

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE CIENCIAS

Curso 1998-1999 en sede Extraordinaria

El libro 109 de mayo 196 del libro

Sevilla, 11 Y MAYO 1999

El Jefe del Negociado de Física,

Alvaro de la Torre



1/728



1190541

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

Estudio de reacciones de transferencia electrónica heterogénea.

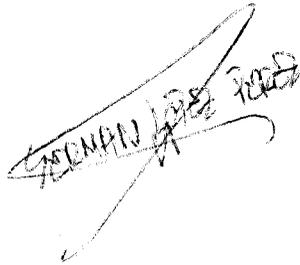
Reducción de los cationes Zn(II) y Cr(III).

Tesis Doctoral presentada por

Germán López Pérez

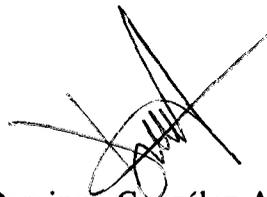
Sevilla, Mayo de 1999

Trabajo presentado para optar al grado
de Doctor en Ciencias Químicas
(Química Física)

A handwritten signature in black ink, appearing to read "GERMÁN LÓPEZ PÉREZ", written diagonally across the page.

Fdo.: Germán López Pérez

Director

A handwritten signature in black ink, appearing to read "DOMINGO GONZÁLEZ ARJONA", written diagonally across the page.

Fdo.: Domingo González Arjona

Profesor Titular de Química Física

de la Universidad de Sevilla

JOSE HIDALGO TOLEDO, Profesor Titular y Director del Departamento
de Química Física de la Universidad de Sevilla,

INFORMA: que el trabajo presentado como Tesis Doctoral por D.Germán
López Pérez titulado: *Estudio de reacciones de transferencia electrónica heterogénea.
Reducción de los cationes Zn(II) y Cr (III)*, ha sido realizado en los laboratorios de
este Departamento y reúne las condiciones exigidas según la legislación vigente.

Y para que conste, firmo el presente informe en Sevilla, a 7 de Mayo
de 1999.

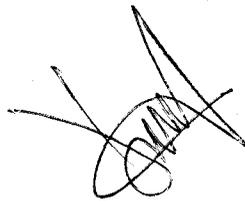


Fdo.: José Hidalgo Toledo

DOMINGO GONZÁLEZ ARJONA, Profesor Titular de Química Física de la
Universidad de Sevilla

INFORMA: que el trabajo presentado como Tesis Doctoral por D.Germán
López Pérez titulado: *Estudio de reacciones de transferencia electrónica heterogénea.
Reducción de los cationes Zn(II) y Cr (III)*, ha sido realizado bajo mi dirección y
reúne las condiciones exigidas según la legislación vigente.

Y para que conste, firmo el presente informe en Sevilla, a 7 Mayo
de 1999.



Fdo.: Domingo González Arjona

INDICE

Capítulo 1.- Desarrollo de un sistema automatizado para la adquisición, medida y análisis de impedancia electroquímica.

| | |
|---|-------------|
| 1.1 - INTRODUCCIÓN | 1.1 |
| 1.1.1 - Interés de las técnicas de impedancia. | 1.1 |
| 1.1.2 - Concepto de impedancia de un circuito. | 1.3 |
| 1.1.3 - Impedancia y admitancia de células galvánicas. | 1.6 |
| 1.1.4 - El circuito equivalente de células galvánicas. | 1.7 |
| 1.1.4.a - La impedancia faradaica. | 1.8 |
| 1.1.4.b - El circuito equivalente de Randles. | 1.12 |
| 1.1.5 - Técnicas para las medidas de impedancia. | 1.13 |
| 1.1.5.a - Puentes de corriente alterna. | 1.14 |
| 1.1.5.b - Métodos directos. | 1.14 |
| 1.1.5.c - Detectores sensibles a la fase. | 1.15 |
| 1.1.5.d - Analizador de respuesta en frecuencia (FRA). | 1.16 |
| 1.1.5.e - Métodos basados en la transformada rápida de Fourier (FFT). | 1.18 |
| 1.1.6 - Objetivos del método desarrollado. | 1.20 |
| 1.2 - EXPERIMENTAL | 1.21 |
| 1.2.1 - Material y reactivos. | 1.21 |
| 1.2.1.a - Reactivos. | 1.21 |
| 1.2.1.b - Disoluciones. | 1.22 |
| 1.2.2 - Instrumentos de control y medida. | 1.22 |
| 1.2.2.a - Células y electrodos. | 1.22 |
| 1.2.2.b - Instrumentos de adquisición. | 1.22 |
| 1.2.3 - Software. | 1.22 |
| 1.2.3.a - Herramientas de programación. | 1.22 |
| 1.2.3.b - Software desarrollado. | 1.23 |
| 1.2.4 - Configuración del equipo de medida. | 1.23 |
| 1.2.4.a - Solartron 1286 Electrochemical Interface. | 1.24 |

| | |
|---|------|
| 1.2.4.b – Solartron 1250 Frequency Response Analyser. | 1.24 |
| 1.2.4.c – Conjunto electrónico EG&G Par mod. 303A SMDE. | 1.24 |
| 1.2.4.d – Interface GPIB. | 1.24 |
| 1.2.4.e – Interface de Entrada/Salida (E/S). | 1.25 |
| 1.2.5 – Condiciones experimentales de medida. | 1.26 |
| 1.2.5.a – Medidas de corriente continua. | 1.26 |
| 1.2.5.b – Medidas de corriente alterna. | 1.27 |
| | |
| 1.3 – PROGRAMAS | 1.29 |
| 1.3.1 – Controlador del sistema de medidas. | 1.30 |
| 1.3.1.a – Inicialización de los dispositivos. | 1.31 |
| 1.3.1.b – Introducción de parámetros. | 1.32 |
| 1.3.1.c – Medida. | 1.32 |
| 1.3.1.d – Representaciones gráficas. | 1.34 |
| 1.3.1.e – Ficheros. | 1.34 |
| 1.3.2 – Análisis de los datos obtenidos. | 1.34 |
| 1.3.2.a – Operaciones con ficheros. | 1.35 |
| 1.3.2.b – Ajuste al circuito equivalente de Randles. | 1.35 |
| 1.3.2.c – Representaciones gráficas. | 1.39 |
| | |
| 1.4 – RESULTADOS | 1.43 |
| 1.4.1 – Resultados experimentales. | 1.43 |
| 1.4.2 – Resultados con célula simulada. | 1.44 |
| 1.4.3 – Resultados con célula real. | 1.45 |
| 1.4.3.a – Calibración del área del electrodo. | 1.45 |
| 1.4.3.b – Análisis de la reducción del sistema Zn(II) – NaClO ₄ 1M. | 1.46 |
| 1.4.4 – Errores. | 1.48 |
| 1.4.4.a – Errores sistemáticos en k_f originados por R_{Ω} , D_{Ox} y $E'_{1/2}$. | 1.48 |
| 1.4.5.b – Errores aleatorios. | 1.48 |
| | |
| 1.5 – CONCLUSIONES | 1.49 |

| | |
|---|------|
| 1.6 – BIBLIOGRAFÍA | 1.51 |
| Capítulo 2.– Estudio de la interfase Hg–disolución acuosa de percloratos catiónicos. | |
| 2.1 – INTRODUCCIÓN | 2.1 |
| 2.1.1 – Antecedentes históricos. | 2.1 |
| 2.1.2 – Estructura de la interfase metal–disolución. | 2.2 |
| 2.1.3 – Termodinámica de la interfase metal–disolución. | 2.4 |
| 2.1.4 – Objetivos. | 2.7 |
| 2.1.5 – Antecedentes bibliográficos. | 2.8 |
| 2.2 – EXPERIMENTAL | 2.11 |
| 2.2.1 – Condiciones experimentales. | 2.11 |
| 2.2.1.1 – Reactivos. | 2.11 |
| 2.2.1.2 – Celdas electroquímicas. | 2.12 |
| 2.2.1.3 – Electroodos. | 2.13 |
| 2.2.1.4 – Densidad de las disoluciones. | 2.14 |
| 2.2.1.5 – Coeficientes de actividad. | 2.14 |
| 2.2.1.6 – Potencial del electrodo reversible al ion perclorato. | 2.14 |
| 2.2.1.7 – Medida de la tensión interfacial en el potencial de carga cero. | 2.14 |
| 2.2.1.8 – Potenciales de carga cero. | 2.17 |
| 2.2.1.9 – Medidas de capacidad diferencial. | 2.17 |
| 2.3 – RESULTADOS | 2.19 |
| 2.3.1 – Resultados experimentales. | 2.19 |
| 2.3.2 – Discusión. | 2.25 |
| 2.4 – CONCLUSIONES | 2.35 |
| 2.5 – BIBLIOGRAFÍA | 2.37 |

Apéndice 1.- Obtención de coeficientes de actividad para $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ en medio acuoso.

| | |
|-----------------------------------|-------|
| A1.1.- INTRODUCCIÓN | A1.1 |
| A1.2 - TEORÍA | A1.3 |
| A1.3 - PROCEDIMIENTO Y RESULTADOS | A1.7 |
| A1.4 - BIBLIOGRAFÍA | A1.13 |

Apéndice 2.- Desarrollo matemático de la teoría UDCA.

| | |
|------------------------|------|
| A2.1 - LA TEORÍA UDCA. | A2.1 |
|------------------------|------|

Capítulo 3.- Influencia de la naturaleza y concentración del electrólito soporte en la reacción de reducción isotérmica del ion $\text{Zn}(\text{II})$.

| | |
|--|------|
| 3.1 - INTRODUCCIÓN | 3.1 |
| 3.2 - EXPERIMENTAL | 3.5 |
| 3.3 - RESULTADOS | 3.7 |
| 3.3.1 - Reducción del ion Zn^{2+} en medio perclorato. | 3.10 |
| 3.3.2 - Influencia de la carga del catión sobre la constante de velocidad. | 3.14 |
| 3.3.3. - Efecto de los coeficientes de actividad del ion Zn^{2+} y del electrólito. | 3.28 |
| 3.4 - CONCLUSIONES | 3.35 |
| 3.5 - BIBLIOGRAFÍA | 3.37 |

Capítulo 4.- Influencia de la temperatura en las reacciones de reducción del $\text{Zn}(\text{II})$ y $\text{Cr}(\text{III})$ en medio NaClO_4 .

| | |
|--------------------|-----|
| 4.1 - INTRODUCCIÓN | 4.1 |
|--------------------|-----|

| | |
|--|------|
| 4.1.1.- Información termodinámica. | 4.2 |
| 4.1.2.- Información cinética. | 4.4 |
| 4.1.3.- Influencia de la doble capa en la entalpía de activación. | 4.5 |
| 4.2 - TEORÍA | 4.6 |
| 4.2.1.- Contribución de la teoría de Gouy-Chapman a la entalpía de activación. | 4.9 |
| 4.2.2.- Contribución del factor pre-exponencial a la entalpía de activación. | 4.11 |
| 4.2.3.- Efecto de la temperatura en el coeficiente de actividad del complejo activado y en el coeficiente de transferencia aparente. | 4.12 |
| 4.3 - OBJETIVOS | 4.15 |
| 4.4 - CONDICIONES EXPERIMENTALES | 4.17 |
| 4.4.1.- Reactivos. | 4.17 |
| 4.4.2.- Células. | 4.18 |
| 4.4.3.- Aparatos. | 4.20 |
| 4.4.4.- Tratamiento de convolución. | 4.20 |
| 4.5 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 4.23 |
| 4.5.1.- Reducción del ion Cr^{3+} en medio NaClO_4 . | 4.23 |
| 4.5.1.1.- Resultados experimentales. | 4.23 |
| 4.5.1.2.- Obtención de parámetros termodinámicos. | 4.28 |
| 4.5.1.3.- Mecanismo de la transferencia electrónica del ion Cr^{3+} . | 4.30 |
| 4.5.2.- Estudio de la interfase electrizada Hg-NaClO_4 . Influencia de T. | 4.34 |
| 4.5.2.1.- Resultados. | 4.34 |
| 4.5.2.2.- Cálculo de la caída de potencial en el OHP. | 4.40 |
| 4.5.3.- Reducción del ion Zn^{2+} en medio NaClO_4 . | 4.42 |
| 4.5.3.1.- Resultados. | 4.43 |
| 4.5.3.2.- Obtención de parámetros termodinámicos. | 4.50 |

| | |
|---|------|
| 4.5.3.3.- Corrección del efecto Frumkin. | 4.53 |
| 4.5.3.4.- Dependencia de la entalpía real aparente de activación con el sobrepotencial. | 4.58 |
| 4.6 - CONCLUSIONES | 4.67 |
| 4.7 - BIBLIOGRAFÍA | 4.69 |
| Capítulo 5.- Estimación de coeficientes de actividad de electrolitos a distintas temperaturas empleando la teoría MSA. | |
| 5.1 - INTRODUCCIÓN | 5.1 |
| 5.2 - TEORÍA | 5.5 |
| 5.3 - RESULTADOS | 5.9 |
| 5.4 - DISCUSIÓN | 5.23 |
| 5.5 - CONCLUSIÓN | 5.31 |
| 5.6 - BIBLIOGRAFÍA | 5.33 |

CAPÍTULO 1

**DESARROLLO DE UN SISTEMA AUTOMATIZADO PARA LA
ADQUISICIÓN, MEDIDA ANÁLISIS DE IMPEDANCIA
ELECTROQUÍMICA**

1.1 - INTRODUCCIÓN

1.1.1 - Interés de las técnicas de impedancia.

Las reacciones electródicas son reacciones químicas heterogéneas, cuyas velocidades pueden controlarse fácilmente variando el potencial eléctrico del electrodo. Así pues, aplicando las leyes de Faraday, la velocidad de la reacción electródica puede medirse como densidad de corriente. Por este motivo, las constantes de velocidad de las reacciones electródicas son mucho más accesibles que las de otros procesos químicos que tienen lugar en fase heterogénea.

Para el estudio de los parámetros útiles en cinética electródica, se han desarrollado una gran variedad de técnicas y su aplicación requiere un amplio conocimiento de los principios fundamentales de las reacciones electródicas, así como de las propiedades eléctricas de la interfase electrodo-disolución.

La elección de una técnica en particular depende del objetivo de nuestro trabajo, que puede ser tanto establecer el mecanismo de una reacción como la determinación de parámetros cinéticos de un mecanismo ya conocido.

Los resultados obtenidos están muy influenciados por la superficie del electrodo de trabajo, ya que suele ser muy difícil reproducirla exactamente. Para llevar a cabo experiencias de forma sencilla con una alta reproducibilidad en el estado de la superficie, es necesario emplear electrodos líquidos, como por ejemplo un electrodo de mercurio.

En una interfase electroquímica, la transferencia de carga viene acompañada de una sucesión de fenómenos elementales más o menos acoplados: el transporte de las especies reactivas desde el seno de la disolución hasta el electrodo, la adsorción de especies reactivas en la superficie del electrodo, reacciones químicas y electroquímicas interfaciales, etc. El objetivo principal consiste en conocer las características de cada uno de estos fenómenos elementales por separado.

Hoy en día, las técnicas de corriente alterna (ac) son unas de las herramientas electroquímicas más adecuadas para el estudio de la doble capa y de las reacciones electródicas. Además de ofrecer una alta sensibilidad, comparable a la mostrada por las técnicas más modernas de corriente continua (dc), nos permiten cuantificar las contribuciones no faradaicas de la respuesta de la célula. Por otra parte, también pueden filtrarse o aislarse armónicos de orden superior [1].

En los estudios de los procesos electródicos es necesario disponer de una gran cantidad de datos, tanto en un amplio intervalo de frecuencias como de potenciales de corriente continua (dc), para ser capaces de distinguir las posibles contribuciones de la transferencia de carga, transporte de materia por difusión, reacciones químicas acopladas y fenómenos de adsorción.

Las reacciones electródicas tienen lugar en la doble capa eléctrica electrodo-disolución por lo que su estructura es decisiva en la velocidad de la reacción. Durante el desarrollo de un experimento de ac, la capacidad de la doble capa contribuye a la impedancia de la celda y por tanto interfiere, en cierta medida, en el estudio de los procesos cinéticos. Por todo ello, la cinética electródica está íntimamente relacionada con los fenómenos que tienen lugar en la doble capa.

1.1.2 – Concepto de impedancia de un circuito.

La teoría de las señales eléctricas sinusoidales está basada en unas leyes relativamente simples. Consideremos la relación entre la corriente eléctrica y el voltaje aplicado en los casos sencillos de una resistencia, un condensador y un inductor.

Si aplicamos un voltaje sinusoidal de la forma:

$$E = E_m \text{sen}(\omega t) \quad (1.1)$$

donde ω es la frecuencia angular y E_m la máxima amplitud, la corriente que circulará por el circuito (I), será también sinusoidal y de la misma frecuencia ω , aunque estará desfasada con respecto al voltaje un cierto ángulo ϕ :

$$I = I_m \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (1.2)$$

En el caso del elemento conductor más simple, una resistencia (R), aplicando la ley de Ohm tenemos:

$$I = \frac{E}{R} = \frac{E_m}{R} \text{sen}(\omega t) \quad (1.3)$$

por lo tanto el ángulo de desfase es nulo entre el voltaje y la intensidad de corriente.

Para el caso de un condensador, partimos de la relación de la capacidad (C) con el potencial, a través de sus placas, y la carga (q) almacenada entre ellas:

$$q = CE \quad (1.4)$$

Diferenciando esta expresión, podemos obtener la ecuación de la intensidad que circula por el condensador:

$$i = \frac{dq}{dt} = C \frac{dE}{dt} = \omega CE_m \cos(\omega t) = \omega CE_m \text{sen}\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (1.5)$$

A partir de esta expresión, podemos comprobar como la señal de intensidad está adelantada con respecto a la del potencial en 90° .

Por último, para el caso de un inductor tenemos que la relación entre el voltaje aplicado y la intensidad es:

$$E = L \frac{di}{dt} \quad (1.6)$$

y por tanto la expresión para la intensidad será:

$$i = \frac{1}{L} \int_0^t E dt = -\frac{E_m}{\omega L} \cos(\omega t) = \frac{E_m}{\omega L} \operatorname{sen}\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \quad (1.7)$$

En este caso, podemos apreciar como la corriente está retrasada 90° respecto de la señal de voltaje.

En general, un circuito eléctrico consta de un número limitado de elementos conductivos conectados en serie y/o en paralelo. El comportamiento de estos circuitos está descrito por las leyes de Kirchhoff. Para el caso de una resistencia y un condensador en serie, a partir de las expresiones anteriormente deducidas, podemos encontrar las siguientes relaciones:

$$E = I_m \left(R \operatorname{sen}(\omega t) - \frac{1}{\omega C} \cos(\omega t) \right) = E_m \operatorname{sen}(\omega t - \phi) \quad (1.8)$$

donde ϕ y E_m están definidas del siguiente modo:

$$\cot \phi = \omega CR \quad ; \quad E_m = I_m \sqrt{R^2 + \frac{1}{(\omega C)^2}} \quad (1.9)$$

A partir de estas expresiones podemos deducir que la corriente y el voltaje están descritos perfectamente por dos cantidades: la relación entre las amplitudes E_m/I_m y el ángulo ϕ entre ambos. Así pues, podemos definir la impedancia (Z) como un vector cuyo módulo y argumento son, precisamente, estas dos magnitudes. Este vector también puede definirse por sus componentes de acuerdo con la notación de los números complejos, como puede observarse en la Figura 1.1:

$$Z' = |Z| \cos \phi \quad ; \quad Z'' = |Z| \operatorname{sen} \phi \quad (1.10)$$

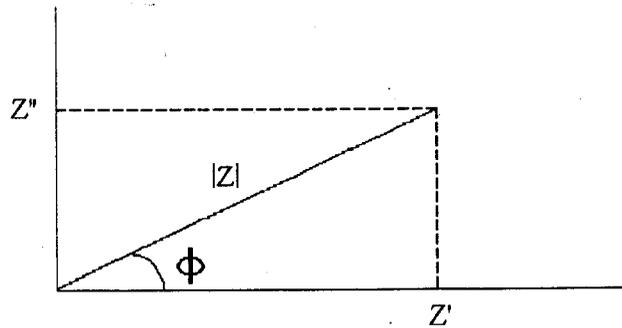


Figura 1.1 - La impedancia como una magnitud compleja.

La admitancia (Y) se define como la inversa de la impedancia, de tal forma que la relación entre ambas es:

$$\frac{Z'}{Y'} = \frac{Z''}{Y''} = (Z')^2 + (Z'')^2 = \frac{1}{(Y')^2 + (Y'')^2} \quad (1.11)$$

Las nuevas expresiones para la impedancia y la admitancia en el dominio de los números complejos son:

$$Z = Z' - jZ'' \quad ; \quad Y = Y' - jY'' \quad (1.12)$$

Por este motivo, se suele denominar generalmente a Z' e Y' componente real y a Z'' e Y'' componente imaginaria de la impedancia y admitancia, respectivamente.

