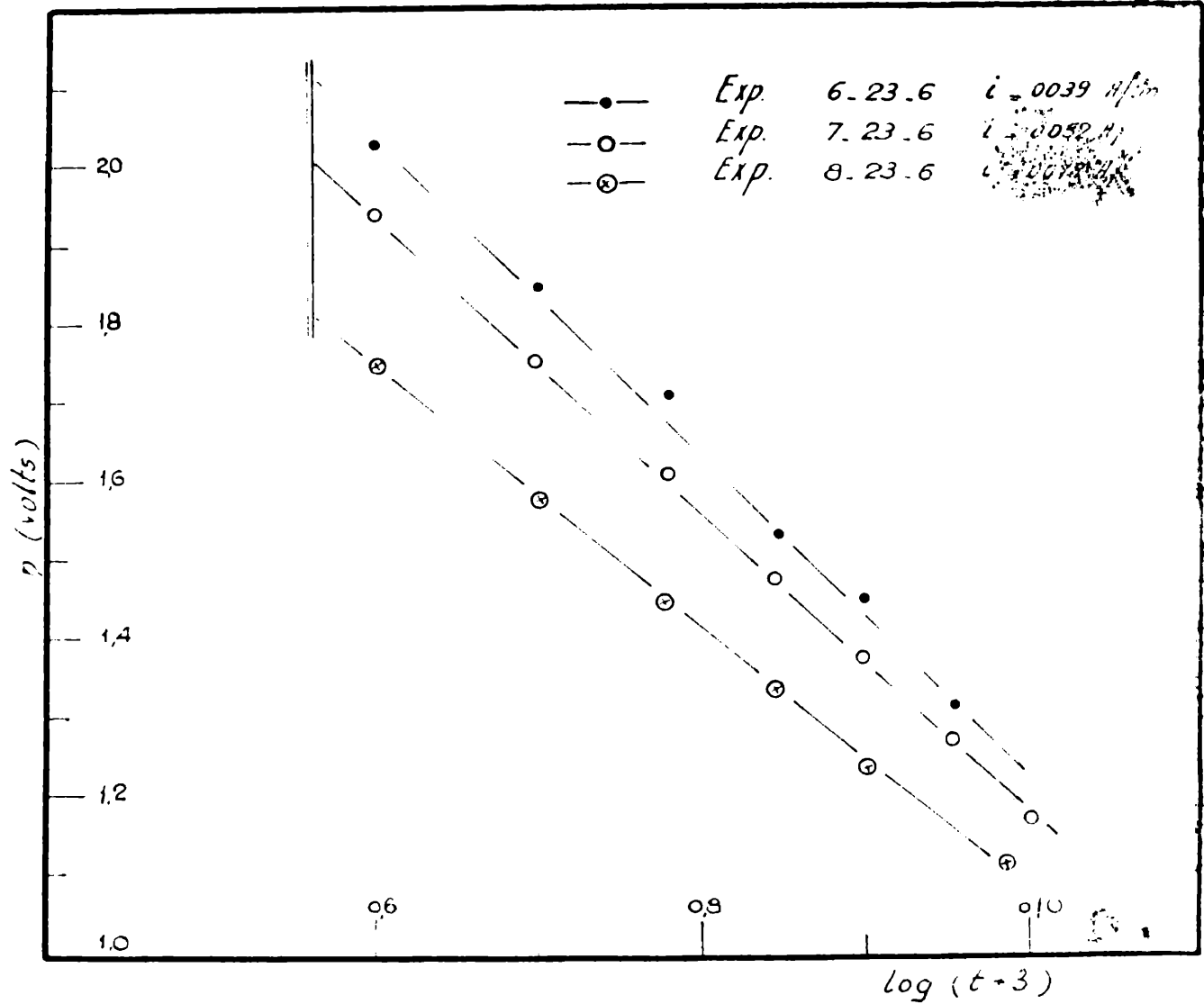


FIGURA 20 :Curvas de descenso del potencial anódico en función de $\log(t+\theta)$ según lo expresa la ecuación (2.26). Son experiencias realizadas con bifluoruro de potasio adicionado de 0,5 % de fluoruro de litio. El ánodo usado es grafito espectroscópico.

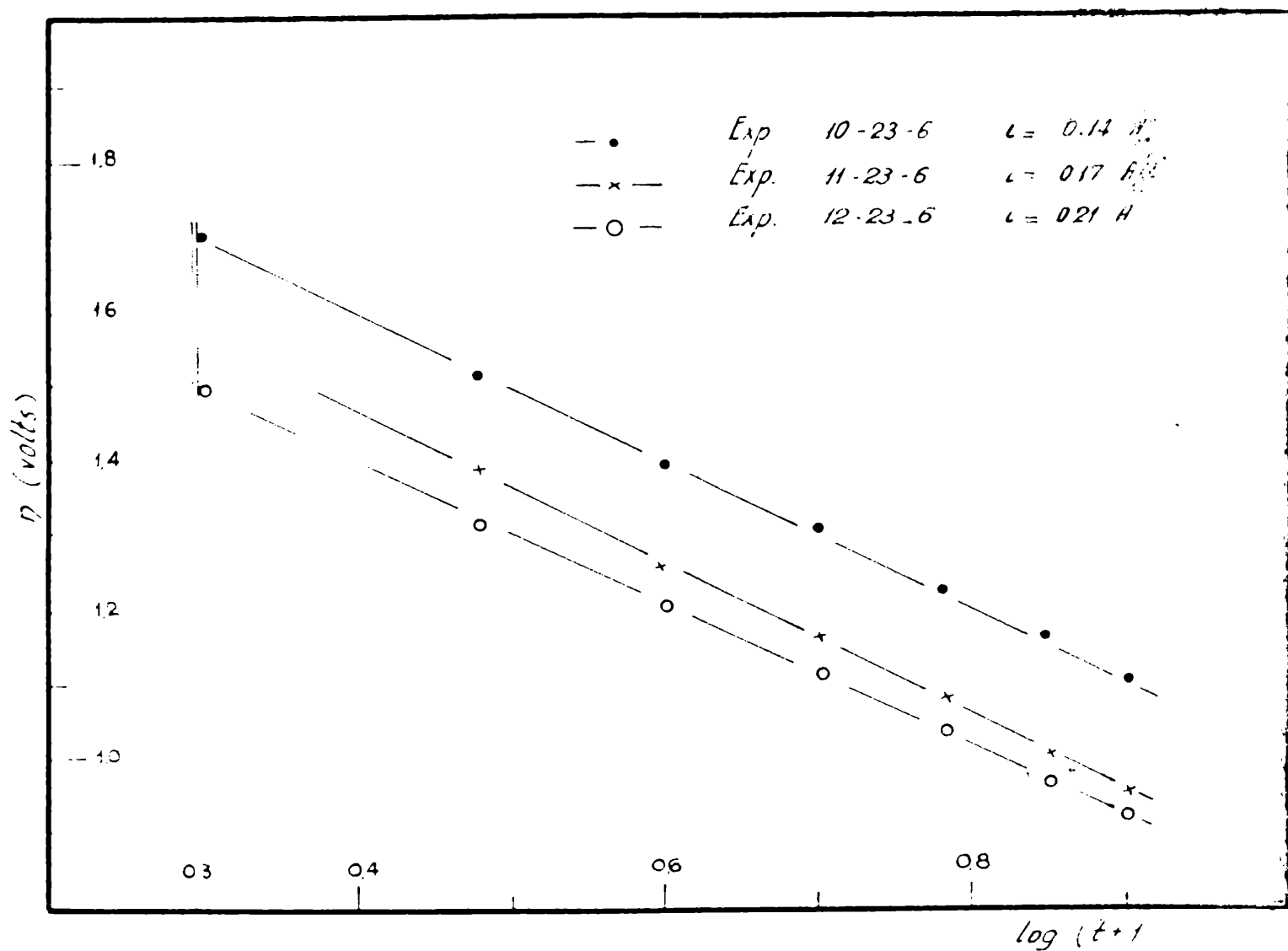


FIGURA 21 Curvas de descenso del potencial anódico en función del $\log.(t + \theta)$ según lo expresa la ecuación (2.26). Se trata de experiencias realizadas con bifluoruro de potasio adicionado de 0,5% de fluoruro de litio. El ánodo usado es grafito espectroscópico.

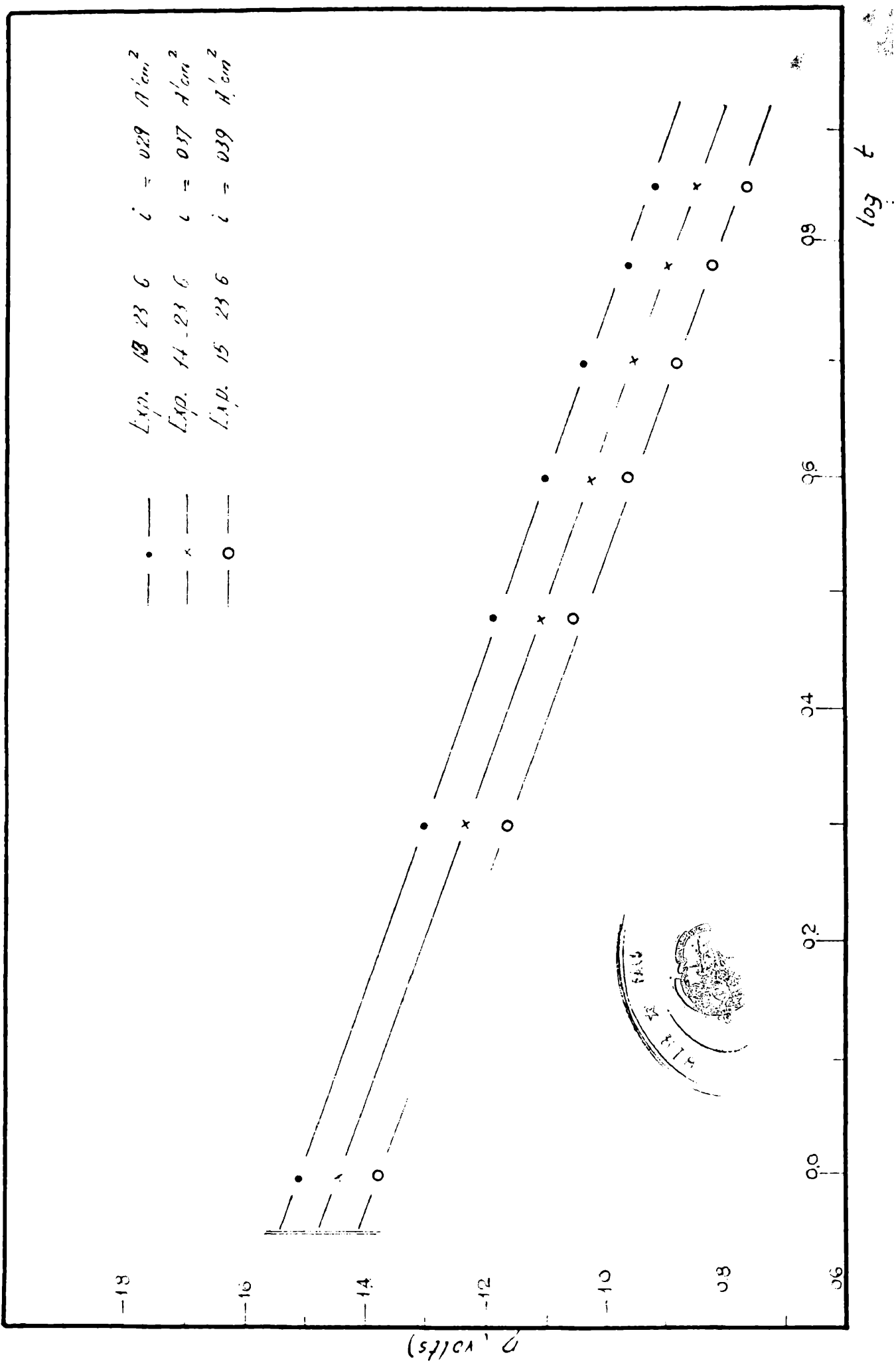


FIGURA 22 Curvas de descenso del potencial en función del $\log. (t \cdot i \cdot \theta)$ según lo expresa la ecuación (2.26). Se trata de experiencias realizadas con bifluoruro de potasio adionado de 0,5% de fluoruro de litio; el ánodo es grafito espectroscópico.