1.1.3 – Impedancia y admitancia de celdas galvánicas.

Hasta ahora, hemos considerado que la carga eléctrica es transportada por los electrones a través de los conductores eléctricos. En las celdas galvánicas, esto es cierto cuando nos referimos a la parte metálica de los electrodos y al circuito de medida, pero en las disoluciones de electrolito la carga eléctrica es transportada por los iones. La transición entre estos dos tipos de transferencia de carga tiene lugar en la interfase electrodo–disolución. Por ello, tenemos que considerar los dos tipos de procesos implicados:

Primero, a un potencial dado, existirá una densidad de carga sobre el electrodo (q^M) que inducirá una densidad de carga (q^S) en la disolución de igual magnitud que la anterior pero de signo contrario. El signo de la carga en el metal con respecto a la disolución depende del potencial aplicado a la interfase y de la composición de la disolución. La carga sobre el metal representa un exceso o deficiencia de electrones situados en una capa muy fina (menor de 0.1 \AA) de la superficie del metal. Sin embargo, la carga en la disolución se crea por un exceso o falta de cationes o aniones en las cercanías de la superficie del electrodo. Así, a esta zona donde se orientan las especies cargadas y dipolos en la interfase electrodo–disolución se denomina doble capa eléctrica. Este movimiento de cargas en la interfase produce una corriente, denominada generalmente intensidad de carga de la doble capa.

Segundo, los electrones pueden transferirse a través de la interfase por medio de un proceso faradaico, en el cual el electrodo actúa como dador o aceptor de los electrones que están involucrados en la reducción u oxidación de los componentes del par redox presente en la disolución, generándose una corriente, normalmente denominada intensidad faradaica.

Cuando las especies electroactivas contribuyen a la estructura de la interfase, ambos procesos no son independientes y es necesario considerarlos conjuntamente.

1.1.4 - El circuito equivalente de celdas galvánicas.

El comportamiento eléctrico de una celda galvánica está determinado por el modo en el cual están conectados los elementos conductores de la corriente. Por lo tanto, es conveniente considerar el circuito equivalente de la celda, representado en la Figura 1.2, donde R_1 y R_2 son las resistencias de los electrodos. La disolución de la celda se comporta como una resistencia (R_{sol}) excepto para el caso de frecuencias muy altas, que depende de la conductividad específica de la disolución y de la geometría de la celda. Generalmente, las tres resistencias (R_1, R_2 y R_{sol}) se representan por la suma de todas ellas, denominada resistencia óhmica (R_Ω).

La impedancia de un electrodo disminuye al aumentar su área, de forma que si el contraelectrodo es mucho mayor que el electrodo de trabajo, la contribución del primero a la impedancia de la celda es despreciable. En estas condiciones, el comportamiento de la celda se puede describir por el circuito equivalente de la Figura 1.3, introducido por Randles [2] en 1947.

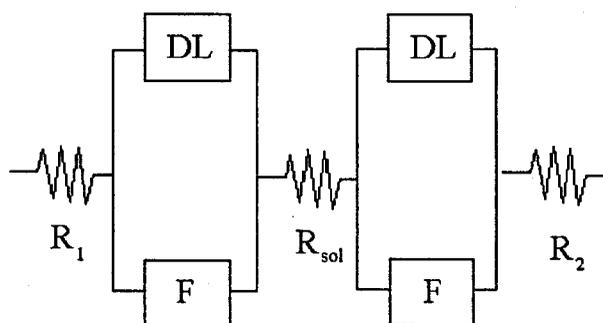


Figura 1.2 - Impedancia total de la celda.

F: impedancia faradaica.

DL: impedancia de la doble capa.

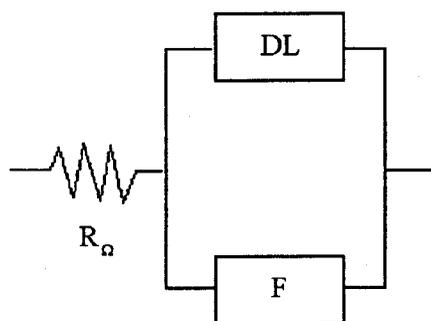


Figura 1.3 - Circuito equivalente de la celda.

El esquema de la interfase en el electrodo es más complicado de lo que se ha comentado. Primero, porque la doble capa no es totalmente equivalente a un condensador puro, debido a que su capacidad varía en función del voltaje aplicado a través de la interfase y segundo, porque la corriente faradaica no es una función lineal del voltaje sino una función exponencial de éste. Además, la perturbación de una celda galvánica con una onda sinusoidal de frecuencia ω no sólo origina una corriente sinusoidal de la misma frecuencia sino también la aparición de sobretonos o armónicos con frecuencias 2ω , 3ω , etc. La importancia de estos armónicos aumenta cuanto mayor es la amplitud de la señal de perturbación.

En la definición de la impedancia o admitancia de una celda galvánica podemos realizar una separación con respecto a sus principales contribuciones, es decir, la de la doble capa (Z_{DL} ó Y_{DL}) y la faradaica (Z_F ó Y_F).

Así pues, como estos dos elementos están conectados en paralelo, se puede definir la admitancia electródica (Y_{EL}) como:

$$Y_{EL} = Y_F + Y_{DL} \quad (1.13)$$

La impedancia de la doble capa (Z_{DL}) es puramente capacitativa, de acuerdo con los modelos más aceptados, y se define como:

$$Z'_{DL} = 0 \quad ; \quad Z''_{DL} = \frac{1}{\omega C_d} \quad (1.14)$$

siendo C_d la capacidad diferencial de la doble capa.

El comportamiento de Z_F y Z_{DL} con respecto a la frecuencia depende de varios factores como la geometría de la celda y sobre todo de los procesos que controlan la velocidad de la reacción electródica. Así pues, la impedancia de la celda galvánica puede considerarse como una fuente de información de los procesos que tienen lugar en la interfase.

1.1.4.a – La impedancia faradaica.

Vamos ahora a deducir la expresión teórica a que obedece la impedancia faradaica, utilizando el método introducido por Sluyters y col. [3] en el cual se admite que las componentes de intensidad continua y alterna son aditivas. Los resultados que se obtienen

reproducen muy aproximadamente los deducidos por procedimientos más rigurosos [4] y que conducen a ecuaciones más complicadas.

Suponemos que la componente de continua de la densidad de corriente catódica obedece a la ecuación:

$$-i_{dc} = nFk_c(C_{Ox} - C_{Red} e^{\psi}) \quad (1.15)$$

donde n es el número de electrones, F la constante de Faraday, k_c es la constante de velocidad catódica, C_{Ox} y C_{Red} son las concentraciones de las especies electroactivas en el electrodo y ψ se define como:

$$\psi = \frac{nF}{RT}(E - E_f^{\circ}) \quad (1.16)$$

siendo E_f° el potencial estándar formal.

La perturbación de ac superpuesta es de la forma:

$$i_{ac} = i'_{ac} \text{sen}(\omega t) \quad (1.17)$$

La densidad de corriente total viene dada por:

$$-(i_{dc} + i_{ac}) = nF\bar{k}_c(\bar{C}_{Ox} - \bar{C}_{Red} e^{\bar{\psi}}) \quad (1.18)$$

donde los valores rayados incluyen la corrección debida a la componente sinusoidal.

Admitiendo la aditividad de las respuestas del sistema a las señales de alterna y continua, tenemos:

$$\bar{C}_{Ox} = C_{Ox} + \Delta C_{Ox} \quad (1.19)$$

$$\bar{C}_{Red} = C_{Red} + \Delta C_{Red} \quad (1.20)$$

$$\bar{\psi} = \psi + \Delta\psi \quad (1.21)$$

Desarrollando \bar{k}_c en serie para valores próximos a k_c :

$$\bar{k}_c = k_c + \Delta\psi \frac{dk_c}{d\psi} + \Delta\psi^2 \frac{d^2k_c}{d\psi^2} + \dots \quad (1.22)$$

Generalmente, la amplitud de la señal de perturbación es de unos 2.5 mV y $\Delta\psi^2 < 0.01$ (para $n=1$ ó 2) con lo que no es necesario considerar más términos en el desarrollo de k_c .

Introduciendo las ecuaciones (1.19)–(1.22) en la ecuación (1.18) y despreciando los términos en que aparece el producto de dos perturbaciones, se tiene:

$$-(i_{dc} + i_{ac}) = nF \left[k_c(C_{Ox} - C_{Red}e^{\bar{\psi}}) + k_c(\Delta C_{Ox} - \Delta C_{Red}e^{\bar{\psi}}) + \Delta\psi \frac{dk_c}{d\psi}(C_{Ox} - C_{Red}e^{\bar{\psi}}) \right] \quad (1.23)$$

Análogamente podemos aproximar:

$$e^{\bar{\psi}} = e^{(\psi + \Delta\psi)} \approx (1 + \psi)e^{\psi} \quad (1.24)$$

Sustituyendo la ecuación (1.24) en (1.23), y despreciando los términos en $\Delta\psi^2$ y $\Delta\psi \cdot \Delta C_{Red}$:

$$-(i_{dc} + i_{ac}) = nF \left[k_c(C_{Ox} - C_{Red}e^{\psi}) - k_c \Delta\psi C_{Red}e^{\psi} + k_c(\Delta C_{Ox} - \Delta C_{Red}e^{\psi}) + \Delta\psi \frac{dk_c}{d\psi}(C_{Ox} - C_{Red}e^{\psi}) \right] \quad (1.25)$$

Comparando las expresiones (1.25) y (1.15) se puede observar que el primer término del segundo miembro en la ecuación (1.25) coincide con $-i_{dc}$, por lo que:

$$-i_{ac} = nFk_c \left[-\Delta\psi C_{Red}e^{\psi} + (\Delta C_{Ox} - \Delta C_{Red}e^{\psi}) + \Delta\psi \frac{d \ln k_c}{d\psi}(C_{Ox} - C_{Red}e^{\psi}) \right] \quad (1.26)$$

Reagrupando términos, y recordando que:

$$\alpha_c = -\frac{d \ln k_c}{d\psi} \quad (1.27)$$

Se obtiene:

$$-i_{ac} = nFk_c \left[(\Delta C_{Ox} - \Delta C_{Red} e^\psi) - \Delta\psi (\alpha_c C_{Ox} + (1-\alpha_c) C_{Red} e^\psi) \right] \quad (1.28)$$

o también:

$$\Delta E = \Delta\psi \frac{RT}{nF} = \frac{RT}{n^2 F^2 k_c} \frac{i_{ac}}{[\alpha_c C_{Ox} + (1-\alpha_c) C_{Red} e^\psi]} + \frac{RT}{nF} \frac{(\Delta C_{Ox} - \Delta C_{Red} e^\psi)}{[\alpha_c C_{Ox} + (1-\alpha_c) C_{Red} e^\psi]} \quad (1.29)$$

El factor de proporcionalidad entre ΔE e i_{ac} , contenido en el primer término, se denomina habitualmente *resistencia de transferencia de carga* (R_{ct}):

$$R_{ct} = \frac{RT}{n^2 F^2 k_c [\alpha_c C_{Ox} + (1-\alpha_c) C_{Red} e^\psi]} \quad (1.30)$$

debido a que no introduce desfase entre la perturbación y la respuesta del sistema, incluye parámetros característicos de la reacción de transferencia de carga y tiene las dimensiones de un resistencia.

La interpretación del segundo término de la ecuación (1.29) como una impedancia adicional, requiere la deducción de la relación entre $\Delta C_{Ox,Red}$ e i_{ac} . Este problema fue resuelto por Warburg [5] en 1899, en ausencia de una componente superpuesta de continua, y su solución es de la forma:

$$\Delta C(x,t) = \pm \frac{i'_{ac}}{nF\sqrt{2\omega D}} e^{-x\left(\frac{\omega}{2D}\right)^{\frac{1}{2}}} \left[\text{sen} \left(\omega t - x \left(\frac{\omega}{2D} \right)^{\frac{1}{2}} \right) - \cos \left(\omega t - x \left(\frac{\omega}{2D} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \right] \quad (1.31)$$

Los signos + y - se refieren a Ox y Red respectivamente. En la superficie del electrodo ($x=0$):

$$\Delta C(0,t) = \pm \frac{i'_{ac}}{nF\sqrt{2\omega D}} (\text{sen } \omega t - \cos \omega t) \quad (1.32)$$

La inclusión de la componente dc no afecta a la ecuación (1.32) siempre que su dependencia temporal sea pequeña, comparada con la de la señal de ac y que el gradiente de concentración debido a la componente dc permanezca desde el electrodo hasta la distancia

requerida para que se amortigüe la onda de concentración descrita por la ecuación (1.31). Típicamente, el espesor de la capa de difusión es de aproximadamente 10^{-2} cm, y la distancia necesaria para que la amplitud de ΔC se reduzca en un 90% es de 10^{-4} cm. Ambas condiciones son pues aceptables en las circunstancias en que se ha realizado este trabajo.

Sustituyendo la ecuación (1.32) en (1.29) se tiene:

$$\Delta E = R_{ct} i'_{ac} \text{sen } \omega t + \frac{RT\omega^{-1/2}(D_{Ox}^{-1/2} + D_{Red}^{-1/2} e^{\psi}) i'_{ac}}{n^2 F^2 \sqrt{2} [\alpha_c C_{Ox} + (1 - \alpha_c) C_{Red} e^{\psi}]} (\text{sen } \omega t - \text{cos } \omega t) \quad (1.33)$$

o en notación abreviada:

$$\Delta E = R_{ct} i'_{ac} \text{sen } \omega t + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} i'_{ac} (\text{sen } \omega t - \text{cos } \omega t) \quad (1.34)$$

1.1.4.b – El circuito equivalente de Randles.

De la misma forma que en la ecuación (1.14) se definía la impedancia de la doble capa, podemos ahora definir la impedancia faradaica del siguiente modo:

$$Z'_F = R_{ct} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad ; \quad Z''_F = -\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (1.35)$$

El signo menos en la componente imaginaria corresponde a un comportamiento similar al de un condensador, en el que la intensidad adelanta su fase respecto al voltaje.

Podemos realizar una nueva representación para el circuito equivalente de Randles, Figura 1.4, en la que la componente correspondiente a la contribución faradaica se puede dividir en dos: la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) y el coeficiente de Warburg (σ).

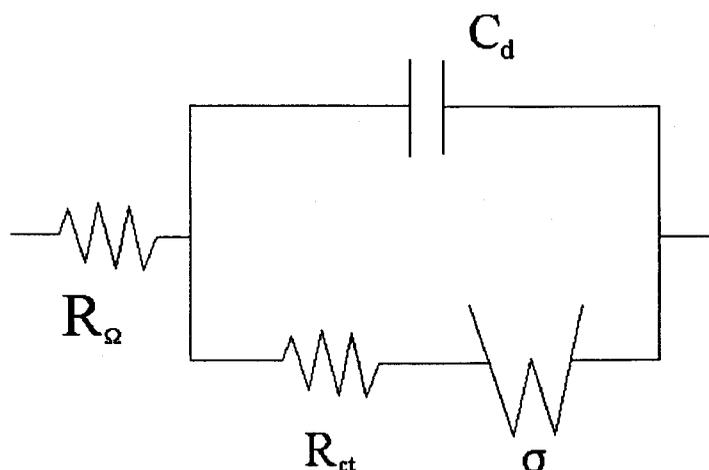


Figura 1.4 – El circuito equivalente de Randles.

1.1.5 – Técnicas para las medidas de impedancia.

Antes de comenzar con una exposición de las distintas técnicas experimentales empleadas para realizar las medidas de impedancia en celda electroquímicas, hay que considerar algunos de los requisitos fundamentales que deben cumplir los instrumentos de medida.

Con respecto al intervalo de frecuencias, es deseable poder abarcar un amplio margen desde al menos 10^{-2} – 10^{-3} Hz hasta varios miles de kHz.

Para obtener un intervalo de linealidad suficientemente bueno, es necesario emplear una señal de perturbación de baja amplitud. Esto es debido al hecho que la relación corriente–potencial es prácticamente lineal cuando se aplican potenciales pequeños. De la representación gráfica de la amplitud de la señal aplicada frente a la frecuencia, podemos encontrar el intervalo de linealidad del sistema electroquímico. El límite inferior del intervalo de linealidad está determinado por la relación señal–ruido del aparato de medida, mientras que el límite superior está determinado por la propia naturaleza del sistema bajo estudio cuando se aplican señales de muy alta frecuencia.

Las medidas de impedancia se pueden clasificar en dos grandes grupos, las que se realizan en el dominio del tiempo o en el dominio de la frecuencia. Por lo general, estas últimas son las más comunes por su simplicidad en el tratamiento posterior de los datos.

A continuación, vamos a describir brevemente las técnicas más comunes para la determinación de la impedancia de celdas electroquímicas.

1.1.5.a – Puentes de corriente alterna.

Las primeras medidas de impedancia se realizaron empleando puentes de corriente alterna, que permiten realizar medidas en la escala de tiempo del milisegundo o incluso menor. Consisten en un puente de Wheatstone [6–9] adaptado, en el que se han sustituido una de las resistencias por el sistema sometido a estudio y otra por una impedancia variable, con la que se busca manualmente el equilibrio del puente. Aunque en la actualidad existen técnicas mucho más rápidas, hoy en día aún siguen empleándose debido a la gran exactitud que ofrecen.

El intervalo de frecuencias que se utiliza normalmente con estos dispositivos es de 20Hz a 20kHz. Está limitado para altas frecuencias por la pérdida de linealidad de las resistencias eléctricas y para bajas frecuencias por la combinación del amplificador, filtro y voltímetro empleados para la detección del equilibrio en el puente, pues pierden resolución y la relación señal–ruido disminuye demasiado. De todas formas se puede ampliar el intervalo de frecuencias empleando un detector sensible a la fase [10–16]. El principal inconveniente de este tipo de dispositivos, además de su mayor coste, es que son muy tediosos de manejar.

1.1.5.b – Métodos directos.

Otras técnicas para las medidas de impedancia se basan en registrar la señal de voltaje aplicada al sistema y la respuesta en corriente de éste en un osciloscopio de dos canales para el caso de altas frecuencias o un registrador XY para las bajas frecuencias. El módulo de la impedancia se obtiene directamente de la relación entre las amplitudes de las señales y el ángulo de la medida del desfase entre ambas.

El intervalo de frecuencias está limitado a bajas frecuencias por el ancho de banda del registrador o por la menor base de tiempo del osciloscopio empleado y a altas frecuencias por

las pérdidas de capacidad y las resistencias parásitas de las líneas de conexión con la celda.

El principal defecto de estas técnicas es su baja precisión por la falta de linealidad y por el nivel de resolución del propio osciloscopio. Además, el ruido que se superpone a la señal de respuesta contribuye en gran medida a aumentar el error experimental.

Otro tipo de dispositivo propuesto por Huebert [17] empleando varios amplificadores, aplica simultáneamente a la celda distintas frecuencias, aunque la precisión obtenida no alcanza la ofrecida por los puentes de impedancia.

1.1.5.c – Detectores sensibles a la fase.

Con este procedimiento se pueden obtener directamente las componentes real e imaginaria del sistema bajo estudio con respecto a una señal de referencia. La detección se lleva a cabo mediante la operación consecutiva de un multiplexor y un circuito de integración que hace un promedio de la señal multiplexada.

El efecto del multiplexado es equivalente a la multiplicación de la señal desfasada

$$E_i = E_o \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (1.36)$$

por una onda cuadrada de referencia cuya frecuencia y fase serán las mismas que las de la señal aplicada al sistema [18] y que se puede desarrollar en serie de Fourier como:

$$E_c = \frac{4}{\pi} \left(\text{sen}(\omega t) + \frac{1}{3} \text{sen}(3\omega t) + \frac{1}{5} \text{sen}(5\omega t) + \dots \right) \quad (1.37)$$

El resultado de esta operación es una función cuyo primer término es independiente del tiempo. Cuando se promedia se obtiene:

$$E_{out} = \frac{2}{\pi} E_o \cos \phi \quad (1.38)$$

Además, como el detector es sensible a la frecuencia, si la señal a analizar tiene alguna componente de frecuencia distinta a la de la señal de referencia, el resultado de la integración para esta componente es nulo, excepto para los armónicos impares, ver Figura 1.5.

La integración se puede efectuar analógicamente, con un filtro paso-bajo en cuyo caso se cubre un intervalo de frecuencias 0.5–10⁵ Hz o digitalmente con un algoritmo adecuado

y sobre un número entero de ciclos. En este último caso, se puede cubrir un intervalo de 10^{-3} – 10^5 Hz con una precisión en las medidas mejor del 1%.

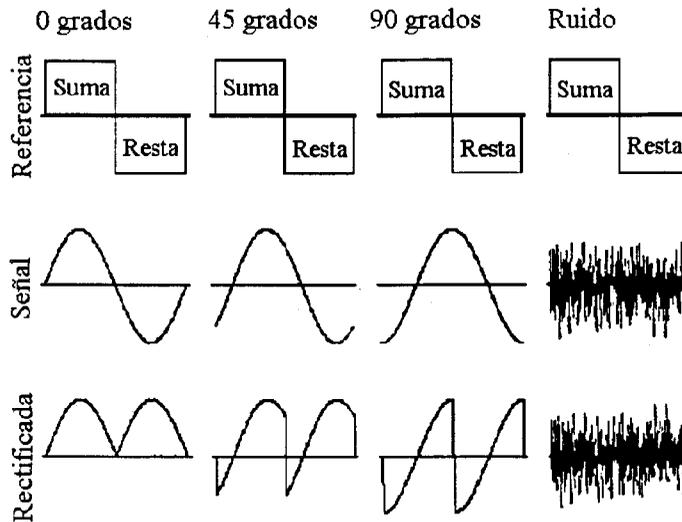


Figura 1.5 – Funcionamiento de un detector sensible a la fase

1.1.5.d – Analizador de respuesta en frecuencia (FRA).

Las técnicas que hemos mencionado anteriormente son más rápidas que la de los puentes de corriente alterna. Para obtener una mayor velocidad en la adquisición de la medida, se puede automatizar el proceso.

Afortunadamente, hoy en día existen técnicas de medida automatizadas que combinan una alta precisión con un tiempo de análisis relativamente corto. La alternativa actual es el empleo de analizadores de respuesta en frecuencia, basados en detectores automáticos sensibles a la fase.

Con el uso de un FRA, la impedancia se obtiene correlacionando analógicamente la señal de respuesta con dos señales de referencia síncronas, una en fase y otra en cuadratura con la de perturbación, según el siguiente esquema:

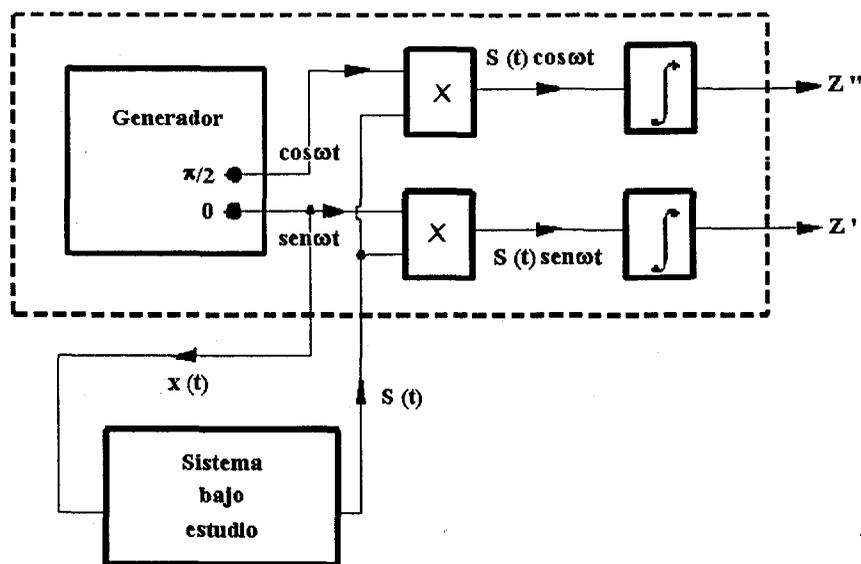


Figura 1.6 - Esquema de funcionamiento de un FRA.

Las componentes real e imaginaria (Z' y Z'') de la impedancia vienen dadas por las ecuaciones [19]:

$$Z' = \frac{1}{T} \int_0^T S(t) \operatorname{sen}(\omega t) dt \quad ; \quad Z'' = \frac{1}{T} \int_0^T S(t) \cos(\omega t) dt \quad (1.39)$$

donde T es el tiempo de integración que corresponde a un número entero de períodos de la señal de perturbación, $x(t)$, y $S(t)$ es la señal de respuesta de la celda.

En un sistema de medida real es inevitable la presencia de ruido junto con la señal de respuesta. Si el ruido es totalmente aleatorio su integral de correlación es nula, suponiendo que la integración se lleva a cabo durante un tiempo infinito. En la práctica, dicha integración se efectúa durante un tiempo lo suficientemente grande como para anular la mayor parte del ruido, sin que ello suponga un alargamiento excesivo de los tiempos de medida.

Si la integración se lleva a cabo durante N períodos de la señal de perturbación sinusoidal, la correlación es equivalente a un filtro paso banda cuya selectividad viene dada por:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{1}{N} \quad (1.40)$$

donde ω es la frecuencia de la señal de perturbación y $\Delta\omega$ es la anchura de banda.

Otra de las ventajas de las técnicas de FRA es que es posible analizar las contribuciones de los distintos armónicos, para lo cual basta con multiplicar la frecuencia de la señal de referencia por un coeficiente que indica el número del armónico a analizar.

Con un FRA los datos se recogen secuencialmente a cada frecuencia, por lo que el tiempo requerido para realizar el barrido de frecuencias completo es relativamente alto. De todos modos, con un grado de automatización suficiente, puede reducirse considerablemente el tiempo de medida.

El rango de frecuencias que abarcan estos equipos es de 10^{-3} – 10^5 Hz y la precisión que ofrecen en los datos obtenidos es de, al menos, cuatro cifras significativas.

Dentro de este grupo de analizadores, encontramos en la bibliografía los diseños descritos por Amstronng [20], Bongenaar [21] y el desarrollado en nuestro laboratorio [22].

1.1.5.e – Métodos basados en la transformada rápida de Fourier (FFT).

A diferencia de los procedimientos indicados hasta ahora, este tipo de técnicas permiten realizar las medidas de impedancia en el dominio del tiempo. Para ello, se pueden emplear varios tipos de señal de perturbación [23]: pulso [24,25], ruido blanco pseudoaleatorio [26–28] y multifrecuencia [29–31].

La ventaja de usar este tipo de señales junto al análisis de FFT es el ahorro teórico de tiempo, frente al método de frecuencias individuales realizado con un FRA. De todos modos, debido al ruido inherente existente en la señal de respuesta es necesario repetir el análisis de FFT varias veces, de manera que el ruido en la medida de la impedancia pueda ser minimizado. Este procedimiento también se realiza en las técnicas de FRA, de forma que la diferencia en precisión de ambas no es muy grande.

Así pues, cuando el sistema bajo estudio es estable, se recomienda realizar el análisis de impedancia con un FRA, ya que los resultados obtenidos son más precisos. Por el contrario, cuando el sistema a investigar varía con el tiempo y su respuesta es lineal con éste,

entonces la precisión de la medida no es tan importante comparada con la respuesta del mismo, por lo que se requiere un método de análisis rápido como el FFT.

Por otra parte, empleando un FRA se pueden elegir individualmente las frecuencias a las que se quiere realizar el estudio. Generalmente, se seleccionan de modo que la relación entre el incremento de dos frecuencias y la frecuencia de medida sea constante. Por el contrario, el algoritmo de la FFT suele ofrecer un incremento de frecuencia constante en todo el rango de frecuencias, lo cual puede no ser lo más apropiado para obtener la respuesta adecuada del sistema bajo estudio.

Una de las señales más empleadas es la señal del tipo multifrecuencia, que generalmente se impone con un ordenador [32,33]. Después de recoger la respuesta del sistema, la correlación cruzada de esta señal y la de excitación permite obtener directamente la impedancia del sistema.

Sin embargo, para realizar todos estos cálculos en un tiempo operativo, es necesario disponer de un potente ordenador, de manera que el tiempo empleado en el cálculo sea menor que el tiempo en el que se producen los fenómenos bajo estudio.

En la bibliografía podemos encontrar varias configuraciones que responden al esquema de análisis de impedancia acoplados con FFT, como por ejemplo el desarrollado por Creason y Smith [34–36]. El inconveniente de esta configuración es su limitado ancho de banda (1 kHz), debido al uso de un potencióstato sensible a la fase y a la baja velocidad de muestreo.

Posteriormente, Schwall y Smith [30,37,38] han mejorado el sistema hasta conseguir un amplio intervalo de frecuencias (10 Hz –125 kHz). Para alcanzar la precisión deseada, es necesario realizar un promedio de las medidas, lo cual incrementa considerablemente el tiempo efectivo de análisis.

1.1.6 – Objetivos del método desarrollado.

Uno de los objetivos del presente capítulo, ha consistido en rediseñar y actualizar el sistema de medidas de impedancia existente en nuestro laboratorio con el propósito de potenciar las prestaciones del equipo, gracias a la utilización de ordenadores más potentes y al diseño de un software más adecuado para la adquisición y tratamiento de los datos.

Así pues, se ha empleado un ordenador PC-Compatível como controlador del sistema de medida de impedancia con lo cual se ha ganado en versatilidad y sobre todo en compatibilidad, ya que los datos recogidos pueden ser fácil y rápidamente tratados en otro ordenador.

Paralelamente y como complemento al sistema de medidas de impedancia, se ha realizado una aplicación gráfica que permite analizar los datos de ac siguiendo el esquema del circuito equivalente de Randles.

Con estas dos aplicaciones se han establecido las bases para realizar un estudio tanto de las reacciones de transferencia electrónica como de la estructura de la interfase de forma sistemática, permitiendo realizar las medidas experimentales pertinentes y obtener los parámetros característicos del fenómeno bajo estudio.

1.2 - EXPERIMENTAL

1.2.1 - Material y reactivos.

En el desarrollo del trabajo experimental, llevado a cabo en el presente capítulo, se han utilizado los siguientes productos comerciales de calidad para análisis.

1.2.1.a - Reactivos.

- Cloruro de potasio (Panreac, ref. 141494).
- Perclorato de sodio (Merck, ref. 6564.0500).
- Óxido de zinc (Merck, ref. 2517380).
- Ácido perclórico (Merck, ref. 519.1000).

1.2.1.b – Disoluciones.

- Cloruro de potasio 1M.
- Perclorato de zinc 4mM y 20mM, preparadas por disolución óxido de zinc con un exceso de ácido perclórico, de modo que la concentración final de protones en el medio es 1mM, con el fin de evitar la hidrólisis del Zn(II). A estas disoluciones se les ha adicionado perclorato de sodio, como electrolito soporte, en una concentración 1M.

1.2.2 – Instrumentos de control y medida.

1.2.2.a – Celdas y electrodos.

- Celda termostatazada EG&G Par.
- Puente salino EG&G Par.
- Electrodo de referencia de calomelanos saturado Metrohm mod. 6.0702.100.
- Electrodo auxiliar de pozo de Mercurio.
- Electrodo de trabajo (estativo) EG&G Par mod. 303A SMDE.

1.2.2.b – Instrumentos de adquisición.

- Ordenador PC-Compatible mod. 80486 DX2-66 MHz.
- GPIB (General Purpose Interface Bus) National Instruments® mod. Ni-488.2.
- Interface de entrada-salida (E/S).
- Solartron 1286 Electrochemical Interface.
- Solartron 1250 Frequency Response Analyser.

1.2.3 – Software.

1.2.3.a – Herramientas de programación.

- Labwindows® National Instruments ver. 2.1.
- Microsoft® QuickBasic ver. 4.50.

- Microsoft® MacroAssembler ver. 5.0.

1.2.3.b - Software desarrollado.

En el presente trabajo se han realizado dos aplicaciones que han permitido, por una parte, la adquisición y medida de impedancia y por otra el tratamiento de los resultados obtenidos según el circuito equivalente de Randles.

El programa de adquisición permite obtener, con un alto grado de automatización, los datos adecuados para el análisis de sistemas electroquímicos en un tiempo relativamente corto. En combinación con el programa de tratamiento, constituye una potente herramienta para determinar los parámetros cinéticos de las especies bajo estudio.

1.2.4 - Configuración del equipo de medida.

En la Figura 1.7, puede contemplarse un esquema donde se observan las conexiones de los diferentes módulos que constituyen el sistema:

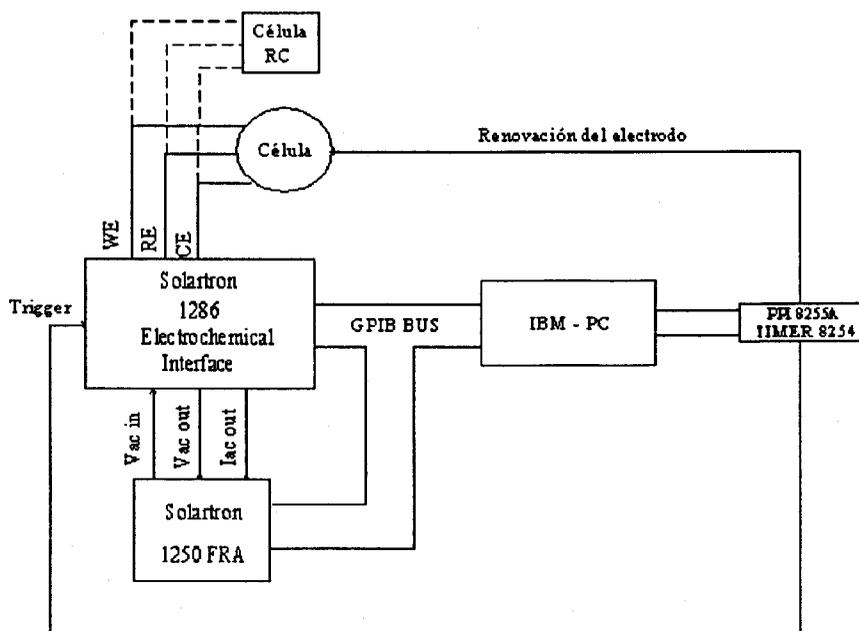


Figura 1.7 - Diagrama de bloques del diseño experimental para la medida de impedancias.

A continuación, se describen cada uno de estos componentes:

1.2.4.a – Solartron 1286 Electrochemical Interface.

Este módulo actúa como potenciostato de la celda electroquímica. Así mismo, su conexión con el módulo Solartron 1250 (FRA) permite añadir la señal de perturbación de ac, de baja amplitud, con la de dc que conjuntamente se aplican a la celda.

El voltímetro interno del potenciostato se activa externamente con un pulso TTL, generado por el ordenador, para sincronizar la medida de éste con el pulso de potencial aplicado a la celda.

1.2.4.b – Solartron 1250 Frequency Response Analyser.

Este equipo genera la señal sinusoidal, con la frecuencia y amplitud especificada, que se superpone a la señal de dc y que aplicará el potenciostato. Así mismo, realiza la medida en coordenadas de módulo de la impedancia y ángulo de fase.

El tiempo de integración, que el sistema redondea a un número entero de ciclos, se ha escogido como un valor de compromiso (80 ms) entre las frecuencias altas y bajas, siendo en este último grupo la resolución algo menor. La amplitud de la señal de perturbación de ac, en la celda electroquímica, es de 3 mV pico a pico.

1.2.4.c – Conjunto electródico EG&G Par mod. 303A SMDE.

Este sistema es el controlador del electrodo de trabajo y permite renovar la superficie del electrodo de mercurio después de cada medida. El mecanismo mediante el cual se elimina y obtiene una nueva gota, se activa con un pulso TTL, al igual que el flujo de nitrógeno a través de la disolución de trabajo. Durante el proceso de medida, el nitrógeno se hace circular por la superficie de la disolución para evitar la presencia de trazas de oxígeno.

1.2.4.d – Interface GPIB.

La tarjeta GPIB es un dispositivo digital de comunicación basado en la normativa IEEE 488 (Institute of Electrical and Electronic Engineers). Permite una comunicación bidireccional, de 8 bits en paralelo, entre un controlador, generalmente un computador, y uno

o varios dispositivos externos. Así pues, a través de esta interface pueden mandarse tanto los códigos de control para manejar los distintos dispositivos conectados al ordenador como recibir los datos adquiridos por ellos. La velocidad de transmisión a través de las distintas líneas es, generalmente, de 1 Mbyte/s o superior, aunque ésta es una cifra orientativa ya que realmente se encuentra limitada por la velocidad del dispositivo más lento de todos los que estén conectados al bus.

En nuestro caso, la GPIB está integrada en el ordenador y conectada al potenciómetro y al FRA, de manera que primero se programan estos aparatos con las secuencias de códigos de control necesarios para realizar la medida y luego éstos devuelven al ordenador los resultados de la medida realizada.

De este modo, existe un flujo constante de datos desde y hacia el ordenador que nos permite controlar perfectamente tanto el estado de la comunicación (posibles errores) como el desarrollo del proceso de medida.

1.2.4.e - Interface de Entrada/Salida (E/S).

Esta interface está instalada en una de las ranuras de expansión del ordenador y consta de dos elementos fundamentales: el circuito programable de E/S 8255A y un contador de tiempos, el timer 8254.

El integrado 8255 PPI Intel® fue ideado como interface entre el bus de datos paralelo de un computador y los elementos exteriores conectados a él. Utiliza una transmisión tipo paralelo que es muy adecuada en aquellas aplicaciones que requieren una transmisión de datos a alta velocidad con dispositivos no muy alejados del computador central.

El circuito PPI 8255A está compuesto por dos puertos (A y B) de datos de 8 bits cada uno que se pueden configurar como entrada o salida. Además, contiene un tercer puerto (C), también de 8 bits, que puede trabajar como dos puertos independientes de 4 bits. Este dispositivo puede operar en tres modos diferentes (modo 0,1,2). El modo 0 es el más simple, ya que el acceso desde el ordenador a los diferentes puertos A,B,C es directo. Estos puertos de la interface se emplean, generalmente, para aplicar pulsos TTL sobre instrumentos situados fuera del ordenador con el propósito de activar válvulas, sensores, conmutadores o realizar lecturas de datos digitales.

También se incluye en la interface de E/S un timer (8254) con tres contadores-temporizadores programables, que permite la generación de tiempos de retardo suficientemente precisos, con control por software. Con la utilización de este circuito, se realiza el control de tiempos independientemente del tipo de computador y sin que éste intervenga directamente [39].

En nuestro caso, la PPI y los contadores se han empleado con tres propósitos diferentes:

- a) Generar los tiempos de retrasos necesarios para aplicar a la celda tanto los potenciales de reposo como de pulso, Figura 1.8.
- b) Aplicar pulsos normalizados de 5V (TTL) para el control externo del disparo de la lectura de los voltímetros del potencióstato.
- c) Control del electrodo de trabajo en las operaciones de renovación de la gota de mercurio y del flujo de nitrógeno a través de la celda.

1.2.5 – Condiciones experimentales de medida.

Todas las medidas se han desarrollado en las mismas condiciones ambientales. Para ello, la celda electroquímica ha sido termostata a una temperatura de $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$. Antes de llevar a cabo cualquier tipo de medida se ha burbujeado nitrógeno por la celda, previamente saturado de la disolución problema, durante 10–12 min con el fin de eliminar el oxígeno disuelto, que interfiere en la medida.

Las condiciones iniciales de todas las experiencias han sido las siguientes:

1.2.5.a – Medidas de corriente continua.

Como señal de perturbación, impuesta por el potencióstato, se ha empleado una señal cuadrada en escalera caracterizada por cuatro parámetros: tiempo de reposo (t_r), tiempo de pulso (t_p), potencial de reposo (E_R) y potencial de pulso (E_p), como se puede apreciar en la Figura 1.8.

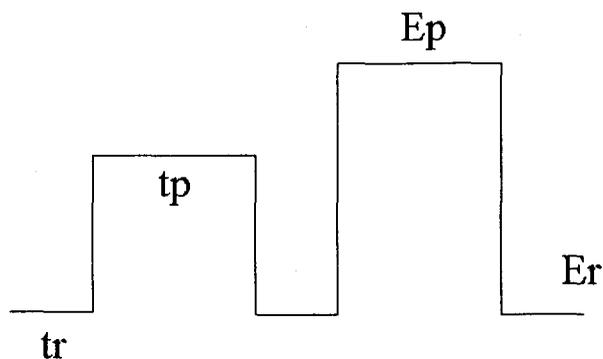


Figura 1.8 - Esquema de perturbación dc.

El conjunto de valores introducidos para los potenciales de pulso (E_p) constituyen el barrido de potencial base de dc para el cual se realizan las medidas tanto de ac como de dc.

1.2.5.b - Medidas de corriente alterna.

Las medidas de corriente alterna se han realizado con los mismos parámetros de entrada que para la escala de dc. La señal de perturbación de corriente alterna es generada por el FRA (Solartron 1250) y sumada al potencial de dc por el potencióstato (Solartron 1286 Electrochemical Interface).

El tiempo de integración seleccionado, 80 ms, produce una mayor dispersión en las medidas para el caso de frecuencias bajas. Por ello, el número de medidas realizadas para el cálculo del promedio se ha dividido en dos intervalos, de manera que para estas frecuencias se efectúa un promedio sobre un número mayor de medidas que para el caso de las frecuencias altas. De esta forma, se evita un tiempo de análisis extremadamente largo y se obtiene una mayor precisión en los resultados.

1.3 - RESULTADOS

En este apartado se realiza una descripción detallada de las dos aplicaciones que se han mencionado anteriormente.

Para ello, seguiremos el orden en el que suelen utilizarse, es decir, primero la que lleva a cabo el control de los dispositivos de medida y adquisición de resultados, y segundo la realización del análisis de los datos experimentales obtenidos.