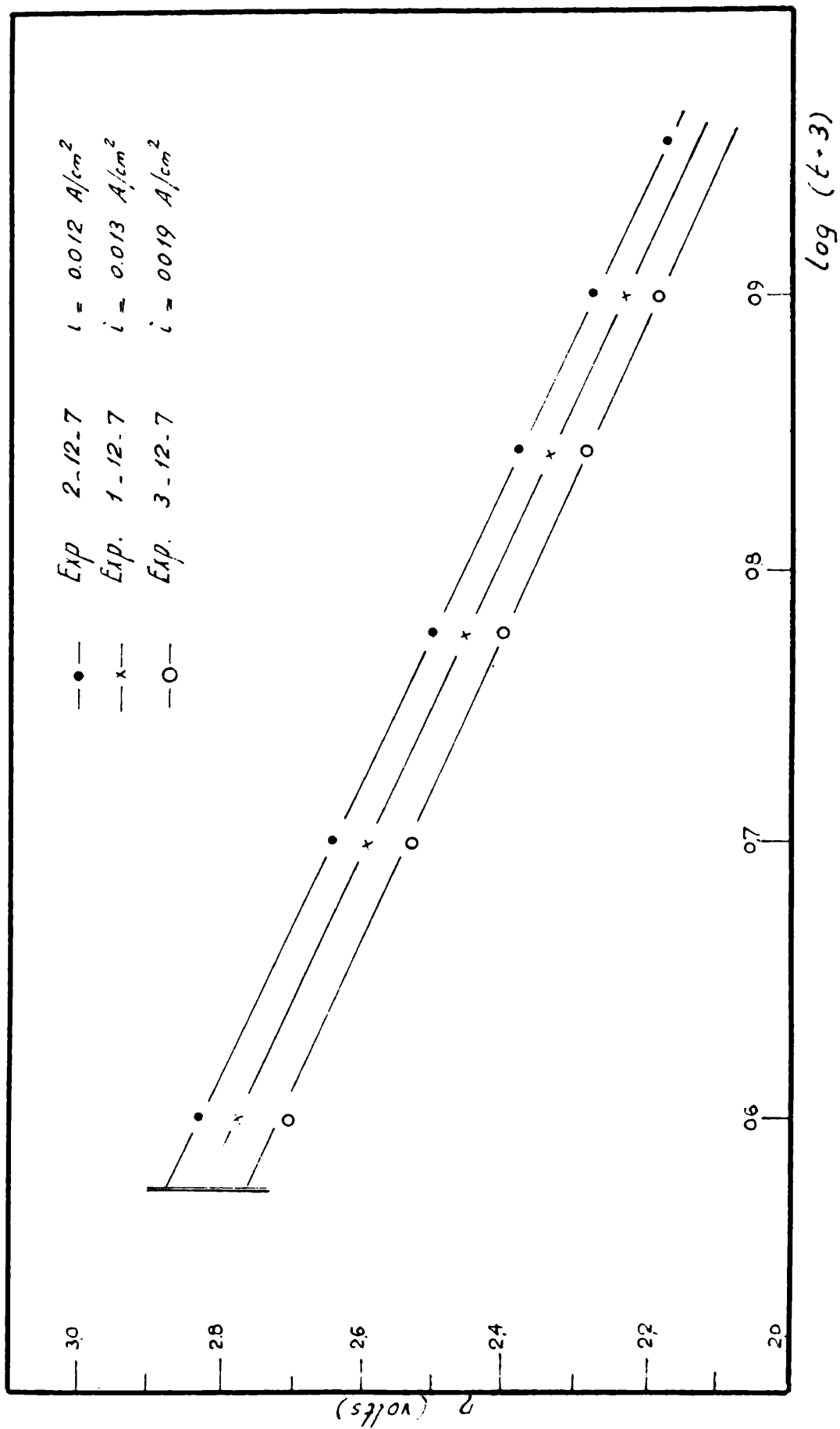


FIGURA 23 : Curvas de descenso del potencial anódico en función del $\log(t + 3)$ según lo expresa la ecuación (2.26). Se trata de experiencias realizadas con bifluoruro de potasio adicionado de 0,5 % de fluoruro de litio; el ánodo es carbón espectroscópico.

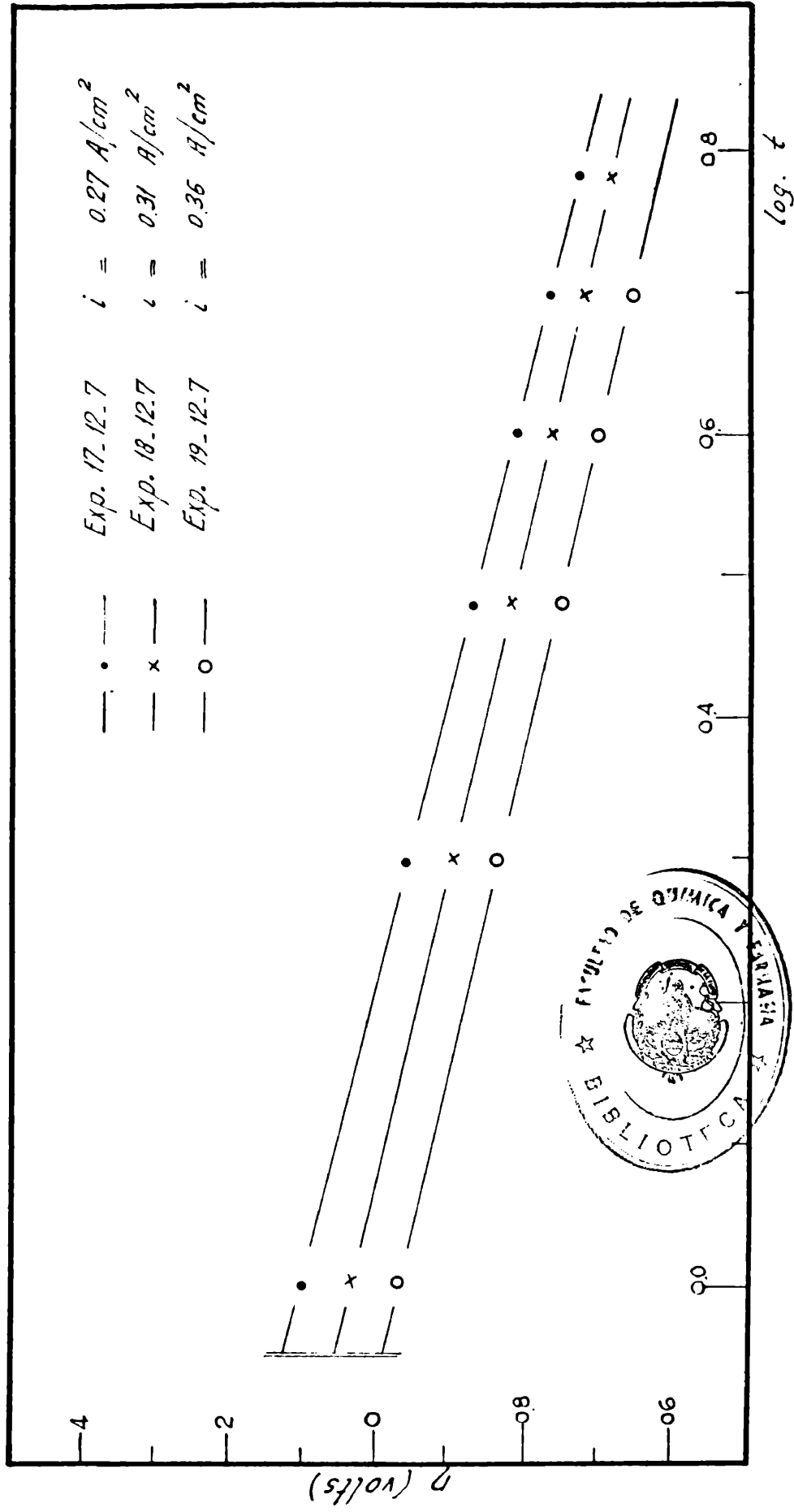


FIGURA 24: Curvas de descenso del potencial anódico en función del $\log(t + \theta)$ según lo expresa la ecuación (2.26). Se trata de experiencias realizadas con bifluoruro de potasio adicionado de 0,5 % de fluoruro de litio, el ánodo es carbón espectroscópico. $\theta = 0$.

damente 3 milisegundos a densidades de corriente bajas y tiende un número más pequeño y despreciable frente a t , para densidades más altas.

Conociendo el valor de θ es posible, entonces, calcular la capacidad de la doble capa eléctrica, C , aplicando la ecuación (2.27). De donde resulta:

$$C = \frac{2,303 \times i \times \theta}{b'} \quad (2.33)$$

que, para $i = 0,028 \text{ Amp/cm}^2$, y $\theta = 3$, resulta ser $C = 380 \mu\text{F/cm}^2$ lo cual significa que, como consecuencia de la presencia de litio, la capacidad del electrodo se ha modificado.

Los valores hallados para C (capacidad de la doble capa eléctrica), oscilan en este caso entre 200 y 600 $\mu\text{F/cm}^2$, o sea que la capacidad del electrodo se ha modificado en un factor de 4 a 10 aproximadamente, para una misma densidad de corriente baja. Juntamente con este aumento de la capacidad del electrodo ocurre también un incremento en el sobrepotencial de activación a tiempo cero, $(\eta_a)_{t=0}$, el cual está vinculado al potencial de la doble capa eléctrica en el instante en que se interrumpe la electrólisis.

El valor de θ , va disminuyendo a medida que aumenta la densidad de corriente y para valores grandes de ésta nuevamente los datos tienden a dar la recta conocida, representando el sobrepotencial en función del logaritmo del tiempo. De estas últimas representaciones se puede, entonces, calcular la tangente e igualar su magnitud a los valores de la constante de la ecuación de Tafel. La constante b , así hallada, resulta ser igual, en promedio, a las obtenidas antes y no se observan diferencias notables entre las experiencias realizadas con carbón o grafito.

4) El valor del potencial a "tiempo infinito" es, dentro de los errores experimentales, el mismo hallado para el caso de la sal pura, lo cual indica que la pila que se alcanza en el "tiempo infinito" es la misma vista anteriormente.

5) Si se consideran los potenciales iniciales de las curvas de descenso, los mismos decrecen a medida que se aumenta la densidad de corriente y lo hacen siguiendo, en el intervalo de estas experiencias una ley de la siguiente forma:

$$\Delta E_{t=0} = \eta_{a,t=0} = A - B \log i \quad (2.34)$$

donde A es el máximo valor para $(\Delta E_{t=0})_{i=1}$ y B es la pendiente de la ecuación (2.34). (Ver figura 25).

La disminución del potencial a tiempo cero con la densidad de corriente estaría indicando una disminución de la capacidad del electrodo con la densidad de corriente, lo cual contribuiría a hacer despreciable el valor de θ frente al valor del tiempo t , como se ha visto antes.

En consecuencia, es evidente que la presencia del fluoruro de litio tiene como efecto aumentar la parte activa del electrodo y lo hace, disminuyendo la resistencia inicial del electrodo y aumentando la capacidad de la doble capa eléctrica.

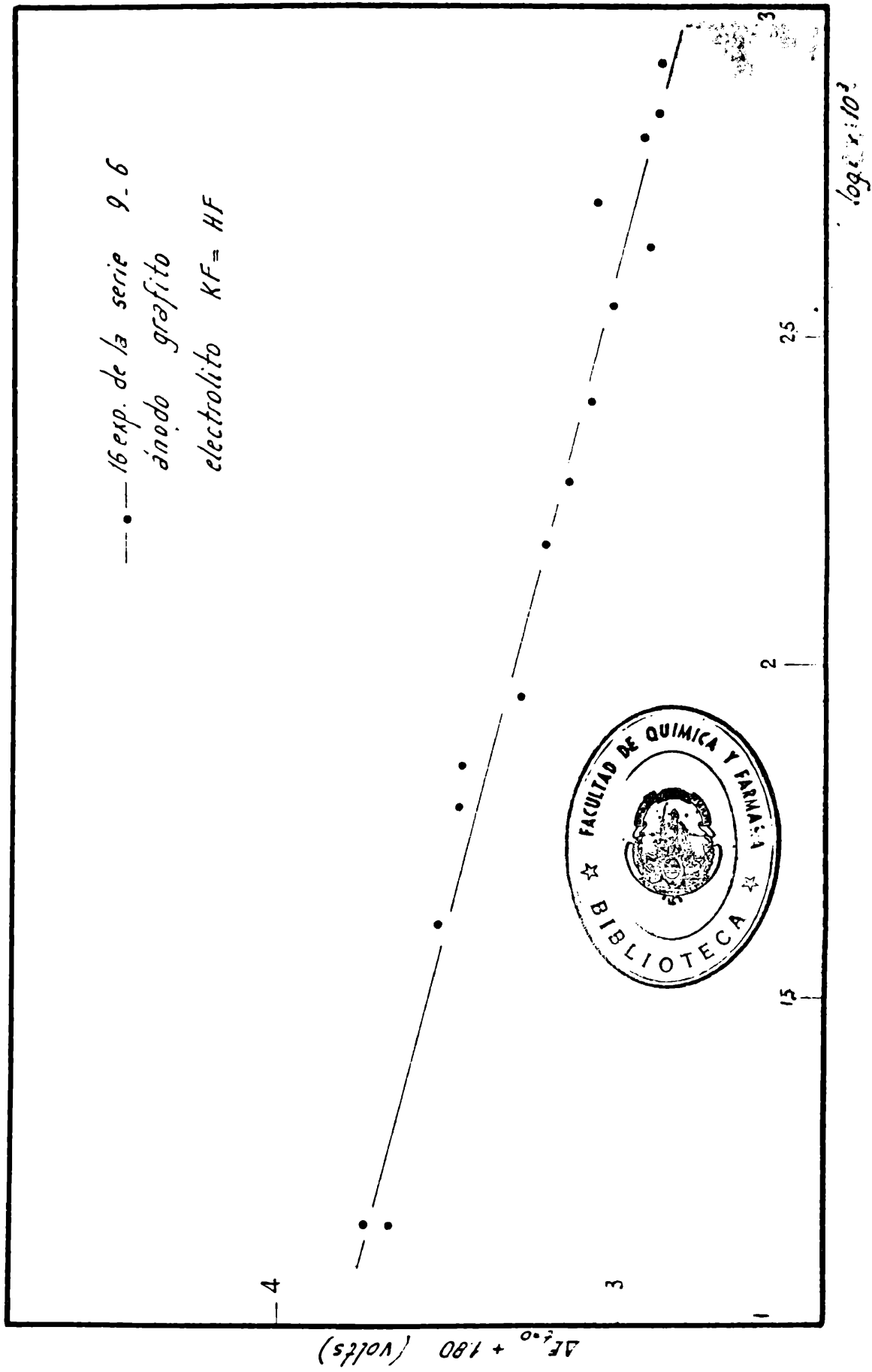


FIGURA 25: Decrecimiento del potencial a "tiempo cero" en función del logaritmo de la densidad de corriente, según lo expresa la ecuación (2,34) Se representan los datos de 16 experiencias de la serie 9-6

2.3 LAS EXPERIENCIAS EN PRESENCIA DE AGUA.

Se ha observado que cuando se comenzaba la electrólisis de la sal fundida con el objeto de eliminar el agua que siempre acompaña inicialmente al electrolito, las curvas de decrecimiento obtenidas presentaban una forma distinta. Las mismas comenzaban a potenciales más elevados y se prolongaban por un tiempo mayor, al encontrado en las experiencias con desprendimiento de flúor. Ver figura 26 y tabla XI.