1.3.1 – Controlador del sistema de medidas.

Este programa ha sido desarrollado con el entorno de programación LabWindows® ver. 2.1, en su modalidad QuickBasic, de National Instruments®.

Labwindows® es un sistema de desarrollo de software que permite al programador la confección de programas y librerías de funciones, para llevar a cabo tanto la adquisición de datos de un sistema experimental como el control de instrumentos de medida. Así mismo, contiene un conjunto de herramientas propias para la adquisición, análisis y presentación de datos.

Una de las ventajas de este sistema estriba en sus librerías, ya que contienen funciones específicas para desarrollar nuestro propio software de control. Entre ellas, destaca la que permite crear interfaces gráficas y menús, de modo que la interacción entre el usuario y el programa es aún más sencilla.

Aprovechando esta última facilidad, hemos realizado una aplicación con menús y ventanas, semejante a los existentes en gran cantidad de programas comerciales con lo que el usuario no tiene que invertir tanto tiempo en el aprendizaje de la manipulación del programa.

El verdadero poder del sistema es la creación de instrumentos virtuales, así denominados por National Instruments®, que se pueden asemejar a librerías de funciones y que permiten controlar todos los dispositivos conectados al ordenador sin que se esté ejecutando el programa principal. Así pues, desde el entorno del Labwindows® y de forma independiente, se pueden acceder a todos los instrumentos: GPIB, PPI 8255A, timer 8254, Solartron 1286 EI y Solartron 1250 FRA. De este modo, estas funciones pueden incorporarse en otros programas directamente y sin necesidad de realizar ninguna variación en sus líneas de código.

El programa principal de adquisición se puede dividir en cuatro grupos estructurales fundamentales, en función de la tarea que realizan:

- a) Inicialización de los dispositivos ("hardware").
- b) Introducción de parámetros necesarios para realizar la medida.
- c) Medida.

d) Tratamiento posterior de los resultados obtenidos.

e) Almacenamiento de los resultados en ficheros.

En la Figura 1.9 se muestra el diagrama de bloques del programa indicándose cada uno de los subapartados existentes dentro de las categorías principales, anteriormente mencionadas.

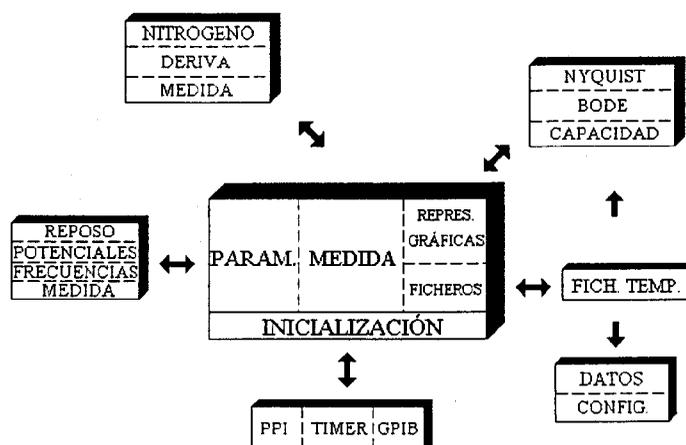


Figura 1.9 – Estructura del programa de adquisición de datos.

1.3.1.a – Inicialización de los dispositivos.

Esta etapa es totalmente transparente al usuario ya que éste no tiene control sobre ella, y se realiza al comienzo de la ejecución del programa. Dentro de esta fase se llevan a cabo las siguientes tareas:

- 1 – Inicialización de la tarjeta GPIB.
- 2 – Inicialización de la tarjeta PPI 8255A.
- 3 – Inicialización del timer 8254.

4 – Renovación del electrodo de trabajo EG&G Par. Para asegurar una mejor reproducibilidad en el área de la gota de mercurio se ha instalado en el estativo un monoestable en el circuito controlador del mecanismo Dispense-Dislodge. De este modo, una

vez realizada la operación de caída de la gota se esperan unos milisegundos antes de realizar la operación de crecimiento de ésta, con lo cual se evita cualquier posible vibración del capilar, que llevaría a la formación de una nueva gota cuya área no sería reproducible en sucesivas operaciones de renovación del electrodo [40].

1.3.1.b – Introducción de parámetros.

Dentro de este apartado están incluidos todos los parámetros necesarios para configurar una medida. La introducción de éstos se hace de forma muy sencilla, gracias a paneles gráficos de fácil manejo. Las opciones disponibles son las siguientes:

- 1 – Tipo de medida (DC ó DC+AC).
- 2 – Parámetros de reposo (t_r , t_p , E_r).
- 3 – Potenciales. El barrido de potenciales a aplicar se obtiene a partir de la expresión:

$$Pot_i = Pot_{INICIAL} + \sum_{i=1}^{np} i \Delta E \quad (1.41)$$

4 – Frecuencias. El rango de frecuencias posibles para la medida DC+AC se encuentra entre 10^{-5} Hz y 65635 Hz (impuesto por el FRA), aunque el intervalo útil en los estudios de cinética electroquímica se encuentra entre 70 Hz y 10000 Hz.

5 – Parámetros de medida. Como ya se comentó en la introducción, es necesario, con objeto de mejorar la precisión, realizar un promedio de una serie de medidas. Dentro de este grupo se engloban aquellos parámetros relacionados con el número de medidas que van a promediarse en función del rango de frecuencias de trabajo.

1.3.1.c – Medida.

En este grupo se incluyen los aspectos directamente relacionados con la medida. Desde estas opciones se accede a la configuración e inicialización del potencióstato y analizador, así como al proceso de medida.

- 1 – Flujo de nitrógeno.
- 2 – Medida del offset.
- 3 – Medida. En función del tipo de medida, comenzará el proceso de adquisición a

la vez que se van visualizando los resultados gráficamente en la pantalla. En la Figura 1.10 se muestra una reproducción de la pantalla de adquisición.

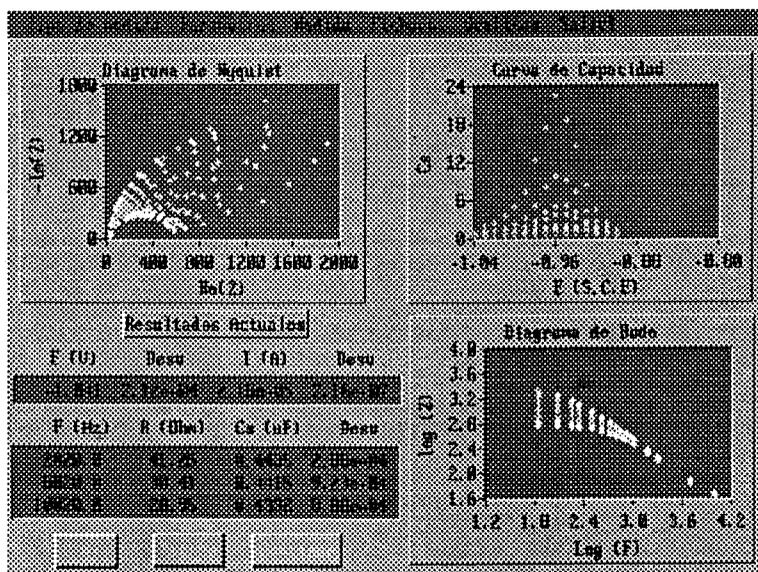


Figura 1.10 - Pantalla de medida del programa de adquisición.

El programa está preparado para detectar errores del potencióstato, analizador y conjunto electródico en el transcurso de la medida, de modo que una vez encontrados, vuelve a realizar una nueva adquisición en las mismas condiciones y comprueba que no haya ocurrido un nuevo error. Esta operación se realiza un máximo de tres ocasiones, ya que si no estuviera limitado el número de repeticiones el sistema podría entrar en un bucle sin fin y no se concluiría nunca la etapa de medida. Con este dispositivo de seguridad se evita tener que repetir todo el proceso experimental para realizar una nueva medida cuando, en la etapa de análisis, se encuentra un error en algún resultado.

Los resultados se validan a medida que se van adquiriendo y se van almacenando en ficheros temporales, de manera que se asegura una cierta protección de los datos en caso de una avería en el sistema eléctrico que alimenta al equipo o un malfuncionamiento de alguno de los componentes del sistema durante el proceso de medida.

1.3.1.d – Representaciones gráficas.

Este menú del programa nos permite realizar una visualización gráfica individualizada de las siguientes representaciones accesibles a partir de los datos experimentales: diagrama de Nyquist, Bode y capacidad diferencial.

1.3.1.e – Ficheros.

En este apartado se incluyen todas las operaciones que se pueden realizar con ficheros. Por una parte pueden almacenarse los parámetros que determinan una medida experimental en los ficheros de configuración o registrarse los resultados finales.

1.3.2 – Análisis de los datos obtenidos.

El análisis de los datos de impedancia obtenidos con el controlador del sistema de medidas se ha llevado a cabo con una aplicación realizada con el lenguaje de programación Microsoft® QuickBasic 4.5. Este programa se ha desarrollado para sistemas PC-Compatibles y se presenta también con menús desplegables, para una mayor facilidad de uso. También posee varias opciones de ayuda al usuario para facilitar su aprendizaje.

El programa permite ajustar los datos obtenidos al circuito equivalente de Randles y obtener los parámetros de interés cinético como la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}), el coeficiente de Warburg (σ) y las constantes de velocidad (k_p) de los procesos estudiados.

Su estructura se puede dividir en cuatro grupos fundamentales:

- a) Operaciones con ficheros.
- b) Ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente de Randles.
- c) Representaciones gráficas.
- d) Opciones de ayuda al usuario.

1.3.2.a – Operaciones con ficheros.

La entrada de datos al programa se realiza empleando los ficheros de salida que se obtienen con el sistema de adquisición, sin realizar ningún paso intermedio entre la realización de las medidas y su tratamiento posterior.

1.3.2.b – Ajuste al circuito equivalente de Randles.

Cuando se considera que la impedancia de la celda electroquímica, a unas determinadas concentraciones y potenciales, se ajusta al circuito equivalente de Randles, se asume que el comportamiento del sistema está determinado por cuatro parámetros fundamentales: la resistencia óhmica de la disolución (R_{Ω}), la capacidad de la doble capa (C_d), la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) y el coeficiente de Warburg (σ).

La impedancia total de la celda será:

$$Z_{celda} = R_{\Omega} + \frac{Z_{DL}Z_F}{Z_{DL} + Z_F} \quad (1.42)$$

De acuerdo con el circuito equivalente de Randles, la admitancia interfacial está representada por [22]:

$$Y' = \frac{\omega^{1/2}}{\sigma} \frac{p+1}{p^2+2p+2} \quad (1.43)$$

$$Y'' = \frac{\omega^{1/2}}{\sigma} \frac{1}{p^2+2p+2} + \omega C_d \quad (1.44)$$

donde p' es el llamado coeficiente de irreversibilidad:

$$p = p'\omega^{1/2} = \frac{R_{ct}}{\sigma\omega^{-1/2}} \quad (1.45)$$

La influencia relativa de cada parámetro a la impedancia total de la celda depende de la frecuencia aplicada.

La ecuación (1.42) pone de manifiesto las condiciones que se requieren para que el análisis del módulo de la impedancia conduzca a valores significativos de la impedancia faradaica:

– Si la impedancia faradaica es mucho mayor que la impedancia de la doble capa, la impedancia de la celda pierde la información sobre el proceso de transferencia de carga. Generalmente los valores de impedancia se obtienen con tres cifras significativas.

– Si la resistencia óhmica de la disolución es mucho mayor que el módulo de la impedancia de la celda, no pueden obtenerse valores precisos de la impedancia faradaica.

Seleccionando una concentración de especies electroactiva y un rango de potenciales adecuados, se pueden controlar los valores de Z_T , para obtener unos buenos resultados en el módulo de la impedancia. La elección de la concentración de especie electroactiva debe guiarse además por otros dos criterios: que sea lo suficientemente pequeña como para no contribuir a la estructura de la interfase y al transporte por migración, y que el intervalo útil de potenciales de sea lo mayor posible.

De los distintos métodos existentes para el análisis de los datos [41,42] hemos empleado aquel que sólo requiere un conocimiento previo de R_Ω .

Éste es, pues, el parámetro inicial de nuestro análisis para la obtención de las admitancias. Para calcular los valores de las constantes de velocidad (k_f) también es necesario introducir los coeficientes de difusión de las especies oxidada y reducida (D_{Ox} y D_{Red} respectivamente), el potencial de semionda reversible ($E'_{1/2}$) y el número de electrones que intervienen en la reacción (n).

Con estos parámetros podemos obtener como resultados finales R_{ct} , σ y los valores de las constantes de velocidad a partir de la expresión:

$$k_f = \frac{(2D_{Ox})^{1/2}}{(1 + e^j)p'} \quad (1.46)$$

El ajuste se realiza del siguiente modo: una vez deducidas las componentes real e imaginaria de la admitancia, a partir de las impedancias experimentales, se calculan mediante la expresión (1.43), los valores de la resistencia de transferencia de carga y el coeficiente de Warburg en todo el intervalo de potenciales. Una vez conseguidos estos valores iniciales, se

emplea un método iterativo que calcula nuevos valores de R_{ct} y σ , a partir de los cuales se obtienen los valores teóricos de la componente real de la admitancia según la ecuación (1.43), minimizando la función:

$$f(Y') = \sum_{i=1}^n (Y'_{i,exp} - Y'_{i,calc})^2 \quad (1.47)$$

Empleando la ecuación (1.44) y los valores de R_{ct} y σ , ya optimizados, se calcula la capacidad diferencial de la doble capa, y siguiendo el mismo esquema anterior, los valores teóricos de la componente imaginaria de la admitancia, minimizando la función:

$$f(Y'') = \sum_{i=1}^n (Y''_{i,exp} - Y''_{i,calc})^2 \quad (1.48)$$

donde los sumatorios se extienden a todo el intervalo del barrido de frecuencias empleado para el cálculo tanto de $Y'_{k,exp}$ como de $Y''_{k,exp}$.

A partir de los datos obtenidos, se pueden calcular, utilizando la expresión (1.46), los valores de las constantes de velocidad.

Desafortunadamente, los valores de k_f obtenidos tras la optimización ofrecen una considerable dispersión debido a la pobre precisión obtenida en los valores experimentales de p' . Por ello, los valores finales de k_f se suelen calcular a partir de R_{ct} , obtenida a partir de los datos experimentales con mayor exactitud.

Para poder obtener valores más fiables de k_p , hay que optimizarlos a partir de los valores de R_{ct} , según la relación teórica entre la resistencia de transferencia de carga y el potencial dc, aunque a costa de un proceso de cálculo más complicado:

$$R_{ct} = \frac{RT}{n^2 F^2 c_0 k_f} \frac{a_0/k_f + 1 + r_s e^j}{\alpha a_0/k_f + r_s e^j} \quad (1.49)$$

donde:

$$a_o = \sqrt{\frac{D_o}{\pi t} + \frac{D_o}{r_o}} \quad (1.50)$$

$$r_s = \frac{r_o + \sqrt{\pi t D_o}}{r_o - \sqrt{\pi t D_R}} \quad (1.51)$$

$$j = \frac{nF}{RT} (E - E'_{1/2}) \quad (1.52)$$

$$\alpha = -\frac{RT}{nF} \left(\frac{\partial \ln k_f}{\partial E} \right)_{c,P,T} \quad (1.53)$$

siendo t es el tiempo de electrolisis, r_o el radio de la gota a ese tiempo, D_{Ox} y D_{Red} los coeficientes de difusión de las especies oxidada y reducida, $E'_{1/2}$ el potencial de semionda reversible, c_o la concentración en el seno de la disolución de la especie Ox y α el coeficiente de transferencia. Se asume que $C_{Red} = 0$.

Para poder calcular los valores de k_f y α a cada potencial, debe introducirse de alguna manera la relación entre k_f y E , ya que la ecuación (1.49) incluye tanto k_f como su derivada α .

En la bibliografía se ha descrito una aproximación [43] que permite desarrollar $\ln k_f$ en una serie de potencias de E , como relación empírica de uso general entre k_f y E . Puede emplearse, por tanto, un ajuste polinómico del tipo:

$$\ln k_f = \sum_{i=0}^5 A_i E^i \quad (1.54)$$

Los valores iniciales de A_i se estiman de los valores menos precisos de los $\ln k_f$ obtenidos a partir de p' . Los valores óptimos de A_i se calculan ajustando los valores experimentales de R_{ct} a la ecuación (1.49), minimizando la función:

$$f(R_{ct}) = \sum_{i=1}^n [(R_{ct})_{i,exp} - (R_{ct})_{i,calc}]^2 \quad (1.55)$$

donde el sumatorio se extiende a todo el intervalo de potenciales para el que se han determinado los valores de $(R_{ct})_{i,exp}$.

Para un ajuste óptimo es necesario, a veces, retocar manualmente el valor de $\ln k_f$ al potencial más negativo, ya que en este punto el cálculo del coeficiente de transferencia (α) a partir del polinomio (su derivada) está sujeto a grandes variaciones como corresponde al último punto del conjunto de datos.

Para evitar este problema matemático, aunque con un propósito menos general, pero con unos resultados mucho más satisfactorios a nivel de calidad de ajustes, se puede emplear la ecuación que describe el mecanismo de la reacción bajo estudio. Para el caso de la reducción electroquímica del ion Zn(II) en medio acuoso, es bien conocido que el proceso obedece a un mecanismo de transferencia electrónica en dos etapas sucesivas [44]. Para este caso particular la relación entre k_f y E viene dada por la siguiente expresión [41]:

$$\frac{1}{k_f} = \frac{e^{\frac{1}{2}\alpha_1\psi}}{k_{s1}} + \frac{e^{\frac{1}{2}(\alpha_1+1)\psi}}{k_{s2}} \quad (1.56)$$

El valor del coeficiente de transferencia (α) puede obtenerse analíticamente derivando la ecuación (1.56), por lo que no existen problemas numéricos en su cálculo como ocurre en el caso anterior. Esta es una de las grandes ventajas que ofrece este procedimiento. A partir de este punto, la optimización se puede realizar siguiendo los criterios anteriormente citados hasta obtener los cuatro parámetros característicos del mecanismo: α_1 , α_2 , k_{s1} y k_{s2} .

1.3.2.c – Representaciones gráficas.

Desde este apartado se pueden acceder a una gran multitud de representaciones diferentes a partir de los datos calculados: diagramas de Nyquist, diagrama de la componente real de la admitancia frente al potencial dc, diagrama de la componente imaginaria de la admitancia frente al potencial dc, diagrama de componente real de la admitancia dividida por

la raíz cuadrada de la frecuencia frente a la raíz cuadrada de la frecuencia (a un potencial dc dado), diagramas de R_{ct} frente al potencial dc, diagrama de σ frente al potencial dc, diagrama de p' frente al potencial dc, diagrama de la capacidad diferencial frente al potencial dc, diagrama de $\ln k_f$ frente al potencial de dc y polarograma dc.

En las Figuras 1.11 y 1.12 se muestra el resultado gráfico de un análisis, correspondiente a la reducción del Zn(II) en NaClO_4 1M, tanto para el cálculo de R_{ct} como de $\ln k_f$, acompañado de la representación gráfica de los residuales obtenidos. En el último punto de la representación de $\ln k_f$ se puede observar el retoque manual realizado, que se comentó previamente.

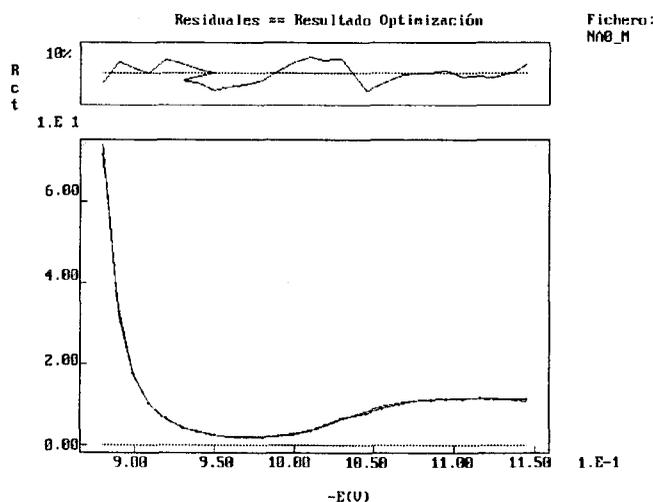


Figura 1.11 – Resultado del análisis para el cálculo de R_{ct} .