Con el fin de comprobar si el agua era la causante de ese comportamiento se ha realizado la experiencia que se detalla a continuación: A un electrolito empleado en varias series de experiencias normales, se le hizo burbujear por un corto tiempo (30 minutos), nitrógeno saturado con vapor de agua y, repitiendo luego la técnica experimental conocida, se registraron las curvas de decrecimiento del potencial anódico. Las mismas reprodujeron a las conocidas ya con anterioridad, cuando se operaba con electrolito fresco, sin eliminación del agua por electrólisis previa. El tipo de oscilograma obtenido puede verse en la figura 27 y sus valores numéricos en la tabla XII.

En estas experiencias han sido observados los siguientes hechos:

- 1) Las curvas de descenso cumplen con una ley de la forma conocida para las reacciones de electrodo activadas, pero con un valor de (θ) , de por lo menos 4, lo cual significa que la capacidad del electrodo es más alta.
- 2) El potencial a "tiempo infinito" es, en promedio, igual a $1,55 \pm 0,05$ voltios, vale decir que la pila resultante durante la electrólisis es distinta de la que se forma en la electrólisis del flúor; por lo tanto se trata también de una reacción distinta.
- 3) Existe una resistencia óhmica normal, que corresponde a la del electrolito interpuesto entre los electrodos.

Todo ello indica claramente que la reacción que ocurre en este caso es la de desprendimiento de oxígeno por descomposición

OSCILOGRAMAS "POTENCIAL - TIEMPO" DEL SISTEMA ANODO - ELECTRODO DE REFERENCIA EN EL INSTANTE DE INTERRUMPIDA LA ELECTROLISIS.
PRESENCIA DE AGUA.

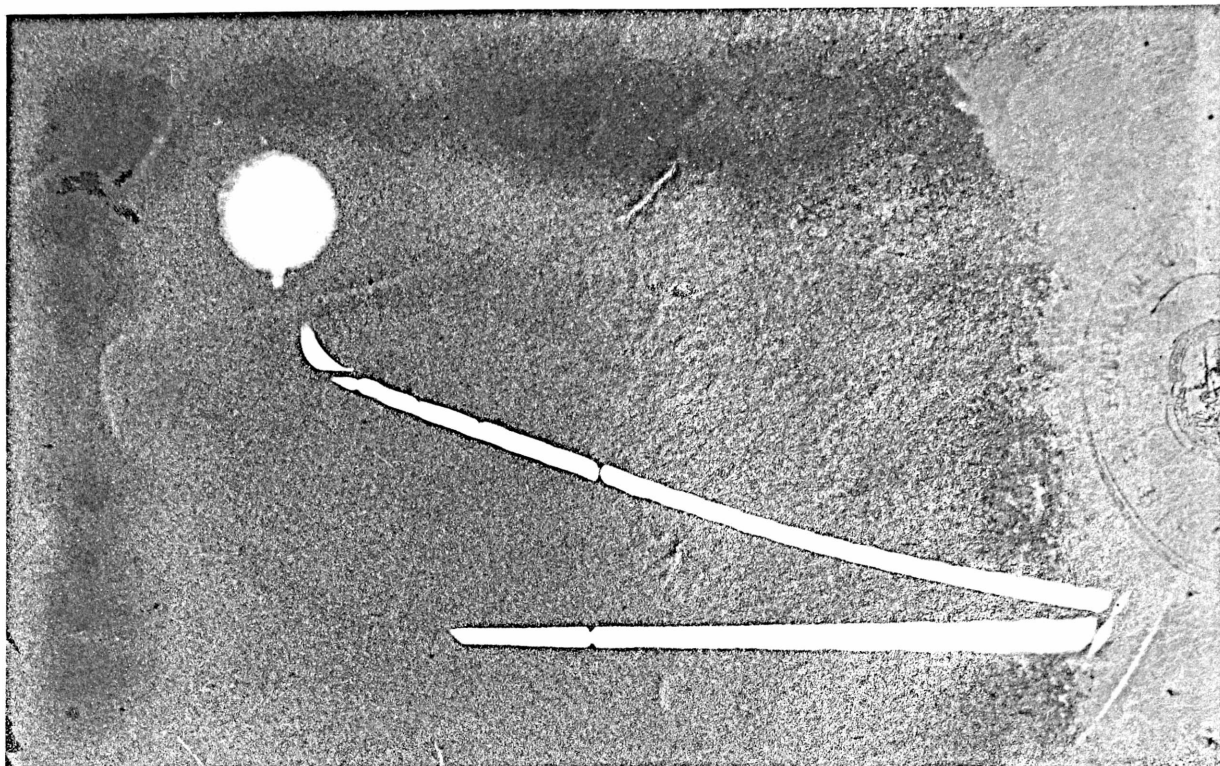


FIGURA 26 : Experiencia realizada sin eliminación previa de los vestigios de agua existentes en el electrolito.

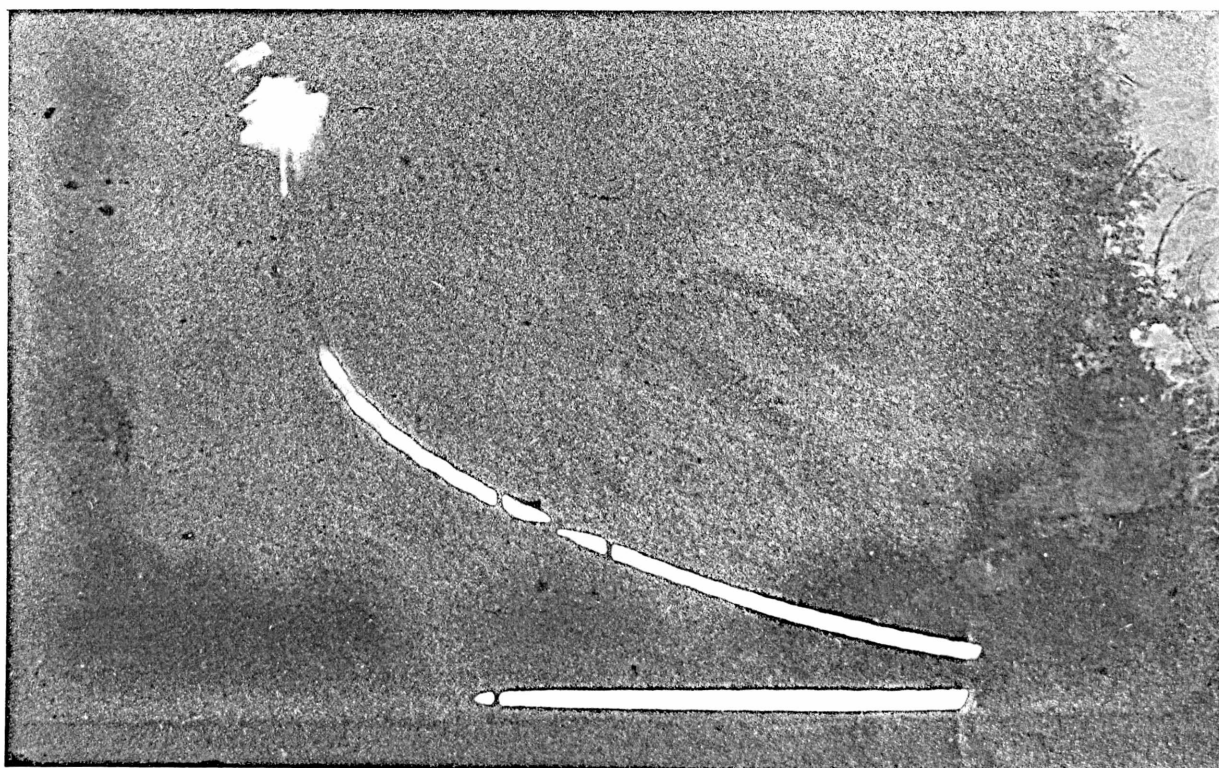


FIGURA 27 : Experiencia realizada con burbujeo de agua en el seno del electrolito durante la electrólisis.

electrolítica del agua. Esta es una reacción electroquímica con un sobrepotencial de activación relativamente elevado que presenta valores de θ del orden de 4. El potencial a "tiempo infinito" está también muy cerca del potencial termodinámico de la pila de agua. En efecto, el potencial de descomposición del agua es a 25°C y en condiciones normales igual a 1,23 voltios. Teniendo en cuenta la actividad del ión hidrógeno en el electrolito KF-HF (bifluoruro de potasio), resulta una corrección de + 0,24 voltios para aquel valor. El potencial de descomposición a 25°C es entonces en estas condiciones igual a 1,47 voltios, valor que está muy próximo al hallado a "tiempo infinito".

2.4 LAS EXPERIENCIAS CON ELECTRODOS DE NIQUEL.

También se realizaron experiencias en la misma celda, y con los mismos electrolitos empleando un ánodo de níquel, de la misma forma que los de carbono utilizados antes. La técnica experimental ha sido la misma ya descripta. Las observaciones en este caso pueden resumirse así:

1) La tensión entre electrodos debió alcanzar, en este caso, hasta unos 50 voltios para lograr una intensidad de corriente a través de la celda del orden de un amperio. Este hecho era conocido ya por Fredenhagen y Krefft (49).

2) No se pudieron observar curvas de descenso del potencial anódico del tipo visto anteriormente. En el oscilograma sólo apareció una caída instantánea debido a un sobrepotencial óhmico, sumamente alto, mucho mayor que el que se puede preveer de acuerdo con la resistencia del electrolito interpuesto entre los electrodos.

3) El potencial a "tiempo infinito" es cero o, por lo menos, no mayor que algunas decenas de milivots.

4) Al desarmar la celda se ha observado la formación de una película sobre el electrodo, que en presencia de la humedad ambiente fué tornándose de color verde.

De estas observaciones, puede decirse que la reacción de desprendimiento de flúor que ocurre sobre el electrodo de níquel, es de otra naturaleza. El efecto de la alta resistencia óhmica probablemente puede ser debido a la presencia de algún fluoruro o perfluoruro en la superficie del electrodo de níquel.

La carencia de una fuente de tensión continua para elevados potenciales, que permitiese obtener una buena reproducibilidad y constancia durante las experiencias, impidió obtener datos cuantitativos acerca de este sistema.

2.5 EL EFECTO DE LA TEMPERATURA.

Con el objeto de observar la influencia de la temperatura se han realizado también experiencias a 284°C y se ha elegido para tal fin un electrolito adicionado con 0,25% de fluoruro de litio usando ánodos de carbón en razón de que con ellos los datos obtenidos muestran buena reproducibilidad.

Una comparación de la serie de experiencias 14-7-60 y 15-7-60 permite anotar los siguientes hechos:

- 1) El cuadro de resultados experimentales indicados anteriormente no es modificado fundamentalmente, por una variación de la temperatura.
- 2) Los sobrepotenciales óhmicos η_{R_1} y η_{R_2} disminuyen en las experiencias a temperatura más alta, tal como se espera que ocurra normalmente con ellos.
- 3) El mismo efecto se observa en el sobrepotencial de activación a tiempo cero, lo cual significa una disminución del sobrepotencial de activación por efecto de la temperatura. Este es también el comportamiento previsto para el sobrepotencial de activación.
- 4) El potencial a "tiempo infinito", E_{∞} , es mayor en varias decenas de milivoltios. La variación es sensible pero debido a su valor relativamente pequeño, está afectado de un error experimental grande. Sin embargo, si el calor de reacción de la pila, ΔH , que resulta al tiempo infinito es -65.000 cal/mol, y su fuerza electromotriz es 1,85 volts, resulta, de acuerdo con la ecuación de Gibbs y Helmholtz, que la variación de la fuerza electromotriz con la temperatura (dE/dT) es positivo y vale 0,03 volts por cada 25°C. El aumento observado es de 0,05 volts para los 27°C, lo cual teniendo en cuenta el error propio de la medición, es aceptable. Conviene recordar al respecto que la medida de la temperatura, en esas experiencias, resulta de una termocupla, la cual puede dar valores relativamente alejados de la verdadera temperatura de los electrodos, debido a la diferente disipación del calor en la celda con las distintas densidades de corriente.

5) La variación del potencial con el tiempo, que surge a través de la pendiente b en la representación gráfica de ΔE en función del logaritmo de t , indica que éste disminuye con el aumento de la temperatura, lo cual es una consecuencia de la disminución del sobrepotencial de activación a tiempo cero y del aumento del potencial de la pila a tiempo infinito.

Finalmente, conviene indicar que si bien existe un efecto de la temperatura que muestra un sentido de las modificaciones que ella produce, sin embargo, el sistema no permite operar en un intervalo de ΔT lo suficientemente amplio como para sacar conclusiones cuantitativas. Este es un problema que, como es sabido, aparece muy frecuentemente en la cinética de las reacciones de electrodo.

CAPITULO III

DISCUSION DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

3.0 LAS ETAPAS POSIBLES EN LA ELECTROLISIS DEL SISTEMA: C/KHF₂(fundido)/Cu.

Para decidir, con la información reunida a través del sobrepotencial de activación, cuál o cuáles son las reacciones fundamentales que forman parte en el mecanismo del desprendimiento del flúor sobre electrodos de carbono, conviene señalar, en forma general, y aceptando el esquema clásico de reacciones consecutivas, a las reacciones posibles que pueden intervenir en aquel mecanismo. Ellas son:

Etapa 1: Transferencia de iones por migración, difusión y convección desde el seno de la sal fundida hacia el electrodo o sus vecindades.

Etapa 2: Introducción del ión en la zona de la doble capa eléctrica.

Etapa 3a: Reacción de intercambio de electrones.

Etapa 3b: Reacciones secundarias del tipo térmico que suceden a la etapa 3a.

Etapa 4: Transferencia de los productos formados por difusión y convección, desde el electrodo al seno del electrolito o a la atmósfera.

A continuación se analizan estas etapas a la luz de los resultados obtenidos.

Etapa 1: Corresponde a la transferencia de materia que es común a toda reacción de electrodo y que es responsable de la polarización de concentración. Si este fenómeno fuera el determinante del decaimiento del potencial observado experimentalmente, debería alcanzarse en la electrólisis una densidad de corriente límite. La existencia de este hecho es muy poco probable en razón de la compo

sición del sistema electroquímico que se ha estudiado.

Es fácil ver, por otra parte, que cualquier proceso difusional no explica la cinética del potencial del electrodo. Escribamos la reacción anódica total de la pila a circuito abierto, tal como surge de los resultados experimentales, así:



lo cual equivale a suponer que todas las reacciones de intercambio son de tipo rápido y que corresponden a un sistema reversible. La ecuación de Nernst aplicada a (3.1) es:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{HF}_2^-} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{F}_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{HF}} \quad (3.2)$$

siendo: $a_{\text{HF}_2^-}$: la actividad de los iones bifluoruro.

a_{F_2} : la actividad del flúor gaseoso.

a_{HF} : la actividad del fluoruro de hidrógeno.

Si se toman a las presiones de flúor y de fluoruro de hidrógeno, con los valores que corresponden al equilibrio que existe sobre el electrodo, se pueden encerrar los términos donde aquellas magnitudes se encuentran, en una nueva constante E'_0 con lo cual resulta:

$$E = E'_0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{HF}_2^-} \quad (3.3)$$

Si la fuerza electromotriz, E , varía como consecuencia de una modificación de la actividad del ión bifluoruro $a_{\text{HF}_2^-}$ en el tiempo, entonces la ecuación (3.3) tiene que representar también la variación del potencial con el tiempo. La actividad del bifluoruro debe modificarse según la etapa 1, siguiendo las leyes de la difusión y, por lo tanto, la primera ley de Fick aplicada a la velocidad de difusión por unidad de superficie es:

$$\frac{da_{\text{HF}_2^-}}{dt} = k_T (a_{\text{HF}_2^-}^0 - a_{\text{HF}_2^-}) \quad (3.4)$$

k_T es la constante de velocidad para el proceso difusional,

$a_{\text{HF}_2^-}^0$ es la actividad de los iones bifluoruro en el seno del electrolito y,

$a_{\text{HF}_2^-}$ la actividad de los mismos sobre el electrodo al tiempo t .

Integrando la ecuación (3.4) se obtiene la actividad de aquellos iones al tiempo t , magnitud que reemplazada convenientemente en la ecuación (3.3) permite conocer la relación del potencial con el tiempo y prever la variación del potencial del electrodo con el tiempo como consecuencia del proceso indicado en la etapa 1.

Suponiendo a k constante, lo que es más correcto cuando se consideran los primeros instantes luego de producida la interrupción de la electrólisis, e integrando la ecuación (3.4) entre los límites $a_{\text{HF}_2^-} = a_{\text{HF}_2^-}^0$ y $a_{\text{HF}_2^-} = a_{\text{HF}_2^-}$ para $t=0$ y $t=t$ respectivamente, resulta:

$$a_{\text{HF}_2^-} = \frac{a_{\text{HF}_2^-}^0 \left[e^{k_T \cdot t} - 1 \right]}{e^{k_T \cdot t}} + a_{\text{HF}_2^-}^0 \quad (3.5)$$

Si se hace $a_{\text{HF}_2^-}^0 = 1$, pues se trata de un electrolito puro y teniendo en cuenta las ecuaciones (3.3) y (3.4), resulta la siguiente relación que debería cumplirse con los datos experimentales, si el potencial variara por efecto de un gradiente de concentración de iones HF_2^- :

$$E = E'_0 + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{e^{k_T \cdot t} - 1}{e^{k_T \cdot t}} + 1 \right] \quad (3.6)$$

La ecuación (3.6) ha sido probada con los datos de las experiencias y la discrepancia observada es completa. Por lo tanto, queda descartada la posibilidad de que un proceso de transferencia de materia pueda dar motivo a los hechos experimentales observados.

Etapa 4: Tampoco esta etapa puede importar, entonces por razones similares a las que acabamos de exponer; y lo mismo se debe agregar con respecto a posibles procesos simultáneos de transferencia de materia.

Finalmente, la última razón para descartar definitivamente cualquier proceso difusional radica en la magnitud misma de las constantes de velocidad de estos procesos, k_T . Estas constantes dependen del coeficiente de difusión del ente que difunde (ión o molécula), D , y del espesor de la película efectiva de difusión formada en torno al electrodo:

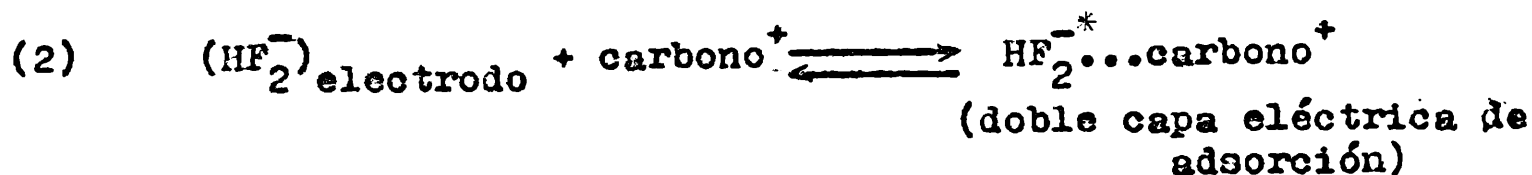
$$k_T = \frac{D}{\delta} \quad (3.7)$$

Los valores del coeficiente de difusión, D , no pueden en estas condiciones ser mayores que 10^{-5} cm²/seg y los del espesor de la película de difusión " δ ", considerando de que se trataría de un proceso de transferencia de materia en convección natural, serían del orden de 0,1 cm. Un efecto de la agitación provocada por el mismo gas que se desprende podría llevar al valor de " δ ", en el mejor de los casos, hasta 0,01 cm, y con ello los valores para k_T resultan de un orden de magnitud comprendido entre 10^{-4} y 10^{-3} cm/seg; los cuales interviniendo en la ecuación de velocidad requerirían gradientes de concentración tan enormes que carecerían de significado físico para el proceso en cuestión.

Etapa 2: Se refiere a la formación de la doble capa eléctrica sobre el electrodo. Es un hecho bien conocido que en las reacciones de electrodo es importante la existencia de la doble capa eléctrica y que su formación ocurre siempre a través de un proceso de adsorción. En las reacciones de electrodo, provoca-

das por la circulación de corriente, intervienen esos entes adsorbidos sobre el electrodo. En este caso vamos a suponer que la doble capa eléctrica está formada por iones HF_2^- retenidos sobre la superficie del carbón, principalmente por fuerzas electrostáticas, y admitimos, por otra parte, que el ánodo de carbono se comporta como un conductor electrónico.

La etapa 2 puede considerarse una reacción que ocurre en ambos sentidos según la intensidad del campo y la tensión superficial del electrolito. Los iones adsorbidos, que forman una verdadera doble capa eléctrica del tipo Helmholtz sobre el electrodo, están orientados en forma tal de constituirse como dipolos, los cuales a su vez, son capaces de inducir una segunda capa eléctrica, de menor energía, y, en consecuencia, a una mayor distancia de la superficie del electrodo. La reacción se puede representar así:

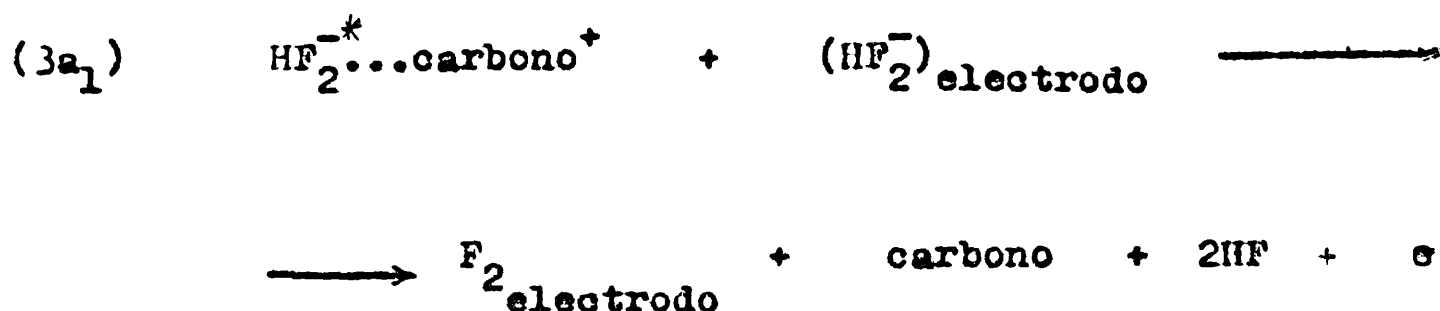


Por lo tanto, se puede imaginar a los iones de esas dobles capas eléctricas, con un contenido energético mayor cuanto mayor es la intensidad del campo eléctrico aplicado. La cantidad de los mismos va a depender de esa intensidad del campo eléctrico, además, de la cantidad de centros ofrecidos por el electrodo para esa ordenación iónica de adsorción, y, de la tensión superficial del electrolito.

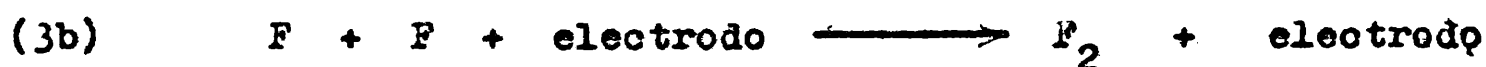
Por otra parte, es posible prever la existencia de una cantidad máxima de esos iones adsorbidos para cierto valor del potencial del electrodo a partir del cual ocurriría la reacción 3_a de intercambio de electrones.

En efecto, por encima de ese valor del potencial del electrodo, la energía acumulada en la doble capa es tal que se produce, entonces, la descarga eléctrica del ión, probablemente, por una reacción con otro situado en una de las dos dobles capas

eléctricas. Se produce así flúor y fluoruro de hidrógeno y estos productos, una vez en equilibrio con los disueltos en el electrolito y en la atmósfera del electrodo provocan también en consecuencia, una alteración en la doble capa eléctrica del electrodo:



También podría ser posible que ocurriera solamente la descomposición de un ión HF_2^- formando átomos de flúor, los cuales por recombinación originarían flúor molecular:



Las reacciones (3a₁) y (3a₂) son verdaderas reacciones de intercambio de electrones en donde HF_2^- representaría al ión en la doble capa eléctrica de Helmholtz con una energía suficiente para producir su descarga sólo o con otro ión que se encuentra también en la zona de reacción del electrodo. e representa al electrón puesto en juego en la reacción.

La ocurrencia de estas reacciones de intercambio provocaría una disminución de la actividad de los iones HF_2^- adsorbidos, a lo que contribuyen también los mismos productos que se forman sobre el mismo electrodo. Por lo tanto, cabe esperar para mayores valores de la densidad de corriente, una disminución del sobrepotencial de activación a tiempo cero y eventualmente, una disminución de la capacidad del electrodo, como se hace evidente para el sistema que está adicionado de fluoruro de litio.

A la etapa 3a puede seguir la 3b, que se trata de una

reacción térmica tal como, por ejemplo, la que ocurren el desprendimiento de hidrógeno sobre metales de la familia del platino: una reacción de recombinación de átomos, en este caso del flúor, en la superficie del electrodo.

Tomando ahora en consideración los resultados experimentales, se puede decidir, con cierta probabilidad, mediante los parámetros calculados, cuál de las reacciones mencionadas es la que tiene importancia desde el punto de vista cinético en el mecanismo de esta reacción de electrodo.