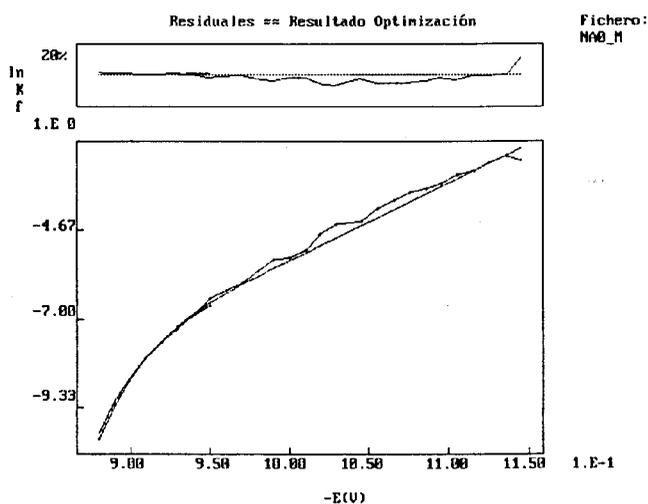


Figura 1.12 – Resultado del análisis para el cálculo de $\ln k_r$.

La opción de mostrar los residuales sólo es accesible una vez realizada la optimización sobre $\ln k_r$. El resultado de la optimización se visualiza tanto para los valores de R_{cl} , σ , p' y $\ln k_r$. Los residuales se calculan según la expresión general:

$$Residuales_i = \sum_{i=1}^n \frac{Valor\ calculado_i - Valor\ ajustado_i}{Valor\ ajustado_i} \times 100 \quad (1.57)$$

Una vez representadas estas gráficas en la pantalla pueden imprimirse fácilmente con una impresora.

1.4 - RESULTADOS

1.4.1 - Resultados experimentales.

En este apartado, vamos a exponer los resultados obtenidos empleando el sistema de adquisición de datos para las medidas de impedancia y el programa de tratamiento de datos para su posterior análisis.

Las experiencias se han realizado tanto con celda simulada, con un circuito eléctrico compuesto por una resistencia y un condensador conectados en serie, como con una celda real con tres electrodos (trabajo, auxiliar y referencia), descritos en el apartado experimental. En el primer caso, los terminales del electrodo auxiliar y referencia están conectados al mismo potencial (celda de dos electrodos).



1.4.2 – Resultados con celda simulada.

Para comprobar el funcionamiento del sistema se empleó una celda simulada, con una resistencia de $1k\Omega$ y un condensador de $1\mu F$, conectados en serie. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.1.

| Frec / Hz | Teóricos | | Experimentales | | | | Errores | |
|--------------|--------------|-----------|----------------|-------------|--------------|-----------|---------|-------------|
| | Z / Ω | φ | R / Ω | C / μF | Z / Ω | φ | %Z | % φ |
| 120 | 1661.0 | 52.98 | 1023.0 | 0.980 | 1696.6 | 52.91 | 2.14 | 0.13 |
| 220 | 1234.2 | 35.88 | 997.3 | 1.007 | 1229.0 | 35.76 | 0.42 | 0.33 |
| 320 | 1116.8 | 26.44 | 999.7 | 0.997 | 1117.3 | 26.52 | 0.04 | 0.30 |
| 520 | 1045.8 | 17.01 | 1002.0 | 1.000 | 1047.7 | 16.98 | 0.18 | 0.18 |
| 820 | 1018.6 | 10.98 | 999.5 | 1.008 | 1017.9 | 10.90 | 0.07 | 0.73 |
| 1020 | 1012.1 | 8.86 | 1000.9 | 1.000 | 1013.0 | 8.85 | 0.09 | 0.11 |
| 1620 | 1004.8 | 5.61 | 999.1 | 1.005 | 1003.9 | 5.58 | 0.09 | 0.53 |
| 2020 | 1003.1 | 4.50 | 999.9 | 1.014 | 1003.0 | 4.44 | 0.01 | 1.33 |
| 3020 | 1001.4 | 3.01 | 1001.2 | 1.015 | 1002.6 | 2.96 | 0.12 | 1.66 |
| 4020 | 1000.7 | 2.26 | 1001.6 | 1.032 | 1002.4 | 2.19 | 0.46 | 3.10 |
| 5020 | 1000.5 | 1.81 | 1001.6 | 1.045 | 1002.1 | 1.73 | 0.16 | 4.42 |
| 8020 | 1000.2 | 1.13 | 1001.5 | 1.039 | 1001.7 | 1.09 | 0.15 | 3.54 |
| 10020 | 1000.1 | 0.91 | 1000.9 | 1.240 | 1001.0 | 0.73 | 0.09 | 19.78 |
| 16020 | 1000.0 | 0.57 | 1000.7 | 2.289 | 1000.7 | 0.24 | 0.07 | 57.89 |

Tabla 1.1– Resultados obtenidos con celda simulada.

En ella se puede comprobar como los errores en relación con valores teóricos del módulo de la impedancia son menores al 1% en todos los casos, excepto para la frecuencia de 120 Hz donde el error es aproximadamente de un 2%. Este hecho está relacionado con el tiempo de integración elegido, que como ya se comentó es un valor de compromiso entre las frecuencias altas y bajas. Para el ángulo de fase, la magnitud del error relativo crece a medida que lo hace la frecuencia, ya que los valores de éste son cada vez más pequeños.

1.4.3 – Resultados con celda real.

Se han realizado distintas experiencias que se pueden dividir en dos grupos fundamentales:

– Curvas de capacidad diferencial de una disolución de KCl 1M y comparación con los datos de Grahame [45].

– Análisis de la reducción del sistema Zn(II) – NaClO₄ 1M y comprobación con los datos bibliográficos [44].

1.4.3.a – Calibración del área del electrodo.

El cálculo del área efectiva del electrodo de trabajo se obtuvo pesando cuatro veces diez gotas de mercurio y calculando el valor medio, que resultó ser de 0.0260 cm². Como comprobación se realizó una curva de capacidad diferencial de KCl 1M a 1020 Hz con una señal de perturbación ac de 3mv. Cuando se compararon los resultados de esta curva con los medidos por Grahame, se obtuvo un valor de área efectiva, para que ambos conjuntos de datos coincidan, de 0.0256 cm². La Figura 1.13, muestra la comparación de los resultados registrados con nuestro sistema y los datos obtenidos por Grahame, utilizando este último valor para el área, lo que supone un error menor del 2% del resultado medido por pesada.

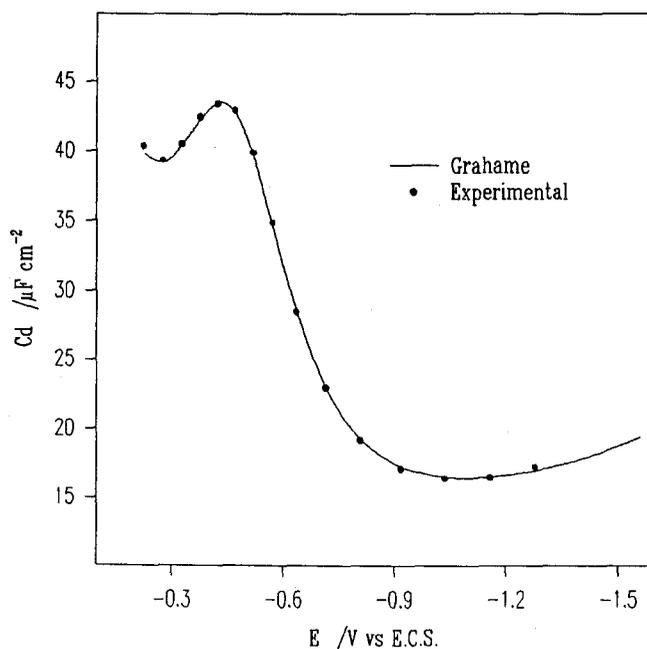


Figura 1.13 – Curva de capacidad de la interfase Hg/KCl 1M.

1.4.3.b - Análisis de la reducción del sistema Zn(II) - NaClO₄ 1M.

Para comprobar el funcionamiento del sistema de medidas y comparar sus resultados con estudios ya establecidos, se ha realizado el análisis del sistema Zn(II) - NaClO₄ 1M.

El análisis de impedancia se ha realizado a partir de las siguientes expresiones para las admitancias electrónicas:

$$Y' = \frac{Z' - R_{\Omega}}{(Z' - R_{\Omega})^2 + (Z'')^2} \quad (1.58)$$

$$Y'' = \frac{Z''}{(Z' - R_{\Omega})^2 + (Z'')^2} \quad (1.59)$$

De acuerdo con el carácter irreversible del Zn(II) sobre el mercurio, se cumple la siguiente desigualdad [44]:

$$R_{ct} \gg \sigma \omega^{-1/2} \quad \text{ó} \quad p \gg 1 \quad (1.60)$$

En estas condiciones, la ecuación (1.43) proporciona valores más precisos de σ y p' que la ecuación (1.44). Además, de acuerdo con la desigualdad (1.60) los valores de R_{ct} se obtendrán con mayor precisión que σ o p' , por lo que los resultados de este trabajo se basan fundamentalmente en el análisis del comportamiento de R_{ct} (obtenida a partir de Y') en función del potencial.

Los coeficientes de difusión, $D_{Ox} = 6.6 \times 10^{-6}$ cm²/s y $D_{Red} = 1.6 \times 10^{-5}$ cm²/s, y el valor del potencial de semionda reversible, $E'_{1/2} = -0.895$ V, se han tomado de la bibliografía [44,46].

Se han empleado dos disoluciones de concentraciones 20mM y 4mM en zinc para realizar el estudio, con el objeto de conseguir la mayor precisión en los datos experimentales. A menor concentración de la especie electroactiva, los valores de las impedancias son menores, por tanto las admitancias obtenidas son mayores. Por ello, la disolución 4 mM se emplea para obtener las impedancias en el mínimo de R_{ct} con mayor precisión y la disolución 20 mM se emplea para obtener las impedancias en el resto de la curva, donde los valores de R_{ct} son mayores.

Las Figuras 1.14 y 1.15 muestran la comparación de los resultados obtenidos experimentalmente para R_{ct} y $\ln k_f$ con los descritos en la bibliografía [22], tomados como referencia.

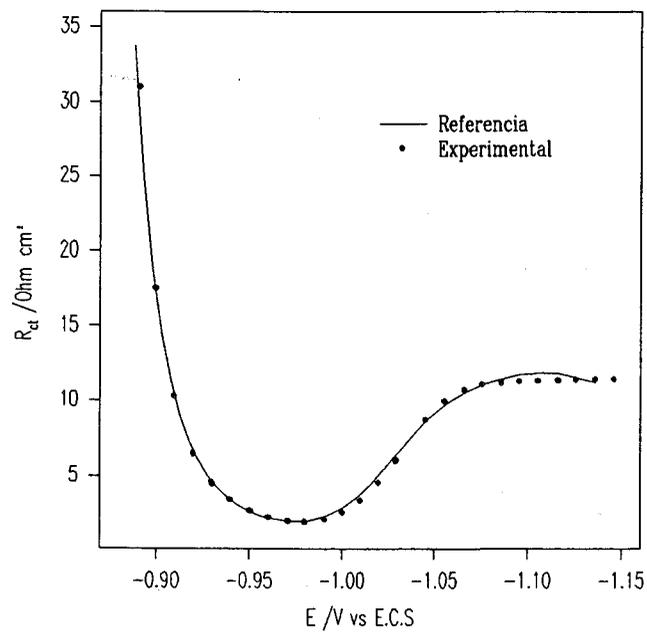


Figura 1.14 – Resultados obtenidos en el cálculo de R_{ct} .

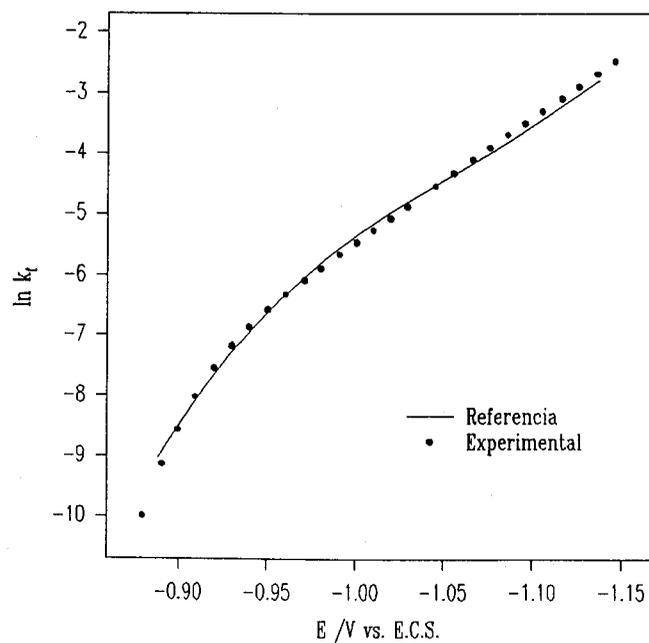


Figura 1.15 – Resultados obtenidos en el cálculo de $\ln k_f$.

1.4.4 – Errores.

Podemos dividir la influencia de los errores en dos grupos en función de su origen y del modo que afectan a los resultados. Así pues, podemos distinguir:

- Errores sistemáticos en k_f originados por R_Ω , D_{Ox} y $E'_{1/2}$.
- Errores aleatorios.

1.4.4.a – Errores sistemáticos en k_f originados por R_Ω , D_{Ox} y $E'_{1/2}$.

Los valores de R_Ω , D_{Ox} y $E'_{1/2}$, necesarios en distintas etapas del proceso de cálculo, se evalúan de forma independiente y los errores introducidos en su determinación afectan sistemáticamente a los resultados del análisis de impedancia.

Los errores máximos probables que se han estimado para cada uno de estos parámetros son: $R_\Omega = \pm 0.2 \Omega$, $E'_{1/2} = \pm 2 \text{ mV}$ y $D_{Ox} = \pm 0.2 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Un error de $+0.2 \Omega$ en R_Ω origina un error relativo positivo $<1\%$ en R_{ct} . En las disoluciones más concentradas, este tipo de error tiene mayor influencia en los resultados y da lugar a errores de hasta -3% en k_f , disminuyendo su valor absoluto hacia potenciales más negativos.

Un error de $+0.2 \text{ cm}^2/\text{s}$ en D_{Ox} origina un error independiente del potencial de -3% en el cálculo de k_f .

Por último, un error de $+2 \text{ mV}$ en $E'_{1/2}$ modifica un 5% los valores de k_f a potenciales suficientemente catódicos, sin embargo su efecto es despreciable a potenciales más anódicos que $E'_{1/2}$.

En cualquier caso, la combinación más desfavorable de estos parámetros produce un error máximo en el cálculo de k_f del 7% , mientras que en R_{ct} su influencia es menor del 2% .

1.4.4.b – Errores aleatorios.

Debido a los dos procesos de ajuste a que se ven sometidos los valores de Y' y R_{ct} , resulta difícil estimar la influencia que ejercen los errores aleatorios en el módulo de la impedancia y el ángulo de desfase sobre los valores de k_f .

Recientemente se ha considerado [41] la presencia de errores aleatorios en los valores

calculados de Y' , en las condiciones del presente trabajo estos errores no exceden del 2%, y es de esperar que los procesos de ajuste, por su carácter de suavizado, reduzcan aún más su influencia en el cálculo de k_f .

1.5 - CONCLUSIONES.

1 - El sistema de adquisición desarrollado proporciona un método automático de medida de impedancia de celdas galvánicas muy fiable, reproducible y fácil de manejar.

2 - Los resultados de la adquisición están protegidos frente a posibles fallos de suministro eléctrico o mal funcionamiento de alguno de los componentes del sistema de medida.

3 - La aplicación realizada para el análisis cinético según el modelo de Randles permite la obtención de parámetros característicos del sistema bajo estudio, como son la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}), el coeficiente de Warburg (σ) y las constantes de velocidad (k_f), de un modo muy sencillo ya que el ajuste se realiza gráficamente, con un control total sobre todos los parámetros necesarios para el cálculo.

4 - El sistema en su conjunto, proporciona un método muy rápido para la adquisición y análisis de los resultados de medidas de impedancia.

5 - En la aplicación práctica realizada sobre la celda de capacidad de KCl 1M y sobre el sistema Zn(II) en medio NaClO_4 1M se ha obtenido una reproducibilidad muy satisfactoria con los resultados existentes en la bibliografía.

1.6 - BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- M. Sluyters-Rehbach y J.H. Sluyters, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 9, Eds. E. Yeager, J. O'M. Bockris, B.E. Conway, y S. Sarangapani, Plenum Press, N.Y., 1984.
- 2.- J.E.B. Randles, *Disc. Faraday Soc.*, 1 (1947) 11.
- 3.- M. Sluyters-Rehbach y J.H. Sluyters, *Electroanalytical Chemistry*, Vol 4, Dekker, 1970.
- 4.- J.R. Delmastro y D.E. Smith, *J. Electroanal. Chem.*, 9 (1965) 192.
- 5.- E. Warburg, *Wied. Ann.*, 67 (1899) 493.
- 6.- D.C. Grahame, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2975.
- 7.- R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, 56 (1969) 1340.
- 8.- M. Sluyters-Rehbach y J.H. Sluyters, *Rec. Trav. Chim.*, 82 (1963) 535.
- 9.- H. Gerischer, *Z. Elektrochem.*, 58 (1954) 9.
- 10.- J.H. Sluyters y J.C.C. Oomen, *Rec. Trav. Chim.*, 79 (1960) 144.
- 11.- J. Schön, W. Mehl y H. Gerischer, *Z. Elektrochem.*, 59 (1955) 144.
- 12.- M.W. Breiter, *J. Electroanal. Chem.*, 7 (1964) 38.
- 13.- S. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39 (1966) 779.
- 14.- T. Takahashi y E. Niki, *Talanta*, 1 (1958) 245.
- 15.- R. de Levie y A.A. Husovsky, *J. Electroanal. Chem.*, 20 (1969) 181.
- 16.- I. Epelboin y M. Keddam, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 1052.
- 17.- B.J. Huebert, Thesis, Evanston, Illinois, 1971.
- 18.- Malmstadt H.V., Enke C.G. y Crouch S.R., *Electronics and Instrumentation for Scientists*, Cap. 8, Benjamin Pub, 1981.
- 19.- C. Gabrielli, *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*, 1984, pág. 37.
- 20.- R.D. Armstrong, M.E. Bell y A.A. Metcalffe, *J. Electroanal. Chem.*, 77 (1977) 287.
- 21.- C.P.M. Bongenaar, M. Sluyters-Rehbach y J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 109 (1980) 23

- 22.- R. Andreu, D. Gonzalez-Arjona, M. Domínguez, M. Molero y E. Roldán, *Electroanalysis*, 3 (1991), 377.
- 23.- S.C. Creason, J.W. Hayes y D.E. Smith, *J. Electroanal. Chem.*, 47 (1973) 9.
- 24.- H.B. Sierra-Alcazar, A.N. Fleming y J.A. Harrison, *J. Electroanal. Chem.*, 87 (1978) 339.
- 25.- D.E. Smith, J.W. Hayes y S.C. Creason, *J. Electroanal. Chem.*, 101 (1979) 253.
- 26.- S.C. Creason y D.E. Smith, *J. Electroanal. Chem.*, 36 (1972) App 1.
- 27.- G. Blanc, I. Epelboin, C. Gabrielli y M. Keddam, *Electrochim Acta*, 20 (1975) 599.
- 28.- M. Ichise, Y. Nagayanagu y T. Kojima, *J. Electroanal. Chem.*, 70 (1976) 245.
- 29.- S.C. Creason y D.E. Smith, *J. Electroanal. Chem.*, 40 (1972) App 1
- 30.- R.J. Schwall, A.M. Bond, R.J. Loyd, J.G. Larsen y D.E. Smith, *Anal. Chem.*, 49 (1977) 1797.
- 31.- R. de Levie, J.W. Thomas y K.M. Abbey, *J. Electroanal. Chem.*, 62 (1975) 111.
- 32.- D.E. Smith, *Anal. Chem.* 48 (1976) 221A y 517A.
- 33.- A.U. Ivaska y D.E. Smith, *Anal. Chem.* 57 (1985) 2652.
- 34.- S.C. Creason y D.E. Smith, *J. Electroanal. Chem.*, 36 (1972) 91.
- 35.- S.C. Creason y D.E. Smith, *J. Electroanal. Chem.*, 47 (1973) 9.
- 36.- S.C. Creason y D.E. Smith, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 2401.
- 37.- R.J. Schwall, A.M. Bond y D.E. Smith, *Anal. Chem.*, 49 (1977) 1805.
- 38.- R.J. Schwall, Thesis, Evanston, Illinois, 1977.
- 39.- 8255A PPI Data sheet, Intel®.
- 40.- E. Roldán, Comunicación privada, 1995.
- 41.- C.P.M. Bongenaar, Thesis, Utrecht, Holanda, 1980.
- 42.- S.G. Canagaratna y S.A.G.R. Karunathilaka, *J. Electroanal. Chem.*, 48 (1973) 183.
- 43.- C.J. van Velzen, M. Sluyters-Rehbach, A.G. Remijnse, G.J. Brug, y J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, 134 (1982) 87.
- 44.- R. Andreu, M. Sluyters-Rehbach, A.G. Remijnse y J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, 134 (1982) 101.

- 45.- J. Lyklema y R. Parsons, *Compilation of data on the Electrical Double Layer on Mercury Electrodes*, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, Washington D.C. (1983).
- 46.- A.G. Stromberg, Dokl. Akad. Nauk., U.S.S.R., 85 (1952) 831.

CAPÍTULO 2

**ESTUDIO DE LA INTERFASE Hg-DISOLUCIÓN ACUOSA DE
PERCLORATOS CATIONICOS**



2.1 - INTRODUCCION

2.1.1 - Antecedentes históricos.

Uno de los capítulos de mayor importancia dentro de la electroquímica es el dedicado a la llamada doble capa eléctrica, y por este motivo ha sido objeto de amplios y variados estudios durante muchos años. Los progresos realizados en este campo han sido lentos a pesar de la gran actividad existente en él y del número de investigadores que se han dedicado al estudio de la doble capa eléctrica, tanto a nivel teórico como experimental.

Las bases termodinámicas de la doble capa están firmemente establecidas y están basadas fundamentalmente en la ecuación electrocapilar de Gibbs. Gouy fue el pionero en los trabajos sobre la doble capa durante las primeras dos décadas del siglo XX y Frumkin extendió su trabajo a partir de 1920. Otros importantes progresos fueron realizados principalmente por Grahame, a partir de 1941, quien amplió el análisis termodinámico del

electrodo idealmente polarizado y demostró que los datos termodinámicos existentes hasta la fecha podían deducirse de las medidas de capacidad diferencial de la doble capa.

Los primeros modelos de la doble capa se deben principalmente a Helmholtz (1853) y Quincke (1861), aunque el primer modelo detallado se debe a Gouy y Chapman (1913), cuyo análisis parte de las mismas bases que la teoría de Debye-Hückel en 1923. En 1924, Stern modifica y mejora el modelo de Gouy-Chapman para tener en cuenta la capa compacta de la doble capa, que hasta entonces no había sido tomada en cuenta. Grahame, a su vez, consideró que la capacidad de la doble capa compacta solo dependía de la carga del electrodo y no de la concentración de electrólito soporte. Esta consideración permitió una mejor interpretación de la estructura de la doble capa por MacDonald y Barlow (1962).

Otro problema importante que también comienza a estudiarse a primeros de siglo es el fenómeno de procesos de adsorción en la interfase y dentro de éstos, la adsorción específica de iones en la interfase. Estos fenómenos no pueden explicarse en base a interacciones electrostáticas simples, del tipo analizado por Gouy-Chapman. Stern es quien introduce este concepto y su formulación matemática basada en la isoterma de Langmuir (1924).

Sin embargo la naturaleza de los fenómenos de adsorción específica en la interfase, aun hoy día, no son comprendidos en su totalidad, principalmente debido al origen, tipo y número de las fuerzas que lo causan y son motivo de discusión entre los investigadores que desarrollan su trabajo en este campo.

2.1.2 - Estructura de la interfase metal-disolución.

Cuando un metal se pone en contacto con una disolución que contiene un electrólito, se produce una separación de cargas en la interfase metal-disolución. Este hecho es debido a que la carga del metal atrae o repele a los iones de la disolución de modo que se produce una capa de cargas sobre el metal y otra sobre la disolución. A esta separación de cargas producida en la interfase se conoce como doble capa eléctrica.

Existen diversos modelos para describir cualitativamente la doble capa eléctrica siendo el más aceptado comúnmente el debido a Gouy-Chapman-Stern [1].

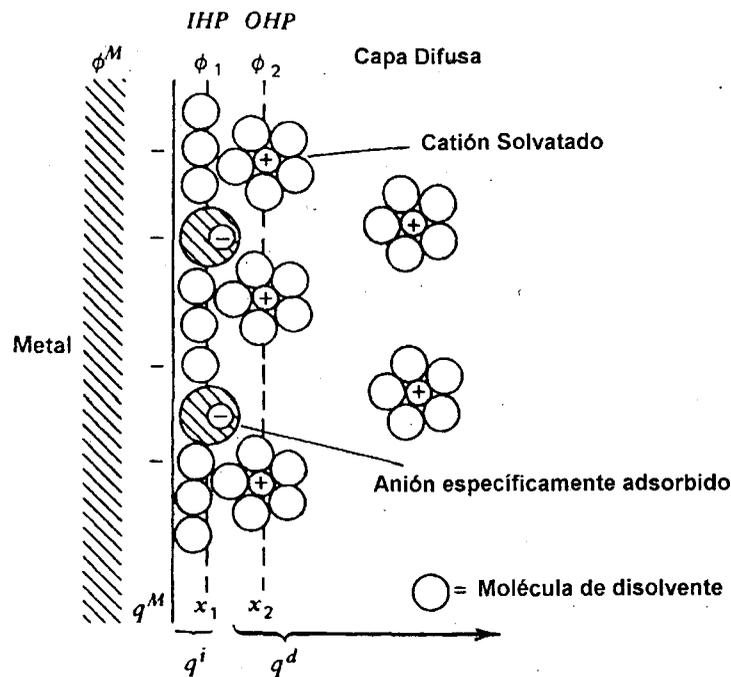


Figura 2.1 – Esquema de la interfase según el modelo de Gouy-Chapman-Stern.

La Figura 2.1 se muestra un esquema de la estructura de la interfase en la que pueden distinguirse tres regiones:

a) La fase metálica que acogerá el exceso o déficit de electrones, provocados por la presencia de la disolución de electrolito o por una perturbación eléctrica al sistema, impuesta por una fuente externa de potencial.

b) Una capa interna cercana a la superficie metálica y con un espesor del orden de un diámetro molecular del disolvente. Esta capa puede contener, además, tanto moléculas neutras como iones, cuyas interacciones con la fase metálica pueden ser tanto de tipo electrostático como químico. En el caso de una disolución de electrolitos se pueden encontrar en esta zona iones, a los que se les denomina iones adsorbidos específicamente. El plano geométrico que definen los centros de estos iones se denomina plano interior de Helmholtz (IHP) y se encuentra a una distancia x_1 de la fase metálica con una diferencia de potencial ϕ_1 respecto al seno de la disolución. La naturaleza de estas interacciones no están hoy en día totalmente

claras aunque sí se acepta comúnmente que un ion antes de penetrar en la capa interna y adsorberse específicamente debe perder parcialmente su esfera de solvatación, al menos en la dirección perpendicular al metal.

c) Una capa externa o difusa que se extiende desde la capa interna hasta el seno de la disolución. Esta formada por iones cuya interacción con el metal no es lo suficientemente fuerte como para que pierdan su esfera de solvatación. El plano mas cercano al metal que pasa por los centros de estos iones solvatados se denomina plano exterior de Helmholtz (OHP) y se encuentra situado a una distancia x_2 ($> x_1$) con una diferencia de potencial ϕ_2 respecto al seno de la disolución. La interacción entre el metal y estos iones solvatados suele describirse exclusivamente por fuerzas electrostáticas de largo alcance y generalmente son independientes de la naturaleza química del ion, exceptuando la de su carga iónica y radio. Estos iones, por tanto, son denominados no adsorbidos específicamente. El carácter difuso de esta región esta asociado al desorden molecular provocado por la agitación térmica, que tiende a modificar la ordenación producida por las fuerzas electrostáticas. El resultado final es una situación de compromiso en la que la capa difusa se comporta como una "atmósfera iónica" del metal.

La región interfacial, según el principio de electroneutralidad, debe cumplir que el exceso total de densidad de carga sobre el lado de la disolución (q^S) de la interfase debida a la capa interna (q^i) y difusa (q^d), debe ser igual y de signo opuesto al exceso de densidad de carga sobre el metal (q^M), así pues:

$$q^M = -q^S = -(q^i + q^d) \quad (2.1)$$

2.1.3 - Termodinámica de la interfase metal-disolución.

La ecuación básica que nos permite estudiar la interfase es la ecuación electrocapilar de Gibbs. Para una disolución de un electrólito en medio acuoso, a temperatura y presión constante, tiene la forma [2]:

$$-d\gamma = q^M dE_{\pm} + \frac{\Gamma_{\mp}^w}{\nu_{\mp}} d\mu_s \quad (2.2)$$

donde γ representa la tensión interfacial de la interfase metal-disolución, E_{\pm} el potencial del electrodo de referencia reversible al catión (+) o al anión (-), μ_s el potencial químico de la sal, Γ_{\pm}^w la concentración interfacial de exceso relativa al agua del anión o del catión y ν_{\pm} el número de moles de aniones o de cationes originados al disolver un mol de sal en agua. Se define el exceso interfacial de un componente i relativo a otro w como:

$$\Gamma_i^w = \Gamma_i - \frac{x_i}{x_w} \Gamma_w \quad (2.3)$$

donde x_i , x_w se refieren a la fracción molar del componente i y del disolvente, respectivamente, en el seno de la disolución y Γ_i al exceso superficial de i .

La ecuación (2.2) es una diferencial total y por tanto se pueden obtener a partir de ella relaciones cruzadas entre magnitudes que son accesibles experimentalmente. De éstas, una de las más importantes es la que define la densidad de carga sobre el metal:

$$q^M = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial E_{\pm}} \right)_{\mu_s, T, P} \quad (2.4)$$

Esta expresión se conoce como ecuación de Lippmann y define la pendiente de una curva electrocapilar para un electrodo idealmente polarizable, cuando el electrodo de referencia es reversible a un ion de la disolución. Sin embargo, para una disolución de composición fija, el potencial de dicho electrodo de referencia frente a cualquier otro electrodo de referencia fijo (por ejemplo un electrodo calomelanos saturado) difiere en una cantidad constante, incluyendo cualquier potencial de unión líquida.

Generalmente, debido a la complejidad experimental existente en la determinación de las curvas electrocapilares, éstas se calculan a partir de las capacidades diferenciales, que se definen como:

$$C_d = \left(\frac{\partial q^M}{\partial E} \right)_{\mu_s, T, P} \quad \text{ó} \quad C_d = - \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2} \right)_{\mu_s, T, P} \quad (2.5)$$

donde E representa a E_{\pm} o E_{ref} , indistintamente.

El modo habitual de calcular las curvas electrocapilares es a partir de las capacidades diferenciales, mediante una doble integración:

$$\gamma = \gamma_{\text{mec}} - \int_{E_{\text{mec}}}^E \int_{E_{\text{mec}}}^E C_d dE dE \quad (2.6)$$

siendo γ_{mec} el valor de la tensión superficial en el máximo electrocapilar y E_{mec} el valor de E_{\pm} o E_{ref} en dicho punto (también llamado potencial de carga cero E_{pzc}). Este método requiere el conocimiento de estas dos constantes de integración que deben obtenerse en experimentos independientes.

Los excesos catiónicos interfaciales se pueden calcular derivando la función de Parsons (ξ_-):

$$\xi_- = \gamma + q^M E_- \quad (2.7)$$

con respecto al potencial químico de sal, donde γ es la tensión superficial, q^M la densidad de carga sobre el metal y E_- el potencial medido frente a un electrodo reversible al anión presente en la disolución. Así pues:

$$\left(\frac{\partial \xi_-}{\partial \mu_s} \right)_{q^M} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_s} \right)_{q^M} + q^M \left(\frac{\partial E_-}{\partial \mu_s} \right) \quad (2.8)$$

de donde se obtiene, teniendo en cuenta la ecuación (2.2), que:

$$\left(\frac{\partial \xi_-}{\partial \mu_s} \right)_{q^M} = - \frac{\Gamma_+^w}{\nu_+} \quad (2.9)$$

Así pues, para la obtención de un valor de Γ_+^w , se elige un valor de q^M , se construye la función $\xi_- = f(RT \ln a_s)$ y se calcula la pendiente de esta función. Para ello, se realiza una

ajuste polinómico, fijo o móvil de grado $n=2-3$, de la función ξ frente a $(\ln a_s)$ y se calcula la derivada de esta función. Para minimizar el posible error cometido en este proceso de derivación es necesario disponer al menos de $n+2$ puntos, es decir, $n+2$ concentraciones diferentes de electrólito soporte. También es recomendable a efectos de cálculos emplear siempre dos concentraciones adicionales en los extremos del intervalo comprendido por las concentraciones bajo estudio. De este modo, los resultados que se obtengan estarán menos influenciados por el tipo de derivación y función empleada en el proceso.

2.1.4 – Objetivos.

En este capítulo se ha realizado un estudio de la interfase Hg–electrólito estando éste compuesto por disoluciones de perclorato con cationes monovalentes (litio y sodio), divalentes (magnesio) y trivalentes (aluminio). Posteriormente se estudiará la transferencia electrónica del Zn(II) en estos medios salinos. Así, un conocimiento previo del estado de la interfase en presencia de estas sales inorgánicas puede servir de gran ayuda en la interpretación de esos resultados.

La elección de estos electrolitos se ha realizado en base a un estudio previo de nuestro mismo grupo de investigación con cloruros de estos mismos cationes. Con ello, se ha intentado realizar una comparación entre los resultados obtenidos previamente y los aportados por este trabajo. La elección del anión perclorato viene determinada por su baja tendencia a la adsorción específica en la interfase y a su radio iónico, mucho mayor que el del ion cloruro.

El estudio de la interfase se ha dividido en tres partes. En primer lugar, se ha analizado la influencia de la naturaleza y carga de iones en base a la teoría clásica de Gouy–Chapman. Como veremos posteriormente, esta teoría no es suficiente para explicar los resultados obtenidos, por lo que en una segunda etapa se ha utilizado una teoría más avanzada, llamada UDCA (Unequal Distances of Closest Approach), para interpretar estos datos experimentales. En una tercera fase, se ha intentado realizar una representación microscópica de la interfase en base a los resultados obtenidos y los radios hidratados de los iones bajo estudio.

2.1.5 – Antecedentes bibliográficos.

La magnitud termodinámica principal en el estudio de la interfase electrodo–disolución es el exceso superficial, y como ya hemos visto, es una magnitud bien establecida y puede obtenerse a partir de medidas experimentales [3]. Su comportamiento en disoluciones concentradas se ha interpretado en términos del espesor de una capa sin iones, cuyo valor puede obtenerse fácilmente por comparación con resultados derivados de la teoría de Gouy–Chapman [4–6]. Existen evidencias experimentales que avalan la existencia de las distancias de máxima aproximación de un ion al electrodo. Además, éstas pueden obtenerse a partir de la determinación del espesor de la capa sin iones [7–9].

En la bibliografía sólo se encuentran unas pocas estimaciones del espesor de esta capa sin iones, las cuales muestran cierta dispersión para el caso de un mismo electrólito. Por ejemplo, se pueden encontrar los siguientes resultados para el Li^+ : 1.9 Å [10], 2.5 Å [11] y 1.24–2.5 Å [12] en disoluciones de LiCl . El rango encontrado en el último caso, así como para el NaH_2PO_4 puede explicarse en base a la dependencia de este parámetro con la carga sobre el electrodo. Además, para un mismo catión y en función del anión que lo acompaña, se pueden encontrar distintos valores del espesor de la capa sin iones. Para el Na^+ pueden encontrarse los siguientes valores: 1.7 Å en disoluciones de NaCl [10], 2.5 Å en disoluciones de NaClO_4 [11] y 2.5–3.5 Å en disoluciones de NaH_2PO_4 [9].

Estos valores parecen indicar que los aniones juegan un importante papel en el análisis del espesor de la capa sin iones, incluso cuando éstos están fuertemente repelidos de la superficie electródica, como se analiza por M. Pérez y col. [13]. La influencia de los aniones no puede deberse exclusivamente ni a la formación de pares iónicos ni a las posibles interacciones específicas con la estructura interfacial del agua, sino que deben estar fundamentadas en otras propiedades características de los aniones, como por ejemplo sus tamaños en disolución, como veremos más adelante.

Se puede realizar un análisis sobre un modelo algo más complejo, admitiendo que los aniones y cationes tienen distinta distancia de máxima aproximación al electrodo. Esta idea fue expuesta por primera vez por Joshi y Parsons [14] en 1961. La herramienta más sencilla

que permite estimar la influencia de este tipo de efectos fue realizada por Valleau y Torrie [15] en 1982. Estos autores modificaron la teoría de Gouy–Chapman (GC) introduciendo distintas distancias de máxima aproximación al electrodo para los distintos iones presentes en la disolución. Esta nueva formulación fue generalizada por Andreu y col. [16] en 1993 y es capaz de mostrar la influencia de distintos parámetros tales como la asimetría en el tamaño de los iones, la estequiometría del electrólito y la constante dieléctrica. Esta extensión de la teoría de GC ha sido empleada con éxito por Damaskin y col. [17], para explicar efectos de doble capa en reacciones de cinética electroquímica.

Recientemente se ha aplicado la teoría Modified Poisson–Boltzmann (MPB) [18,19] a este tipo de análisis con resultados muy satisfactorios ofreciendo una mejor y más sofisticada interpretación de la descripción de la doble capa eléctrica, aplicada por Andreu y col. [20]. Desafortunadamente, su actual formulación así como su implementación numérica no permite su uso en un rango amplio de cargas electroquímicas, concentraciones iónicas y valencia de los iones, por lo que no se ha utilizado en el desarrollo de este trabajo. De todas formas, la UDCA se muestra como una herramienta lo suficientemente potente como para analizar la interfase de nuestro interés, empleando para ello datos bibliográficos referentes a cloruros catiónicos y percloratos de Li, Na, Mg y Al obtenidos en este trabajo, a cargas suficientemente negativas donde no se produce la adsorción específica de los aniones sobre el electrodo. Tanto los cloruros como los percloratos analizados no se encuentran fuertemente solvatados en disolución acuosa por lo que se espera que sus distancias de máxima aproximación difieran en el diámetro molecular de un átomo de oxígeno. Este estudio puede ayudar a asentar a la teoría UDCA para describir cuantitativamente la influencia que tienen distintas distancias de máxima aproximación de los iones en las propiedades de la doble capa.



2.2 - EXPERIMENTAL

2.2.1 - Condiciones experimentales.

2.2.1.1 - Reactivos.

Las disoluciones de los percloratos de Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} y Al^{3+} se prepararon a partir de los reactivos comerciales suministrados por Sigma-Aldrich con calidad reactivo para análisis.

El agua utilizada para preparar las disoluciones se obtuvo de un sistema Millipore Milli-Q Water System, presentando una conductividad $< 1.0 \mu\text{mho cm}^{-1}$.

El mercurio empleado como electrodo, se lavó previamente con una disolución al 10% de HNO_3 que contenía $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ y a la que se le burbujeó aire a través de la misma para oxidar y disolver los metales amalgamados que éste pudiera contener. Esta operación se realizó durante una semana. Finalmente el mercurio se lavó con agua destilada, se secó, filtró y destiló tres veces bajo vacío.

Debido a que el perclorato de aluminio comercial se presentaba parcialmente disuelto aún sin abrir el recipiente que lo contenía, y ya que es un compuesto altamente higroscópico, fue necesario determinar su pureza mediante análisis gravimétrico por precipitación con oxina como elemento complejante.

Las concentraciones salinas empleadas en esta serie de medidas, se encuentran resumidas en la Tabla 2.1. Las disoluciones se prepararon de modo que la cantidad de perclorato (0.2, 0.5, 1.0, 2.0 y 3.0M) fuera igual en todas ellas para distintas concentraciones de los cationes, independientemente de la estequiometría de la sal.

Previamente a la realización de cualquier experimento se eliminó el oxígeno disuelto haciendo burbujear a través de las disoluciones una corriente de nitrógeno N-39 durante 15-20 min. En el transcurso de la medida se mantuvo la atmósfera inerte haciendo pasar el nitrógeno suavemente sobre la disolución.

2.2.1.2 - Celdas electroquímicas.

Para las medidas de la capacidad diferencial se empleó una celda EG&G PAR provista de una camisa termostática por la cual se hizo circular agua procedente de un termostato Haake modelo DG-8, a una temperatura constante de $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Para conectar el electrodo de referencia con la disolución de trabajo se empleó un puente salino EG&G Par, que contenía la misma disolución de la celda.

Para las medidas de potencial de carga cero y de potenciales reversible al electrodo de perclorato, se ha empleado una celda de Metrohm modelo EA876, también con camisa termostática. Esta celda se cierra con un tapón Metrohm 6.1418.010 de cinco aberturas estandarizadas y que permiten introducir los electrodos de trabajo y referencia, así como la entrada-salida de nitrógeno y un termómetro.

Para las medidas de la tensión interfacial se empleó una celda, construida por la empresa Albanueva Científica S.A., con geometría cúbica para no distorsionar la observación óptica del capilar y con camisa termostática.

2.2.1.3 - Electroodos.

En las medidas de las capacidades diferenciales se empleó como:

a) Electrodo de trabajo un electrodo estático de Hg de la firma EG&G PAR mod. 303A (SMDE), con las modificaciones mencionadas en el Capítulo 1.

b) Electrodo auxiliar un pozo de mercurio sobre el fondo de la celda, de área $\approx 7 \text{ cm}^2$, y conectado al exterior de ésta mediante un contacto de platino.

c) Electrodo de referencia uno de calomelanos saturado con NaCl Metrohm 6.0702.100.