Primeramente, el hecho de que la dependencia del potencial anódico con el tiempo, luego de la interrupción de la electrólisis, siga una ley de la forma $E = \text{const.} \log.t$ es una indicación de la existencia de una reacción activada en el electrodo y, la aplicabilidad del planteamiento que Bockris y Potter formularan para la reacción de desprendimiento de hidrógeno en medio acuoso es de interés al respecto.

El tiempo en el cual transcurre la reacción y los valores de la capacidad hallados para el electrodo (70) (74) indican que aquella, en todos los casos, tiene lugar en la doble capa eléctrica formada en el mismo.

Los valores promedios de la constante b hallados a partir de los gráficos de la variación de potencial, ΔE , en función de $\log.t$ con valores de θ igual a cero son: 0,22 para el electrodo de grafito y 0,30 para el carbón amorfo. Ambos valores son lo suficientemente altos como para indicar, en primer lugar, que la reacción que se mide es una reacción de intercambio de electrones del tipo 3a. Esta reacción estaría ligada al sobrepotencial de activación encontrado y a su vez modifica la doble capa eléctrica en el electrodo.

Si una reacción de la forma 3b motivara el desplazamiento del sobrepotencial de activación en el tiempo, los valores de b que prevee la teoría son mucho más bajos; en este caso resultarían igual o menores que 0,05 voltios. Por lo tanto, si bien pudiera existir una reacción térmica a continuación de la de intercambio de electrones, sin embargo la primera ocu-

rriría con una velocidad mucho mayor que la segunda y su efecto sobre la velocidad total de la reacción de electrodo sería prácticamente nulo.

Lamentablemente, con estos datos es muy difícil predecir la magnitud del número estequiométrico, ν , que en este caso permitiría decidir entre las reacciones $(3a_1)$ o $(3a_2)$. Por lo tanto, se proponen los dos sin decidir con seguridad sobre la más probable.

Es también evidente que b varía con la naturaleza de los electrodos empleados. Esa constante es una medida de la velocidad con la cual el potencial anódico cambia con el tiempo cuando se ha interrumpido la electrólisis. b es mayor para el electrodo de carbono amorfo que para el de grafito. Este, unido al hecho de que el valor desde el cual comienza a descender el sobrepotencial de activación también es mayor para el electrodo de carbón, indica la importancia del tipo de superficie en la misma reacción de intercambio de electrones.

El coeficiente α relacionado a la reacción de intercambio de electrones presenta un valor que es normal, pero mayor de 0,50. Ello significa, que la barrera de energía para esa reacción no es simétrica y que del total de la energía entregada como potencial eléctrico al ánodo y utilizada en la reacción de intercambio de electrones, un 70% aproximadamente se distribuye en provocar la reacción de oxidación y un 30% aproximadamente en incrementar el contenido energético del complejo activado, cuya formación se admite en la reacción $3a$, de acuerdo con la teoría de Glasstone, Eyring y Laidler (77).

A densidades de corriente muy bajas, menores de $0,05 \text{ A/cm}^2$, las curvas muestran una caída más rápida. El fenómeno causante de ese descenso sería debido en este caso principalmente a la destrucción de la doble capa eléctrica a través de la reacción 2 y ello explicaría el hecho de que en presencia de fluoruro de litio, que provoca una modificación de la capacidad del electrodo, los datos de las experiencias efectuadas a bajas

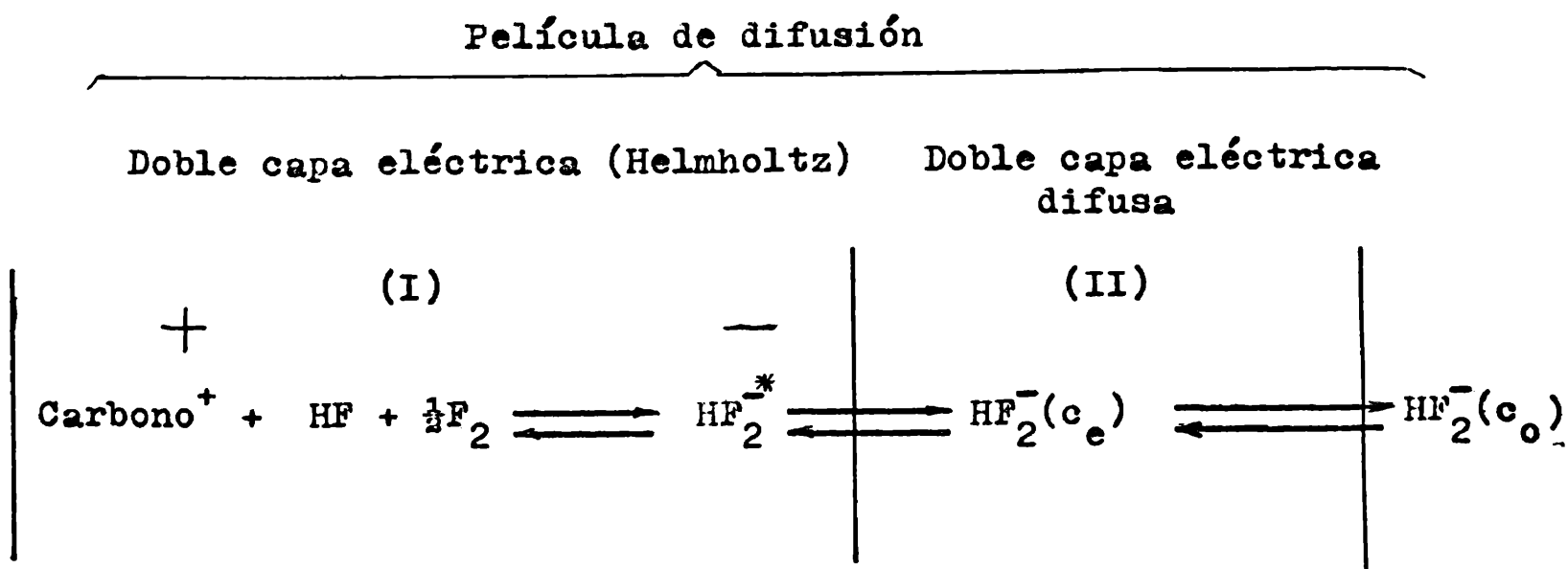
densidades de corriente, muestran valores de $\theta \neq 0$.

Las experiencias con fluoruro de litio ponen de manifiesto, por su parte, la importancia de la capacidad de la doble capa eléctrica que provoca un aumento en el sobrepotencial. Ese aumento de la capacidad está relacionado a una disminución de la distancia de contacto entre electrodo y electrolito.

Sin embargo, el hecho de que a densidades de corriente mayores, en presencia de fluoruro de litio, θ resulte despreciable frente a t y se cumpla la misma relación entre el potencial y el tiempo encontrada antes para sal pura la cual permite hallar un valor de b igual al indicado para ésta, muestra que la reacción fundamental es también para aquel caso, la misma señalada más arriba.

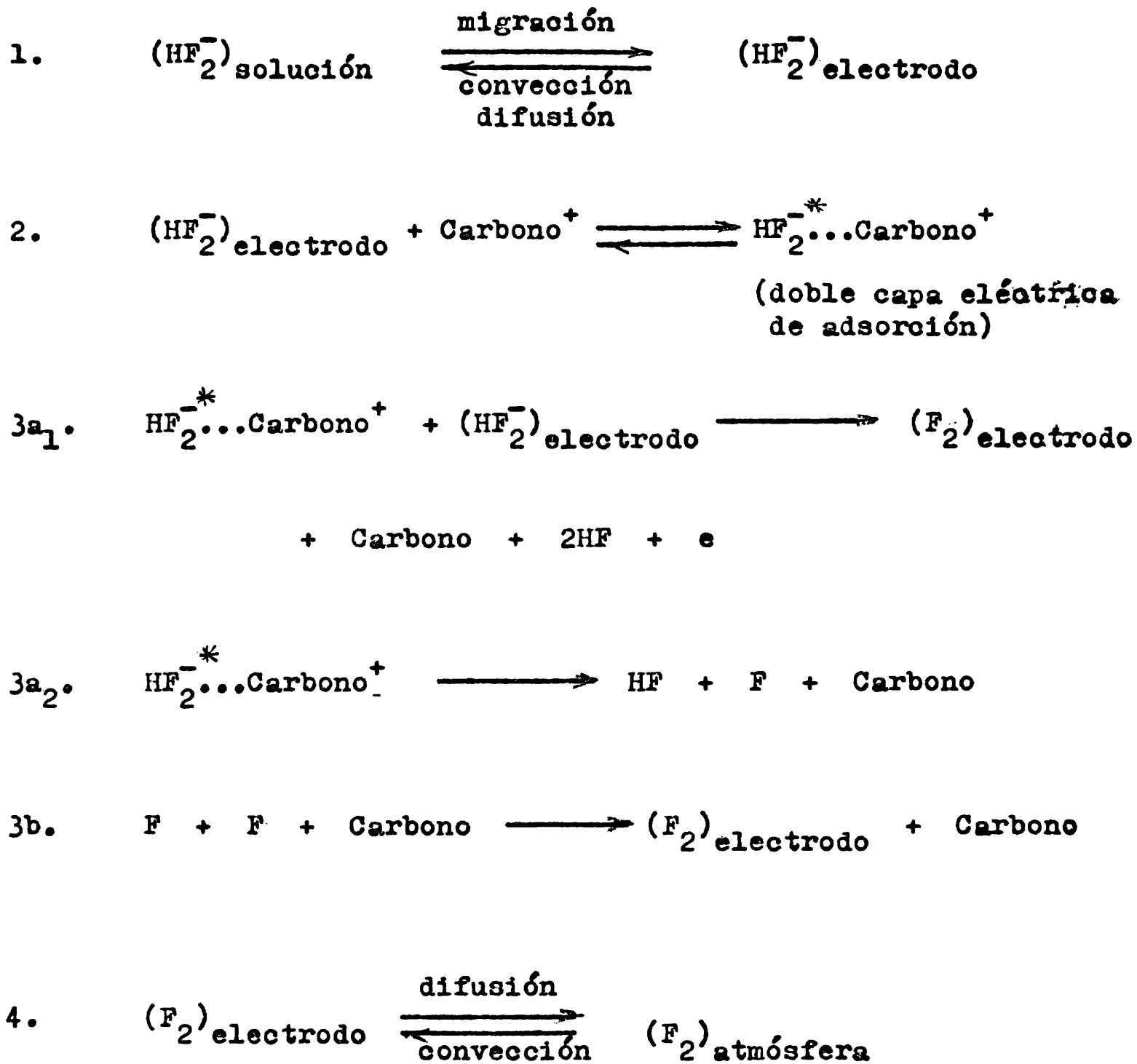
El efecto del fluoruro de litio, desde el punto de vista energético es bien notable en el sobrepotencial óhmico que se discute más adelante y que afecta también a la capacidad del electrodo.

Con esto, entonces, se pueden esquematizar las zonas del electrodo, considerando las reacciones que ocurren en él, de esta manera:



siendo: (c₀) la concentración de HF₂⁻ en el seno de la solución.
(c_e) la concentración de HF₂⁻ en las proximidades del electrodo.

Las reacciones indicadas antes, resultan así ordenadas en el esquema siguiente:



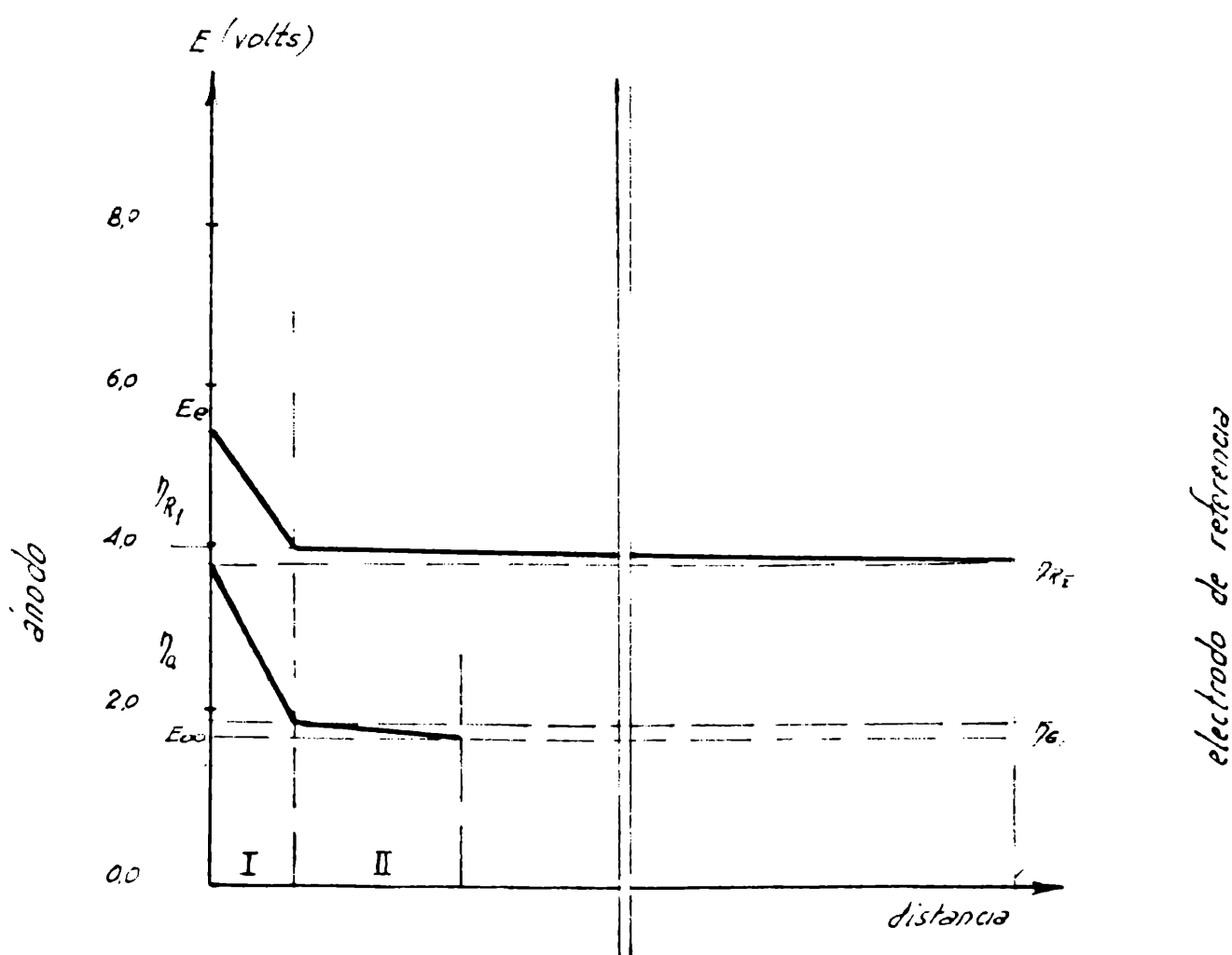
3.1 LA DISTRIBUCION DE LOS SOBREPOTENCIALES EN EL DESPENSAMIENTO DE FLUOR SOBRE ELECTRODOS DE CARBONO.

a. Esquema del electrodo.