Las medidas de los potenciales de carga cero se llevaron a cabo con un electrodo de "vena" de mercurio [21,22], esquematizado en la Figura 2.2:

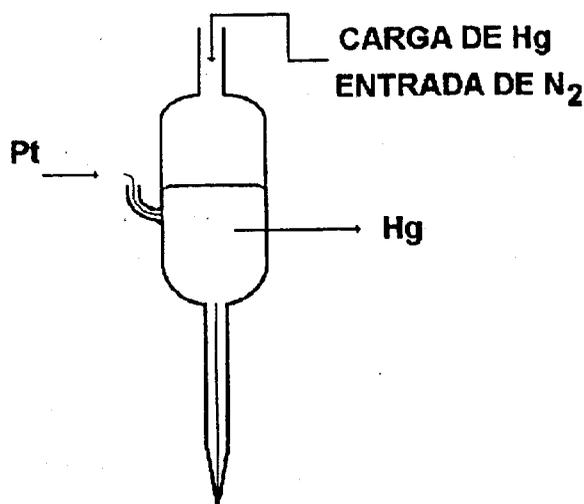


Figura 2.2 - Esquema de un electrodo de "vena" de mercurio.

El electrodo de "vena" de Hg está formado por un capilar de vidrio con un diámetro interno de aproximadamente 1 mm, uno de cuyos extremo se estira hasta que $\varnothing \approx 0.1 \text{ mm}$, siendo éste el que se introduce en la disolución. El otro extremo está soldado a un depósito cilíndrico del mismo vidrio ($\varnothing \approx 3.0 \text{ cm}$), provisto de una tubuladura lateral con un hilo de platino que permite el contacto eléctrico con el mercurio desde el exterior. En su parte

superior presenta una abertura para la carga–descarga del mercurio, así como para la aplicación de nitrógeno a presión durante la realización de la medida.

2.2.1.4 – Densidad de las disoluciones.

Las densidades de las disoluciones se han obtenido de los datos publicados en la bibliografía [23].

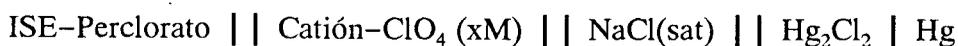
2.2.1.5 – Coeficientes de actividad.

El coeficiente de actividad iónico medio se ha interpolado a partir de los datos bibliográficos disponibles para las sales bajo estudio [24,25].

En el caso de $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ se ha realizado una revisión de los datos existentes en la bibliografía, publicados por Kálmán y col. [26]. El método empleado para obtener un nuevo conjunto de datos para esta sal y los coeficientes de actividad calculados [27] se detallan en el Apéndice 1 de esta memoria.

2.2.1.6 – Potencial del electrodo reversible al ion perclorato.

Para referir los potenciales medidos respecto al electrodo de calomelanos saturado con NaCl a uno de referencia reversible al ion perclorato de la disolución, se midieron las fuerzas electromotrices (fem) de las siguientes pilas:



donde ISE-Perclorato se refiere a un electrodo reversible al anión ClO_4^- de la marca Orion mod. 93–8101, y x a la concentración salina del anión perclorato de las sales bajo estudio (Na, Li, Mg y Al).

Tras burbujear nitrógeno a través de la disolución y termostatar la celda se midieron las fems con un pH–ISEmetro Meter Orion mod. SA 720, comprobando la constancia del valor con el tiempo. El error estimado en la medida es de ± 0.5 mV.

2.2.1.7 – Medida de la tensión interfacial en el potencial de carga cero.

Estas medidas se realizaron según el método de máxima presión de burbuja [30] basado en la determinación de la presión mínima necesaria para hacer aparecer una gota de

mercurio en el extremo de un capilar en forma de U.

El instrumento de medida denominado electrómetro capilar se muestra esquemáticamente en la Figura 2.3.

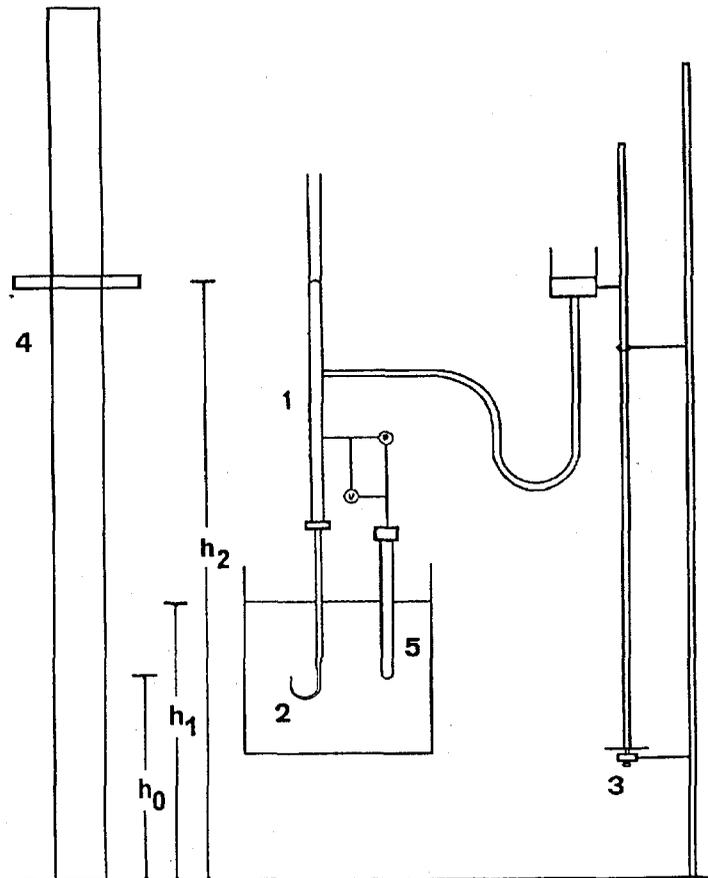


Figura 2.3 - Esquema de un electrómetro capilar.

Este dispositivo consta de una columna de mercurio (1), unida a un capilar ($\varnothing \approx 10^{-3}$ cm) en forma de U (2), y cuya altura se regula con un tornillo micrométrico (3). Un catetómetro (4) permite medir las alturas de la columna de mercurio, de la disolución y del extremo del capilar con una resolución de 0.05 mm. La diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el capilar, E_{mec} , se impuso con un potencióstato Inelecsa mod. PDC10.

Dado que el ángulo de contacto entre el mercurio y la pared del capilar puede considerarse igual a 180° , ya que el radio del capilar es suficientemente pequeño, se puede asumir que se trabaja en todo momento con una interfase esférica de radio igual al del radio interno del capilar. De acuerdo con la ecuación de Young-Laplace [31], que relaciona la diferencia de presión hidrostática entre las dos fases con los radios de curvatura principales y la tensión interfacial de la interfase; la presión máxima aplicada al proceso debe corresponder al menor radio de la burbuja, es decir, al radio del capilar. La diferencia entre esta presión y la presión hidrostática en el extremo sumergido del capilar (ΔP), es la que debe estar sometido el mercurio saliente en el extremo del capilar, de modo que:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r_c} \quad (2.10)$$

donde r_c es el radio del capilar y γ la tensión interfacial de la interfase mercurio-disolución.

El valor de ΔP se determina a partir de la alturas de la disolución y de la columna de mercurio sobre el extremo del capilar, mediante la expresión:

$$\Delta P = \rho_1 g \left(h_2 - h_o - \frac{\rho_o}{\rho_1} (h_1 - h_o) \right) \quad (2.11)$$

siendo g la aceleración debida a la gravedad (980.2 cm s^{-2}), ρ_1 la densidad del mercurio a la temperatura de trabajo, ρ_o la densidad de la disolución, h_o la altura del extremo del capilar, h_1 la altura de la disolución y h_2 la altura mínima de la columna de mercurio para provocar la salida de éste por el extremo del capilar.

El radio del capilar se determina mediante un calibrado con una disolución 0.05M de Na_2SO_4 a 298 K, para la cual $\gamma = 426.2 \pm 0.2 \text{ dyn cm}^{-1}$ en el potencial de carga cero, $E_{pzc} = -0.432 \text{ V (ECS)}$ [32,33].

Este proceso de calibrado se repitió después de cada medida, con el fin de corregir la posible variación del radio del capilar con el tiempo. El valor promedio del radio del capilar fue de $1.63 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$.

El error asociado a las tensiones superficiales medidas con este método es $\pm 0.2 \text{ dyn cm}^{-1}$.

2.2.1.8 – Potenciales de carga cero.

Los potenciales de carga cero se midieron utilizando el electrodo de "vena" descrito previamente. En el proceso de medida, al mercurio existente en el depósito se le va aumentando la presión lentamente mediante una corriente de N_2 , lo cual produce un flujo de mercurio cada vez mayor, hasta que se origina una vena líquida que se rompe en pequeñas gotitas en la disolución. En esta situación, la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y la vena de mercurio es independiente de la presión aplicada y corresponde al potencial de carga cero [34].

Esta diferencia de potencial se midió con un voltímetro digital de cuatro cifras Metter mod. M4650CR y su precisión se estimó en ± 0.5 mV.

2.2.1.9 – Medidas de capacidad diferencial.

Las medidas de capacidad diferencial se realizaron con el sistema automatizado descrito en el Capítulo 1 para la adquisición de impedancias sobre un electrodo de gotas de mercurio. Las curvas se han obtenido en un rango de potenciales de 0 hasta -1.6 V en intervalos de 10 mV, a una frecuencia de 1020 Hz, habiéndose constado la constancia del valor de la capacidad diferencial con la frecuencia.

2.3 - RESULTADOS

2.3.1 - Resultados experimentales.

Las curvas de capacidad de las disoluciones de percloratos estudiados en este trabajo se representan en las Figuras 2.4–2.7. Los valores de la concentración de electrólito se muestran en cada una de las representaciones.

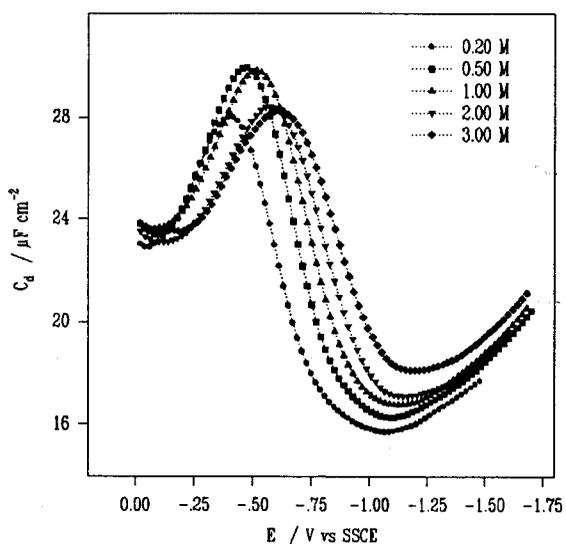


Figura 2.4 – Curvas de capacidad para perclorato sódico.

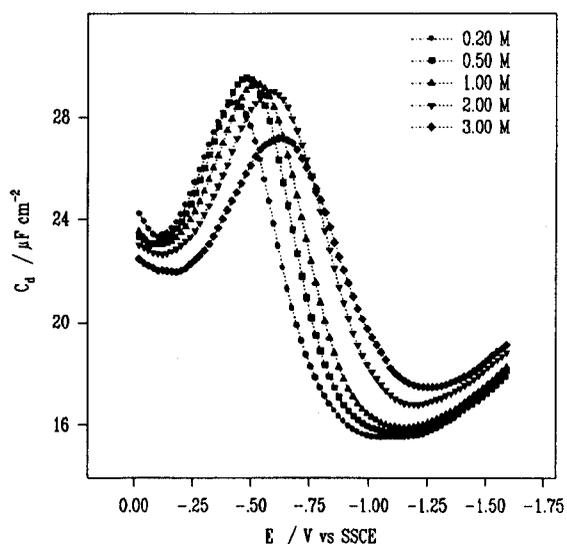


Figura 2.5 – Curvas de capacidad para perclorato de litio.

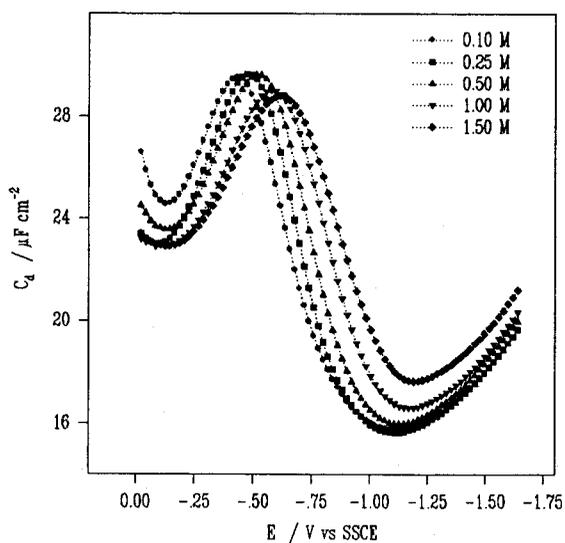


Figura 2.6 – Curvas de capacidad para perclorato de magnesio.

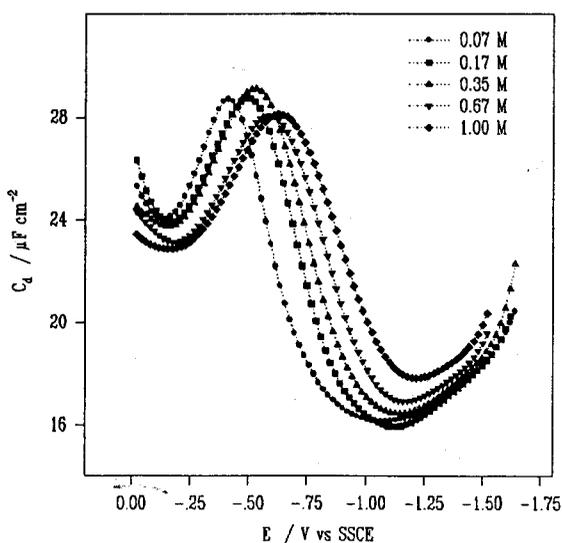


Figura 2.7 – Curvas de capacidad para perclorato de aluminio.

Estas curvas son típicas de electrolitos que contienen un oxoanión y no muestran diferencias importantes entre ellas. Sí se puede destacar el desplazamiento que muestran con la concentración de electrolito soporte: a medida que ésta aumenta se hace mas ancho el hombro de las curvas y en la zona de potenciales más negativos, las curvas aumentan sucesivamente hacia un valor límite de capacidad diferencial.

| Electrolito | $c_{sal} /$ mol l^{-1} | $-E_{pzc} /$ V | $\gamma_{mec} /$ dyn cm^{-1} | $\Delta E_{-} /$ V |
|------------------------------------|------------------------------------|-------------------|--|-----------------------|
| LiClO ₄ | 0.20 | 0.481 | 424.9 | +0.010 |
| | 0.50 | 0.494 | 423.8 | -0.015 |
| | 1.00 | 0.509 | 422.5 | -0.034 |
| | 2.00 | 0.532 | 420.8 | -0.054 |
| | 3.00 | 0.552 | 420.0 | -0.068 |
| NaClO ₄ | 0.20 | 0.488 | 424.9 | +0.011 |
| | 0.50 | 0.500 | 423.9 | -0.014 |
| | 1.00 | 0.513 | 422.7 | -0.031 |
| | 2.00 | 0.533 | 420.9 | -0.046 |
| | 3.00 | 0.548 | 420.1 | -0.054 |
| Mg(ClO ₄) ₂ | 0.10 | 0.486 | 424.8 | +0.004 |
| | 0.25 | 0.499 | 423.7 | -0.018 |
| | 0.50 | 0.510 | 422.3 | -0.034 |
| | 1.00 | 0.527 | 420.6 | -0.051 |
| | 1.50 | 0.545 | 419.1 | -0.065 |
| Al(ClO ₄) ₃ | 0.07 | 0.490 | 424.6 | -0.004 |
| | 0.17 | 0.500 | 423.5 | -0.020 |
| | 0.35 | 0.512 | 422.0 | -0.034 |
| | 0.67 | 0.529 | 420.0 | -0.048 |
| | 1.00 | 0.551 | 418.4 | -0.060 |



Tabla 2.1- Concentraciones salinas, coordenadas del máximo electrocapilar y potenciales reversibles para los percloratos de litio, sodio, magnesio y aluminio. Los valores de E_{pzc} y γ_{mec} para el perclorato sódico se han tomado de la ref. [35].

Los excesos interfaciales catiónicos se obtuvieron a partir de estas curvas de capacidad diferencial, utilizando las coordenadas del máximo electrocapilar (γ_{mec} y E_{pzc}) y los potenciales reversibles al anión de las disoluciones, que se recogen en la Tabla 2.1.

La elección de los mismos valores de las concentraciones de anión perclorato en disolución (0.2, 0.5, 1.0, 2.0 y 3.0M) nos ha permitido realizar una comparación directa con los datos presentados por Andreu y col. [10] de los excesos interfaciales para las mismas disoluciones de estos cloruros catiónicos.

Las Figuras 2.8–2.11 muestran los valores obtenidos de los excesos superficiales catiónicos ($q_+ = z_+ F \Gamma_+^M$), donde los símbolos representan las distintas concentraciones salinas a 298 K, y las líneas de puntos se corresponden con la estimación de la teoría GC.

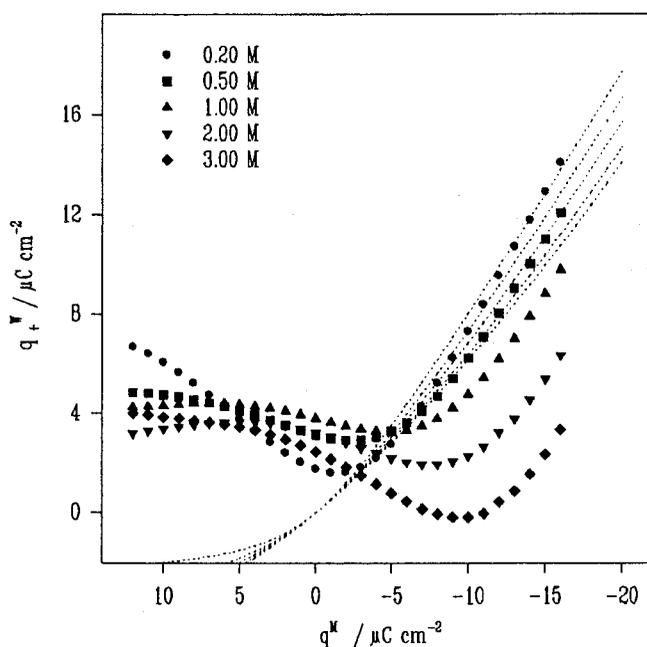


Figura 2.8 – Excesos superficiales catiónicos experimentales obtenidos para $NaClO_4$.

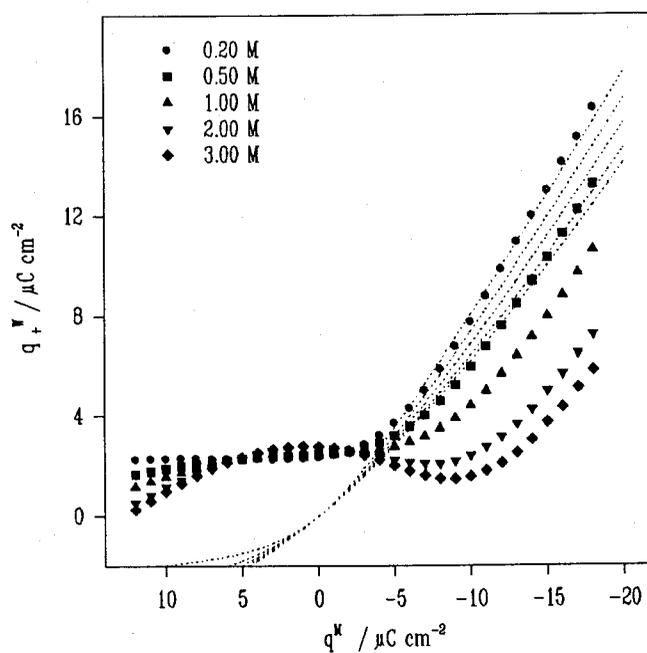


Figura 2.9 – Excesos superficiales catiónicos experimentales obtenidos para LiClO_4 .