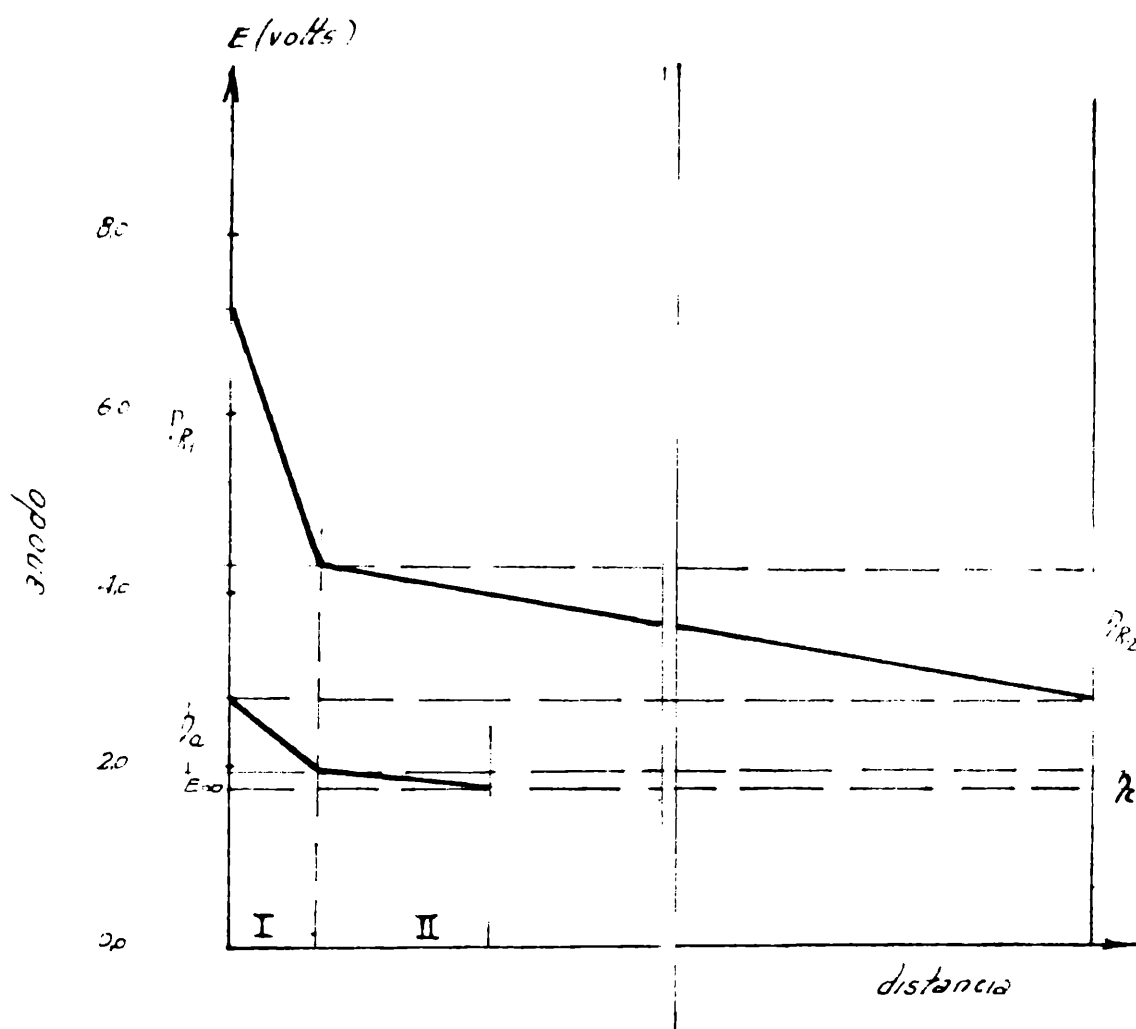
Los resultados experimentales han puesto en evidencia dos sobrepotenciales óhmicos y un sobrepotencial de activación vinculado con la doble capa eléctrica. El sobrepotencial de concentración que sin duda existe, no aparece bien definido, pues es una magnitud muy pequeña con relación a los otros tres.

Los sobrepotenciales no permanecen constantes en las diferentes condiciones de electrólisis y la relación entre ellos se modifica con la densidad de corriente, por lo tanto, para simplificar, se pueden esquematizar los dos casos extremos: uno a densidades de corriente bajas y otro, a altas, comenzando por las experiencias con electrolito puro. Representando en un eje vertical la magnitud de los sobrepotenciales y en uno horizontal, la distancia desde la superficie del electrodo, se tiene así:

Para densidades de corriente menores que $0,05 \text{ A/cm}^2$.



Para densidades de corriente mayores que $0,1 \text{ A/cm}^2$:



Exper. 15-9-6

$i = 0,425 \text{ A/cm}^2$

En la región I, adyacente a la superficie del electrodo existe una resistencia de tipo óhmico η_{R_1} , que se halla comprendida entre 10 y 30 ohmios. El origen de la misma está vinculado a una resistencia de contacto entre el electrodo y el electrolito y se localiza en la zona de las dobles capas eléctricas del electrodo (capa de Helmholtz y capa difusa). En esta región se encuentra también el sobrepotencial vinculado a la reacción de intercambio de electrones y doble capa eléctrica. Tal cual se ha indicado antes, la doble capa estaría formada en este caso, por iones retenidos sobre el electrodo cargado positivamente.

Para densidades de corriente altas, una vez alcanzado el potencial al cual ocurre la reacción 3 y se opera el desprendimiento de flúor, el sobrepotencial óhmico, η_{R_1} , constituye un término constante y entonces el sobrepotencial η_{R_2} , debido a la resistencia propia del electrolito, crece según la ley de Ohm.

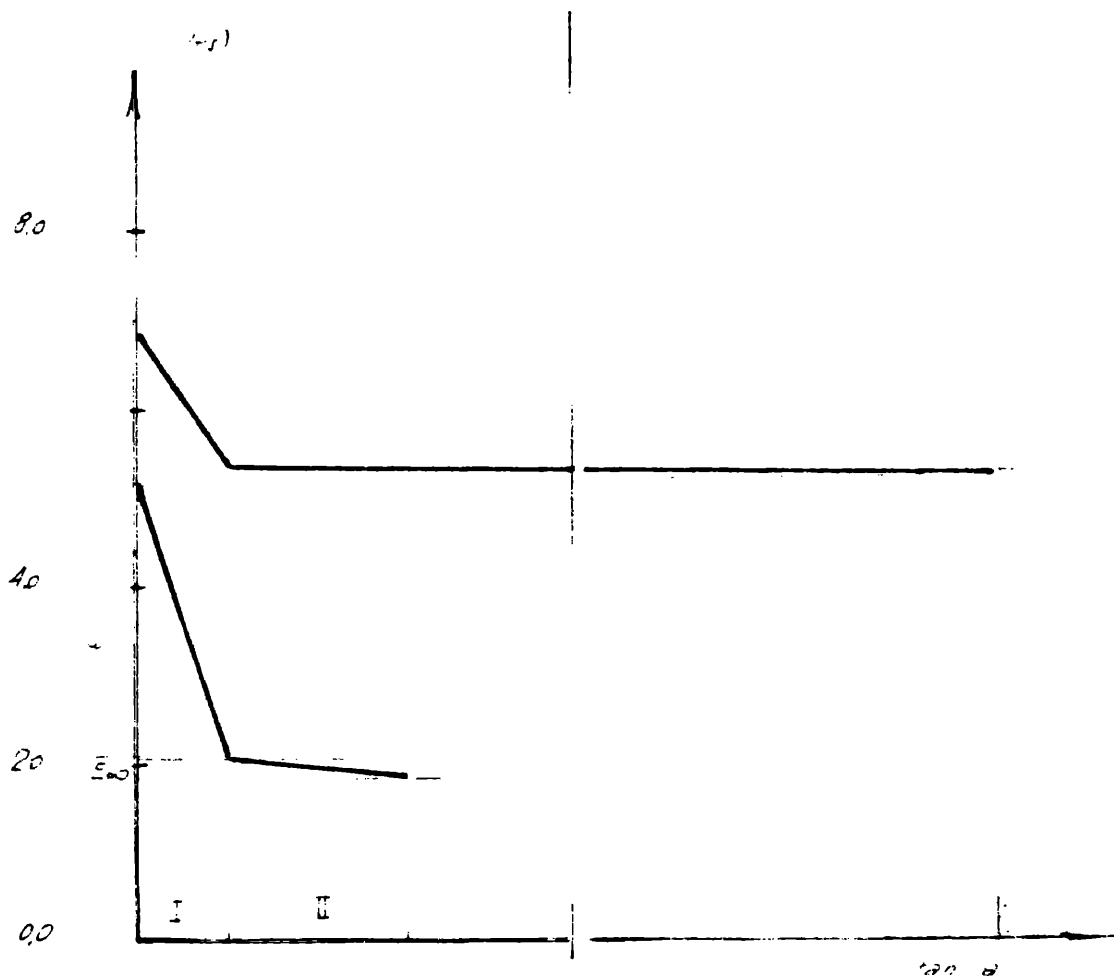
El sobrepotencial de concentración se manifiesta hasta una distancia mayor, dentro de lo que constituye la película de difusión del electrodo. Su magnitud es necesariamente pequeña.

Para el electrolito adicionado de fluoruro de litio, la relación entre los sobrepotenciales se modifica. Ello comienza con una marcada disminución del primer sobrepotencial óhmico, el cual cae, aproximadamente, desde 3,30 voltios para la sal sin fluoruro de litio, hasta 1,50 voltios para el electrolito con 0,5% de fluoruro de litio, en las regiones de densidades de corriente donde comienza el desprendimiento de flúor en forma normal. Se observa además, un incremento en los valores del sobrepotencial de activación a tiempo cero.

Por lo tanto, se pueden esquematizar la distribución de los sobrepotenciales del ánodo de la misma manera como se ha indicado antes.

Así, resultan los siguientes casos límites:

Para densidades de corriente menores que $0,05 \text{ A/cm}^2$:

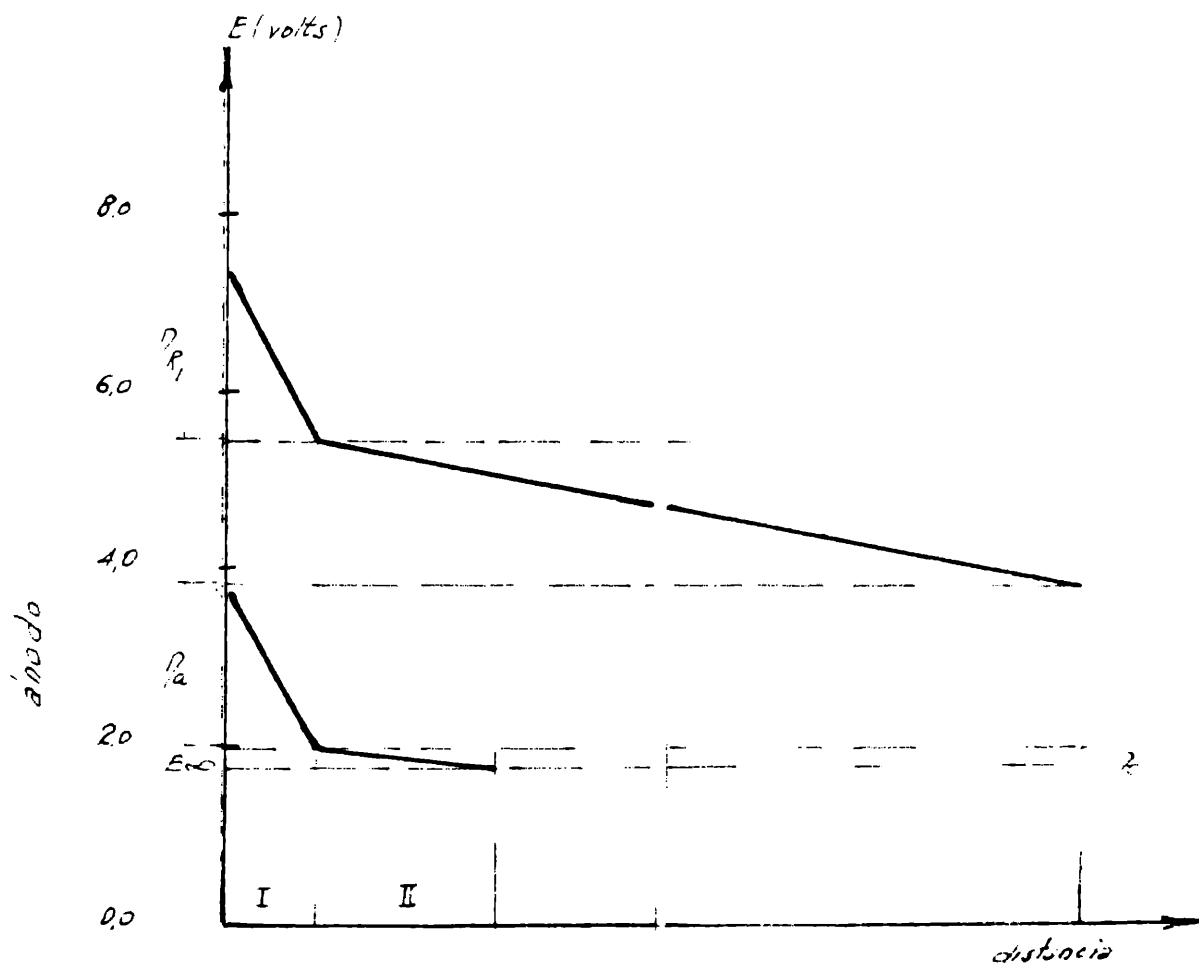


Experiencia: 5-23-6

$i = 0,031 \text{ A/cm}^2$

Electrolito: bifluoruro de potasio adicionado de 0,5% de fluoruro de litio.

Para densidades de corriente mayores que $0,1 \text{ A/cm}^2$.



Experiencia: 14-23-6

$i = 0,388 \text{ A/cm}^2$

Electrolito: bifluoruro de potasio adicionado de 0,5% de fluoruro de litio.

Como se puede observar en los dos casos, a altas densidades de corriente es el sobrepotencial óhmico normal, calculable con la conductividad del electrolito, el que predomina.

Los dos hechos mencionados para el electrolito adicionado de fluoruro de litio: la disminución del sobrepotencial óhmico η_{R_1} y el aumento del sobrepotencial de activación a tiempo cero, están ligados con la modificación de la tensión superficial del electrolito, debida a la presencia de la sal de litio. En las experiencias indicadas en las páginas 71 y 72 se ha medido comparativamente la tensión superficial del electrolito puro y del mismo con concentraciones distintas de fluoruro de litio. Es evidente que este último provoca un marcado descenso de aquella propiedad, lo cual da lugar, sin dudas, a un aumento de contacto entre el electrodo y el electrolito y, conjuntamente, a un aumento de la penetrabilidad de éste en aquél. Esto ocasiona al mismo tiempo un aumento del factor de rugosidad y, por ende, de la capacidad de la doble capa eléctrica. De ahí, por la presencia de la sal de litio decrece el primer sobrepotencial óhmico η_{R_1} y aumenta el sobrepotencial de activación η_a , porque se incrementa también la carga superficial en la doble capa eléctrica.

Los valores de la capacidad de la doble capa eléctrica, de la resistencia y de los potenciales de activación confirman estas suposiciones que se encierran en los cuatro esquemas anteriores.

Por otra parte, en razón del elevado valor de capacidad de las experiencias en presencia de sal de litio, ésta anula, por lo menos dentro de lo que se ha alcanzado medir, la pequeña diferencia debida a la naturaleza de los electrodos.

Los cuatro modelos señalados muestran también que, exceptuando el sobrepotencial de concentración cuya modificación fundamental tendría lugar en la zona de la película de difusión, los otros estarían situados en las dobles capas eléctricas ya descritas.

Finalmente cabe destacar el siguiente hecho: el mecanismo propuesto para el desprendimiento electrolítico de flúor y el esquema del electrodo, involucran la existencia de una doble capa eléctrica de tipo Helmholtz entre el electrodo de carbono y la primera capa de iones adsorbidos sobre él. Si bien un potencial de este tipo no es usual, sin embargo, Frumkin (78) recientemente ha indicado, tomando como base los trabajos y demostraciones de Balashova y Karasimov (79), la gran probabilidad de que en presencia de iones halógenos, que son agentes superficiales activos, puede formarse la doble capa únicamente con iones adsorbidos sobre el electrodo. Esto, además, trae aparejado un aumento del potencial en la interfase, como hemos observado en este trabajo. Por otra parte, ello significa también admitir la conductividad electrónica del carbono en la teoría de la adsorción electroquímica del electrolito sobre carbono, lo cual parece estar también confirmado experimentalmente en las últimas investigaciones de Strazhenko (80).

b. Las curvas potencial - densidad de corriente y las ecuaciones halladas.

Estudiando el decrecimiento del potencial anódico en función del tiempo se han hallado los parámetros fundamentales de la reacción anódica de desprendimiento de flúor.

Por otra parte, mediante medidas convencionales se han determinado las curvas de polarización de este sistema electroquímico, tal como se ha indicado en la página 21.

Como es sabido si se conocen aquellos parámetros, en este caso determinados a partir de la variación del potencial anódico cuando la electrólisis es interrumpida, es posible calcular con ellos la curva de polarización de un sistema electroquímico. Pues bien, ello se ha realizado en este caso y se ha obtenido una coincidencia muy buena de los valores dados con las ecuaciones y los hallados experimentalmente.

Así, en el electrolito sin fluoruro de litio, para densidades de corriente muy bajas (hasta 10 mA/cm^2), la ecuación que da el potencial del ánodo durante la electrólisis toma la forma:

$$E_t = E_\infty + \eta_a + \eta_{R_1} \quad (3.8)$$

siendo: $E_\infty = 1,75$ voltios

$$\eta_a = b \ln \frac{i}{i_0} \quad ; \quad b = 0,22 \text{ voltios}$$

$$i_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$$

$$\eta_{R_1} = I \times R_1 \quad ; \quad R_1 = 30 \Omega \quad ; \quad \eta_{R_2} \approx 0$$

$$I = 1 \times S \quad ; \quad S = 5 \text{ cm}^2$$

Con lo cual resultan los siguientes valores para la curva de

polarización expresada como potencial del ánodo frente al electrodo de referencia, en función de la densidad de corriente:

TABLA XXVII

I (mA)	$i \times 10^3$ (A/cm ²)	$e^{\eta_a/0,22}$	$\eta_a/0,22$	η_a	IR_1	E_t
5	1,0	2	0,70	0,16	0,150	2,16
10	2,0	4	1,39	0,30	0,300	2,35
20	4,0	8	2,08	0,46	0,600	2,81
40	8,0	16	2,78	0,61	1,200	3,56

La figura 28 compara la curva resultante de estos cálculos con los datos experimentales.

Para la electrólisis a densidades de corriente altas (mayores que 50 mA/cm²), la ecuación (3.8) toma la siguiente forma:

$$E_t = E + \eta_a + \eta_{R_1} + \eta_{R_2} \quad (3.9)$$

donde: $E = E_\infty = 1,75$ voltios

$$\eta_a = b \ln \frac{1}{i_0} \quad ; \quad b = 0,22 \text{ voltios}$$

$$i_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$$

$$\eta_{R_1} = 2,75 \text{ voltios} \quad ; \quad \eta_{R_2} = i \times R$$

$$R = 1,3 \Omega \quad ; \quad S = 5 \text{ cm}^2$$

Aplicando la ecuación (3.9) resultan los datos encerrados en la tabla que sigue:

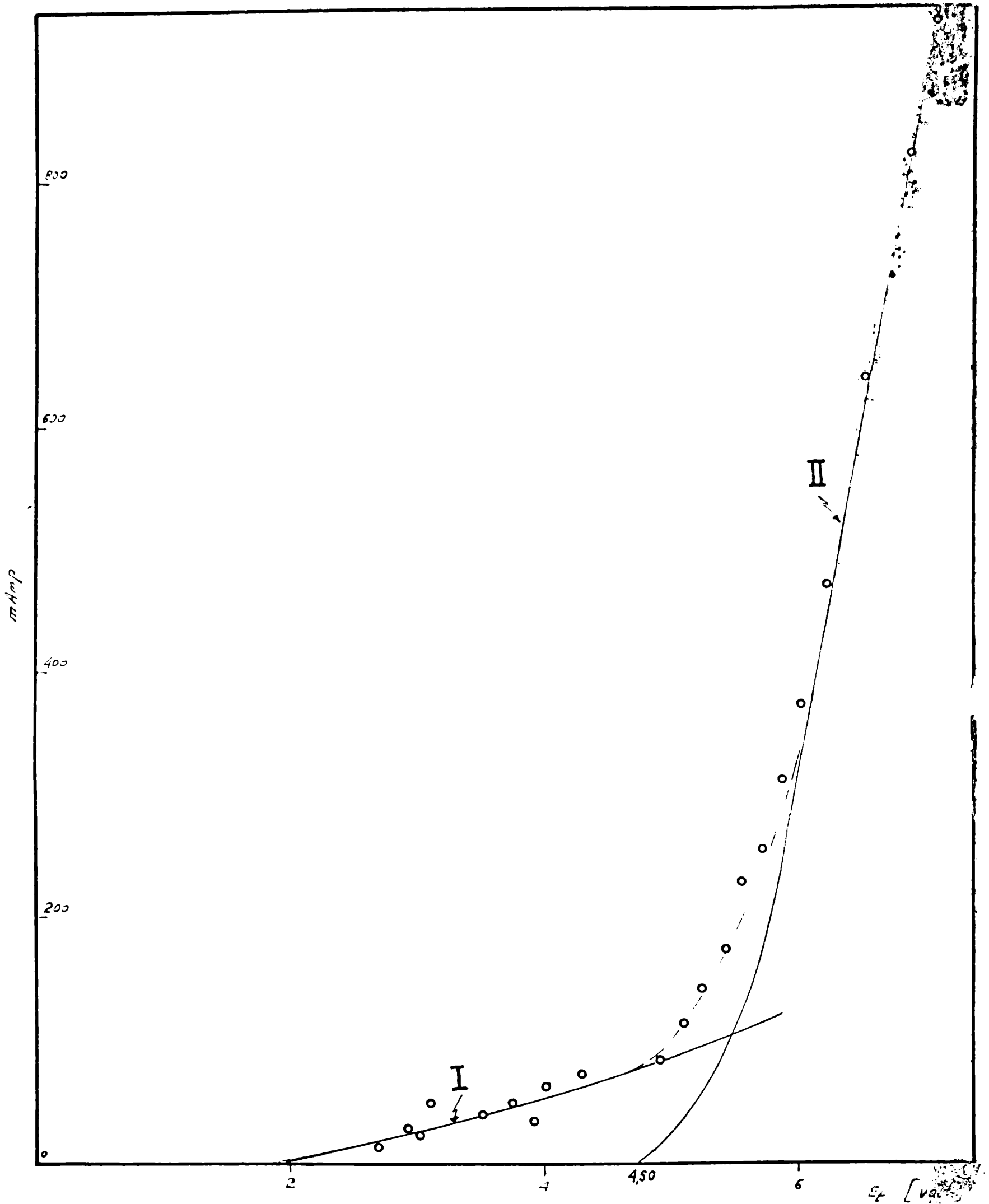


FIGURA 28: Comparación de las curvas de polarización obtenidas con los datos experimentales y con las magnitudes cinéticas deducidas. La curva I representa la ecuación (3.8); la curva II a la ecuación (3.9).

TABLA XXVIII

I (A)	i (A/cm ²)	$\eta_a/0,22$	$\eta_a/0,22$	η_a	IR	
0,050	0,01	20	3,00	0,66	0,065	5,22
0,100	0,02	40	3,61	0,81	0,13	5,44
0,200	0,04	80	4,39	0,97	0,26	5,73
0,400	0,08	160	5,08	1,12	0,52	6,14
0,800	0,16	320	5,75	1,26	1,04	6,80
1,600	0,32	640	6,47	1,42	2,08	8,00

Estos valores permiten trazar la curva de la figura 28 en la cual se indican también los valores de potencial ánodo-electrodo de referencia en función de la densidad de corriente, obtenidos experimentalmente.

Una comparación de las magnitudes que corresponden a los diferentes sobrepotenciales muestran claramente que de todos los casos predomina, desde el punto de vista energético, un sobrepotencial total de tipo óhmico. El sobrepotencial de concentración no revestiría importancia y no ha sido considerado en ninguna de las ecuaciones anteriores.

La concordancia observada entre las curvas deducidas de los parámetros fundamentales y de la determinación directa del potencial en función de la densidad de corriente es buena.

La intersección de las curvas de las ecuaciones (3.8) (3.9) que se observa en la figura 28 fijaría lo que se conoce habitualmente como potencial de descomposición del electrodo, pero como es evidente estos potenciales carecen de aplicación general, especialmente cuando existen sobrepotenciales óhmicos apreciables.

CAPITULO IV

RESUMEN

Se ha aplicado una técnica oscilográfica de medida del potencial de electrodo para estudiar el desprendimiento de flúor sobre electrodos de carbón y de grafito con el objeto de aclarar cuál es el mecanismo de la reacción, a partir de las curvas de crecimiento del potencial en función del tiempo. Los datos experimentales han puesto en evidencia los siguientes hechos:

1) La existencia de dos sobrepotenciales óhmicos y de un sobrepotencial de activación ligado a la doble capa eléctrica del ánodo, correspondientes a la reacción de desprendimiento del flúor.

2) Una zona de densidad de corriente en la cual se ha observado una relación entre el descenso del potencial anódico en el tiempo, que indica el cumplimiento de la ecuación de Tafel y no se ha encontrado ningún "efecto anódico" hasta densidades de corriente del orden de 1 A/cm^2 .

3) Se ha podido determinar la capacidad de la doble capa eléctrica formada en el ánodo, la cual corresponde a un electrodo normal con factor de rugosidad próximo a la unidad, cuando se emplea sal pura fundida.

4) Se ha estudiado el efecto de la presencia de fluoruro de litio. Este disminuye una de las resistencias óhmicas y modifica el potencial de la doble capa eléctrica, aumentando la capacidad del electrodo.

5) Se ha observado también el efecto de la calidad del material del ánodo y se han deducido las constantes cinéticas para el decaimiento del potencial.

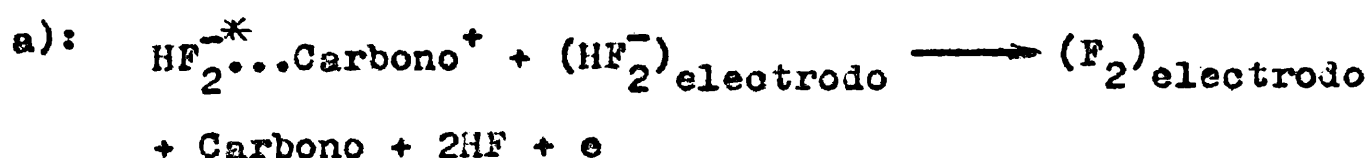
6) Se ha hallado cuál es el efecto del agua en la electrólisis del bifluoruro de potasio y se vincula su presencia a la reacción de desprendimiento del oxígeno.

7) Se han determinado los diferentes potenciales a tiempo infinito correspondientes a los distintos casos y se ha observado el efecto de la temperatura sobre los mismos.

En base a estos hechos se ha podido establecer:

I.- Los parámetros fundamentales relacionados con las reacciones de electrodo vinculados al desprendimiento de flúor. Los mismos indican la importancia de la reacción de intercambio de electrones que transcurre en una doble capa eléctrica formada entre el electrodo e iones adsorbidos sobre el mismo.

II.- En base a ellos se ha postulado que la reacción importante y determinante del sobrepotencial de activación es la correspondiente al intercambio de electrones y que puede ser interpretada por los dos caminos siguientes:



III.- Se ha presentado un modelo de electrodo en el cual se postula una distribución de los sobrepotenciales que explicaría los efectos de capacidad y de resistencia observados.

IV.- Aquél tiene también en cuenta la intervención del fluoruro de litio como "despolarizante" de la reacción de electrodo.

V.- Las ecuaciones halladas para conocer el potencial total del ánodo han sido comparados con los datos determinados para la curva de polarización del electrodo, lográndose una buena concordancia.


BIBLIOGRAFIA

- 1) BOCKRIS J. O'M. y POTTER E.C.; J. Electr. Soc. 99, 169, (1952)
- 2) GERISCHER H.; Z. Elektrochem., 59, 604, (1955).
- 3) STERN H. y HOLMES G.T.; J. Electr. Soc., 105, 478, (1958).
- 4) PIONTELLI R., STERNHEIM G. y FUMAGALLI F.; Ricerca Scient. 28, 160, (1958).
- 5) PIONTELLI R.; Rend. Ist. Lomb. Sc. Lett., 92, 367, (1958).
- 6) BOCKRIS J. O'M.; J. Chem. Phys., 24, 817, (1956)
- 7) LAKE P.E. y CASEY E.J.; J. Electr. Soc., 106, 913, (1959); 105, 52, (1958).
- 8) HILLS G.J., INMAN D. y YOUNG L.; Proc. VIIIth. Meet. C.I.T.C.E. Madrid, p.90, (1956), Butterworths Scient. Publ. London, 1958.
- 9) KORTUM G. y BOCKRIS J. O'M.; "Textbook of Electrochemistry" Vol. II, p.418, Elsevier Publishing Co., London y N.Y. 1951.
- 10) SUSKI L.; Bull. Acad. Polon. Sc., Vol. V, N°7, 743, (1957).
- 11) SUSKI L.; Bull. Acad. Polon. Sc., Vol. V, N°7, 751, (1957).
- 12) SUSKI L.; Bull. Acad. Polon. Sc.; Vol. V, N°7, 759, (1957).
- 13) CADY G.H.; J. A. Ch. S., 56, 1431, (1934).
- 14) CADY G.H.; ROGERS D.A. y CARLSON C.A.; Ind. Eng. Chem., 34, 443, (1942).
- 15) MOISSAN H.; Compt. Rend., 102, 1543, (1886).
- 16) ARGO W.L., MATHERS F.C., HUMISTON B. y ANDERSON C.O.; Trans. Electr. Soc., 35, 335, (1919).
- 17) ARGO W.L., MATHERS F.C., HUMISTON B. y ANDERSON C.O.; J. Phys. Chem. 23, 348, (1919).
- 18) SIMONS J.H.; J. A. C. S., 46, 2175, (1924).
- 19) SIMONS J.H.; "Inorganic Synthesis", Vol. I, p.138, Mc. Graw Hill Book Co, Inc, N.Y. y London 1939.
- 20) SIMONS J.H.; "Fluorine Chemistry", Academic Press Inc. Vol. I, p.14 y sig. y p.295 y sig.; N.Y. 1950.
- 21) FOWLER R.D., BURFORD W.B., ANDERSON H.C., HAMILTON J.M. y WEBER C.E.; Ind. Eng. Chem. 39, 266, (1947).
- 22) BURFORD W.B., FOWLER R.D., ANDERSON H.C., HAMILTON J.M. y WEBER C.E.; "Preparation, Properties and Tecnology of Fluorine and Organic Fluoro Compounds"; Ch. Slessor y S. Schram editores, p.113, Mc. Graw Hill N.Y. 1951.

- 23) AYMUNINO P.J.; Tesis doctoral, Fac. de Quím. y Farm., La Plata, 1954.
- 24) BASUALDO W.H.; Tesis doctoral, Fac. de Quím. y Farm., La Plata 1955.
- 25) PINKSTON J.T.; Ind. Eng. Chem. 39, 255, (1947).
- 26) LONG K.E., Swinehart C.F. y Whitaker G.C. en "Preparation, Properties and Technology of Fluorine and Organic Fluoro Compounds Ch. Slessor y S. Schram editores, p.98, Mc. Graw Hill N.Y., 1951.
- 27) PIONTELLI R. y MONTANELLI G.; J.Chem.Phys. 22, 1781 (1954).
- 28) PIONTELLI R. y MONTANELLI G.; Alluminio 22, 672 (1953).
- 29) PIONTELLI R. y MONTANELLI G.; Alluminio 25, 79 (1956).
- 30) BONNEMAY M. y PINEAUX R.; Compt. Rend., Acad. Sc. Paris, 240, 1774 (1955).
- 31) VIERDIECK R.G. e YNTEMA, J. Phys. Chem. 46, 344 (1942).
- 32) VIERDIECK R.G. e YNTEMA, J. Phys. Chem. 48, 268 (1944).
- 33) WEHRMANN e YNTEMA, J. Phys. Chem. 48, 259 (1944).
- 34) SENDEROFF S. y BRENNER A.; J. Electr. Soc. 101, 31 (1954).
- 35) FLENGAS S. N. y RIDEAL, Proc. Roy. Soc. 233A, 443 (1956).
- 36) BURT R.C.; Phys. Rev. 27, 813 (1926).
- 37) STEWART O.J.; J. A. Ch. S. 53, 3366 (1931).
- 38) DELIMARSKII; Russ. J. Phys. Chem. 24, 87 (1950).
- 39) DELIMARSKII; Russ. J. Phys. Chem. 29, 28 (1955).
- 40) HAUFFE K. y VIERK A. L.; Z. Elektrochem. 53, 151 (1949).
- 41) BOCKRIS J. O'M, HILLS G.J., INMAN D. y YOUNG L.; J.Sci.Instrum. 33, 438 (1956).
- 42) CORIOU H., DIRIAN J. y HURE J.; J. Chim. Phys. 52, 479 (1955).
- 43) PIONTELLI R.; Gazz. Chim. Ital. 83, 357-70 (1953).
- 44) PIONTELLI R.; STERNHEIM G. y FRANCINI M.; Comt. Rend. Acad. Sci. Paris, 242, 1301 (1956).
- 45) PIONTELLI R., RIVOLTA B. y MONTANELLI G.; Z. Elektrochem. 59, 64 (1955).
- 46) PIONTELLI R.; Z. Elektrochem. 59, 778 (1955).
- 47) PIONTELLI R. y STERNHEIM G.; J. Chem. Phys. 23, 1971 (1955).
- 48) SATHYANARAYANA S. y UDUPA H.V.K.; Bull. Acad. Polon. Sc. Vcl VI, 493 (1958).

- 49) FREDENHAGEN K. y KREFFT O.; Z. Electrochem. 35, 670 (1929).
- 49') SEIDELL A.; Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compound Vol.I, p.804 (1940), D. Van Nostrand Co. Inc. Third ed. N.Y.
- 50) MURRAY R.L., OSBORNE S.G., KIRCHER M.S.; Ind. Eng. Chem., 39, 249 (1947).
- 51) SCHUMB W.C., YOUNG R.C., RADIMER K.J.; Ind. Eng. Chem., 39, 244, (1947).
- 52) HERAS J.M.; Tesis Doctoral, Fac.de Quím. y Farm., La Plata, 1957.
- 53) GATTI R.; Tesis Doctoral, Fac.de Quím. y Farm., La Plata 1958.
- 54) BOARDMAN N.K., PALMER A.R. y HEYMANN E.; Trans. Farad. Soc., 51, 277, (1955).
- 55) BOCKRIS J. O'M.; "Modern Aspects of Electrochemistry" Tomo II, Butterworths Scientific Pub., London, 1959.
- 56) BLOMGREN G.E. y VAN ARTSDELEN E.R.; Anual Rev. Phys. Chem., 11, 293 (1960).
- 57) INTERNATIONAL CRITICAL TABLES, Vol. VI, 234.
- 58) SIMONS J.H.; "Fluorine Chemistry", Vol I, p.232, Academic Press Inc., N.Y. 1950.
- 59) DAVIES M.; J. Chem. Phys. 15, 739 (1947).
- 60) ROSSINI F.D., WAGMAN D.D., EVANS W.H., LEVINE S., JAFFE I.; "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties", Circular of the National Bureau of Standards 500, p.19, (1952).
- 61) HAMER J.W., MALMBERG M.S. y RUBIN B.; J. Electr. Soc., 103, 8, (1956).
- 62) KORTUM G. y BOCKRIS J. O'M.; "Textbook of Electrochemistry" Vo. II, p.398, Elsevier Publishing Co., London y N.Y. 1951.
- 63) HAUPIN W.E.; J. Electr. Soc., 103, 174, (1956).
- 64) BOCKRIS J. O'M. y POTTER E.C.; J. Chem. Phys, 20 (1952).
- 65) BUTLER J.A.V.; Trans. Farad. Soc., 28, 379 (1932).
- 66) BUTLER J.A.V.; "Electrocapillarity" p.151 (1940), Methuen Co., London.
- 67) BUSING W.R. y KAUZMANN W.; J. Chem. Phys., 20, 1129 (1952).
- 68) MILNER P.C.; J. Electr. Soc., 107, 343 (1960).
- 69) BOCKRIS J. O'M.; "Modern Aspects of Electrochemistry" Tomo I, Butterworths Scient. Pub., p.226 y 232, London, 1954.

- 70) MATTSSON E. y BOCKRIS J. O'M.; Trans.Farad.Soc., 55, 1586 (1959)
71) KRAVTSOV V. I.; Russ. J. Phys. Chem., XXXIII, 165 (1959).
72) KRAVTSOV V. I.; Acta Chimica, Hung., 18, 321 (1959).
73) DEVANATHAN M. A. V.; Trans. Farad. Soc., 50, 373 (1954).
74) BOCKRIS J. O'M.y CONWAY B. E.; J. Chem. Phys., 28, 707 (1958).
75) GRAHAME D. C.; J.A.C.S., 68, 301 (1946).
76) GRAHAME D. C.; J. Phys. Chem., 57, 257 (1953).
77) GLASSTONE S., LAIDLER K. y EYRING H.; "The Theory of Rate Processes", Mc. Graw Hill Book Co. Inc., N.Y. and London 1941.
78) FRUMKIN A. N.; J. Electr. Soc., 107, 461 (1960).
79) BALASHOWA N. y KARASINOV V.; ver Frumkin 78).
80) STRAZHENKO D.; ver Frumkin 78).

La Plata, abril 1961


-----○-----