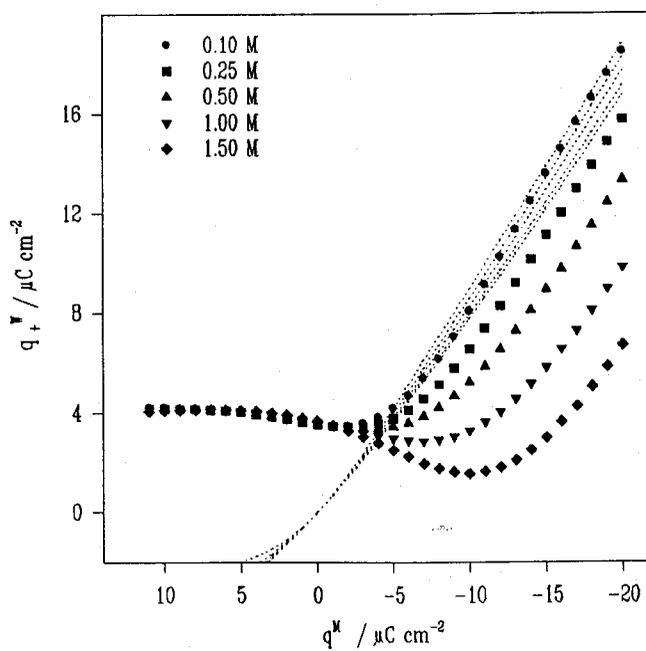


Figura 2.10 – Excesos superficiales catiónicos experimentales obtenidos para $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.

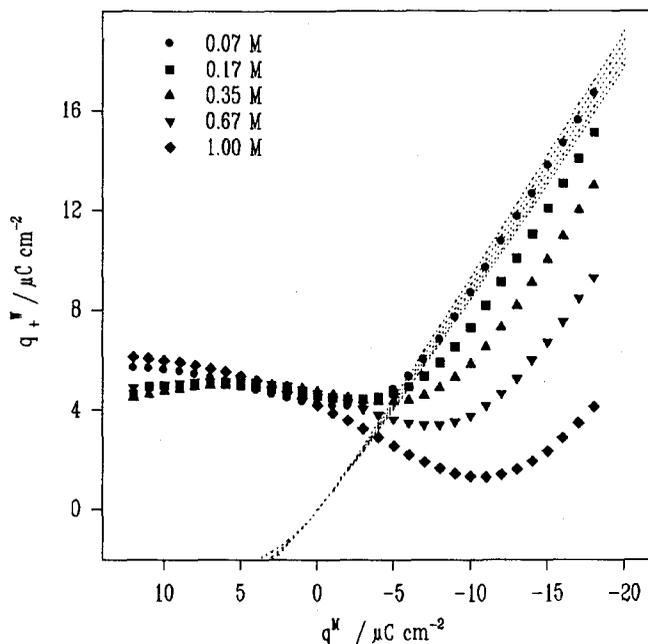


Figura 2.11 - Excesos superficiales catiónicos experimentales obtenidos para $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$.

La estimación del error en los excesos interfaciales no es inmediata ya que se obtienen mediante un proceso de doble integración y posterior derivación, siendo el método elegido para este último procedimiento determinante del rango del error.

Un estudio sobre los errores cometidos en este procedimiento ha sido propuesto por Fawcett y col. [36] donde se comparan los errores en función del método de derivación.

En nuestro caso se ha empleado una polinomio móvil de grado 3 sobre 7 puntos experimentales. Con esta función, y con una incertidumbre en γ de 0.2 dyn cm^{-1} , el error en los excesos interfaciales de carga para un ion monovalente asignado según [36] es de $0.2 \mu\text{C cm}^{-2}$.

2.3.2 – Discusión.

En las Figuras 2.8–2.11 se pueden observar ciertas tendencias comunes en los excesos superficiales obtenidos experimentalmente. Además se incluyen los valores calculados según la teoría GC, los cuales nos pueden ofrecer una referencia útil sobre los valores que pueden calcularse teóricamente.

Sólo a bajas concentraciones de electrólito y densidades de carga negativas ($\leq -10 \mu\text{C cm}^{-2}$) coinciden los valores experimentales (símbolos) con los obtenidos según GC (líneas punteadas). A concentraciones más elevadas y valores negativos de densidad de carga ($\leq -6 \mu\text{C cm}^{-2}$) se puede apreciar un continuo descenso de los excesos superficiales catiónicos obtenidos mucho más allá de las predicciones ofrecidas por la teoría GC al incrementarse la concentración salina. La magnitud de este descenso parece ser específica de catión y se suele atribuir a la contribución del disolvente a los excesos superficiales [9,11,37].

A valores más positivos de q^M las representaciones son más complejas debido a la débil adsorción específica del anión perclorato. Se puede apreciar una tendencia común en todas estas representaciones. A cargas $q^M \geq 4 \mu\text{C cm}^{-2}$ parece alcanzarse un valor límite en los excesos catiónicos superficiales (independiente de la concentración de perclorato) que aumenta ligeramente su valor límite con la carga del catión presente en la disolución. Finalmente, y para valores de $q \geq 10 \mu\text{C cm}^{-2}$, se observa una disminución en los excesos a medida que aumenta la concentración de electrólito.

La contribución del disolvente sobre los excesos experimentales se puede realizar en base a la definición de excesos superficiales relativos, análoga a la ecuación (2.3), $\Gamma_{M^{z+}}^W$:

$$\Gamma_{M^{z+}}^W = \Gamma_{M^{z+}} - \left(\frac{c_{M^{z+}}^0}{c_w^0} \right) \Gamma_w \quad (2.12)$$

donde Γ_i representa los excesos superficiales absolutos tanto del disolvente (W) como del catión (M^{z+}) y c_i^0 su concentración en el seno de la disolución. El segundo término de la ecuación contribuye poco en disoluciones diluidas ($c_w^0 \gg c_{M^{z+}}^0$), mientras que se hace

más importante al aumentar la concentración del catión ($\geq 1/z^+ M$) [38].

En ausencia de adsorción específica, se suele aceptar que Γ_w es debido a la existencia de una capa de moléculas de disolvente situadas entre el electrodo y los cationes [11]. Por tanto:

$$\Gamma_{M^{z+}}^w = \Gamma_{M^{z+}} - \lambda c_{M^{z+}}^0 \quad (2.13)$$

donde el espesor de la capa sin iones (λ) es la distancia entre el plano exterior de Helmholtz (OHP) y el plano que pasa a través de los centros de las moléculas de agua que están en contacto con el electrodo [9].

A densidades de carga lo suficientemente negativas sobre el electrodo ($q^M \leq -15 \mu\text{C cm}^{-2}$) donde no existe adsorción específica y en las cuales la teoría GC puede ser empleada para evaluar los excesos superficiales absolutos (Γ_{GC}), $\Gamma_{M^{z+}} \approx \Gamma_{GC}$ y λ puede obtenerse fácilmente representado $Y \equiv z_+ F (\Gamma_{GC} - \Gamma_{M^{z+}}^w)$ vs $z_+ c_{M^{z+}}^0$.

La Figura 2.12 muestra una representación típica para $q^M = -18 \mu\text{C cm}^{-2}$, en la que los puntos experimentales son ajustados a líneas rectas que pasan por el origen de coordenadas y de cuyas pendientes se pueden obtener los valores de λ que se muestran en la Tabla 2.2

En la realización de estos cálculos no se ha encontrado una dependencia significativa de λ con q^M , en el rango de -15 a $-20 \mu\text{C cm}^{-2}$.

Los valores de λ calculados en este trabajo (b) se han comparado con los publicados previamente por Andreu y col. [10] para los mismos cationes con anión cloruro (a). Ambos conjuntos de valores se recopilan en la Tabla 2.2.

| Catión | Li ⁺ | Na ⁺ | Mg ²⁺ | Al ³⁺ |
|------------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| $\lambda^a / \text{Å}$ | 1.9 | 1.7 | 2.5 | 3.0 |
| $\lambda^b / \text{Å}$ | 2.8 | 2.4 | 3.5 | 3.7 |

Tabla 2.2 – Valores de λ obtenidos con la ecuación (2.13) y la teoría GC.

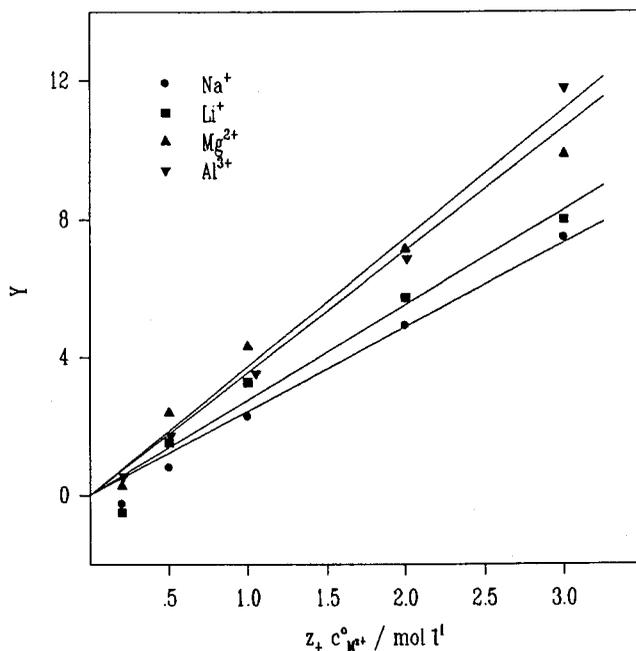


Figura 2.12 – Diferencias entre los excesos superficiales experimentales y los calculados según GC, para $q^M = -18 \mu\text{C cm}^{-2}$.

Como puede observarse, ambos conjuntos de valores son bastante diferentes entre sí. Los datos mostrados en la Tabla 2.2 parecen indicar que existe una marcada influencia del anión que acompaña a estos cationes, incluso en condiciones de alta carga negativa sobre el electrodo, en la que es de esperar que no exista adsorción específica de los aniones. Sin embargo, parece lógico suponer que el valor de λ sea una característica propia del catión, independiente del anión del electrólito.

Desde el punto de vista de la teoría de GC, la influencia del anión se puede tener en cuenta solo de forma indirecta, por ejemplo por formación de pares iónicos o por la modificación de la estructura del agua interfacial. No obstante, este tipo de explicaciones no parecen ser del todo satisfactorias sobre todo si tenemos en cuenta las cargas tan negativas a las que se ha realizado el cálculo y a las cuales los aniones están fuertemente repelidos por el electrodo.

Todo ello parece indicar que la teoría empleada para interpretar nuestros resultados

no es apropiada y parece justificado emplear una extensión de la teoría de Gouy–Chapman en la que se asignan distintas distancias de máxima aproximación a los cationes y los aniones y que se conoce como UDCA (Unequal Distances of Closest Approach). En el Apéndice 2 se describe brevemente la formulación matemática utilizada y las ecuaciones básicas para el cálculo de los excesos superficiales catiónicos.

Los excesos catiónicos teóricos se han calculado empleando $\epsilon_I = \epsilon_{II} = 33$ y $\epsilon_{III} = 78.5$. La elección de un valor relativamente bajo para la constante dieléctrica en las dos primeras regiones tiene en cuenta, hasta cierto punto, la saturación dieléctrica que debe existir en las cercanías del electrodo. De todas formas, este hecho solo implica un cambio en la estimación del espesor de la capa libre de iones de aproximadamente 0.5 \AA si se comparan los resultados obtenidos suponiendo $\epsilon_I = \epsilon_{II} = \epsilon_{III} = 78.5$. El uso de un menor valor de ϵ_{II} podría originar una disminución en el espesor de la capa libre de iones que se correspondería con relaciones no lineales en las representaciones $z_+ F(\Gamma_{GC} - \Gamma_{M^{2+}}^W)$ vs $z_+ c_{M^{2+}}^o$, lo cual no es observado experimentalmente [16]. La consideración de un mismo valor de constante dieléctrica para las tres regiones implicaría una situación irreal en el perfil dieléctrico en las cercanías del electrodo como ponen de manifiesto Levine y col [39].

Para obtener las distancias de máximas aproximación es necesario suponer también que $(a_{Cl^-} - a_s) \leq (a_{M^{2+}} - a_s)$, es decir $\lambda_{MCl_2} = a_{M^{2+}} - a_s$ [16]. Esta hipótesis está bien apoyada por los tamaños de los aniones y cationes estudiados.

En la Tabla 2.3 se recogen las distancias de máxima aproximación obtenidas realizando el análisis con la teoría UDCA. La distancia $(a_{ClO_4^-} - a_s)$ fue escogida para reproducir los resultados experimentales para los percloratos de Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} y Al^{3+} .

Las Figuras 2.13–2.20 muestran una comparación entre los excesos superficiales catiónicos experimentales de percloratos y cloruros (símbolos) y los obtenidos empleando la UDCA (líneas) con los datos mostrados en la Tabla 2.3, mostrándose las concentraciones de cada sal en la figura correspondiente. Como puede comprobarse existe un excelente acuerdo entre ambos conjuntos de datos para valores de cargas negativas. La UDCA, basada en un modelo sencillo, parece ser, por tanto, una herramienta adecuada para este tipo de análisis.

| Ion | $(a_i - a_s) / \text{Å}$ | $a_{\text{ion}} / \text{Å}$ | $r_H / \text{Å}$ |
|-------------------------------|--------------------------|-----------------------------|------------------|
| Li ⁺ | 2.2 | 3.6 | 3.82 |
| Na ⁺ | 1.7 | 3.1 | 3.58 |
| Mg ²⁺ | 2.5 | 3.9 | 4.28 |
| Al ³⁺ | 3.0 | 4.4 | 4.75 |
| Cl ⁻ | ≤ 1.7 | ≤ 3.1 | 3.32 |
| ClO ₄ ⁻ | 4.5 | 5.9 | 3.38 |

Tabla 2.3 – Resultados del análisis con la teoría de la UDCA para las distancias de máxima aproximación de los cationes y aniones ($a_i - a_s$) investigados.

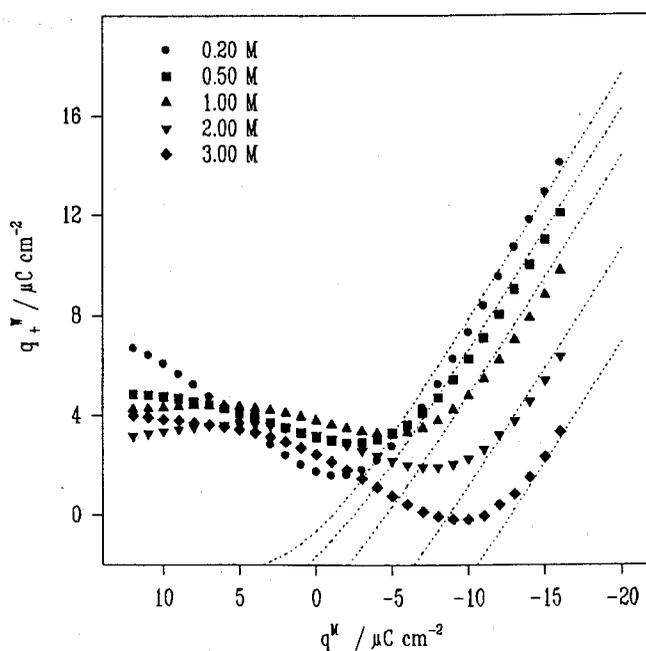


Figura 2.13 – Excesos superficiales catiónicos experimentales (puntos) y calculados teóricamente con la UDCA (líneas) para NaClO₄.

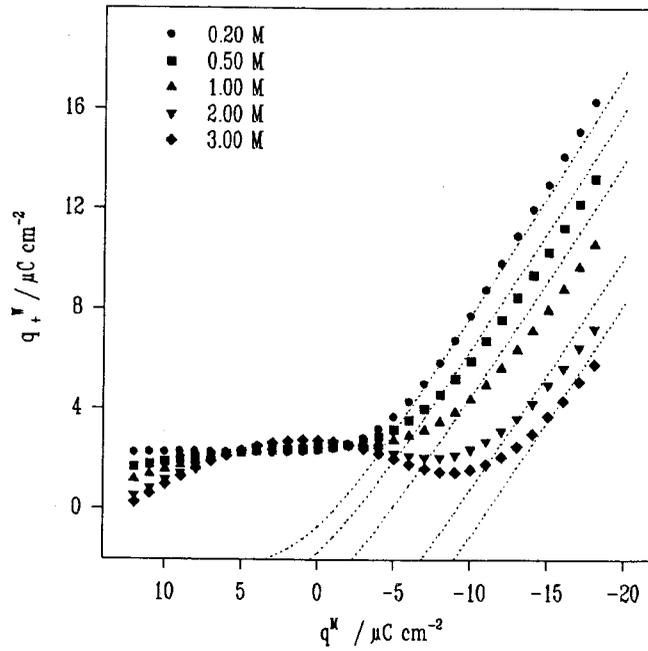


Figura 2.14 – Excesos superficiales catiónicos experimentales (puntos) y calculados teóricamente con la UDCA (líneas) para LiClO_4 .

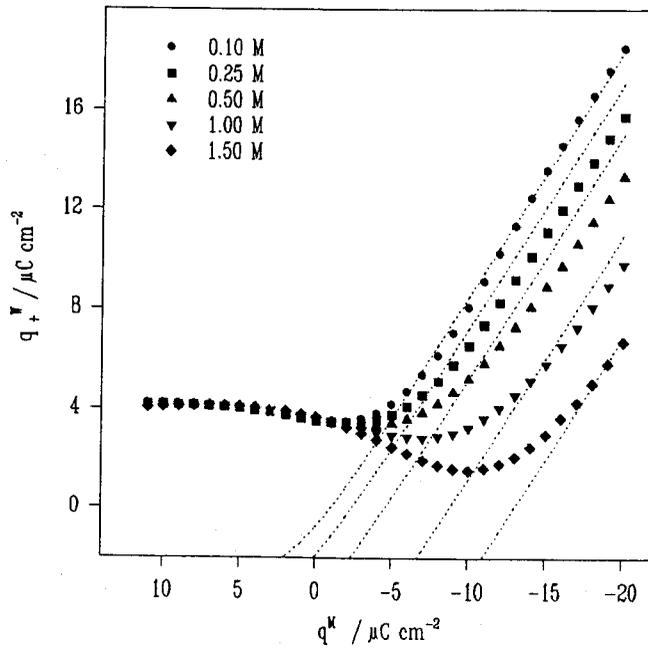


Figura 2.15 – Excesos superficiales catiónicos experimentales (puntos) y calculados teóricamente con la UDCA (líneas) para $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.

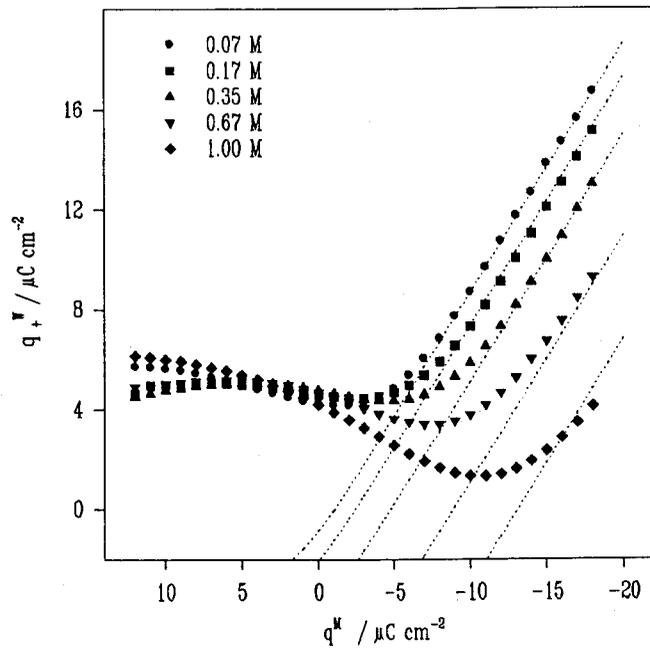


Figura 2.16 – Excesos superficiales catiónicos experimentales (puntos) y calculados teóricamente con la UDCA (líneas) para $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$.

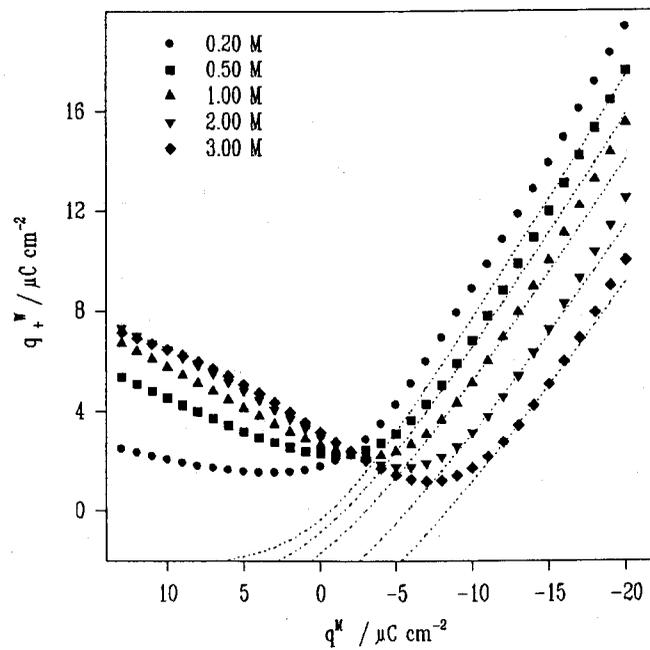


Figura 2.17 – Excesos superficiales catiónicos experimentales (puntos) y calculados teóricamente con la UDCA (líneas) para NaCl .

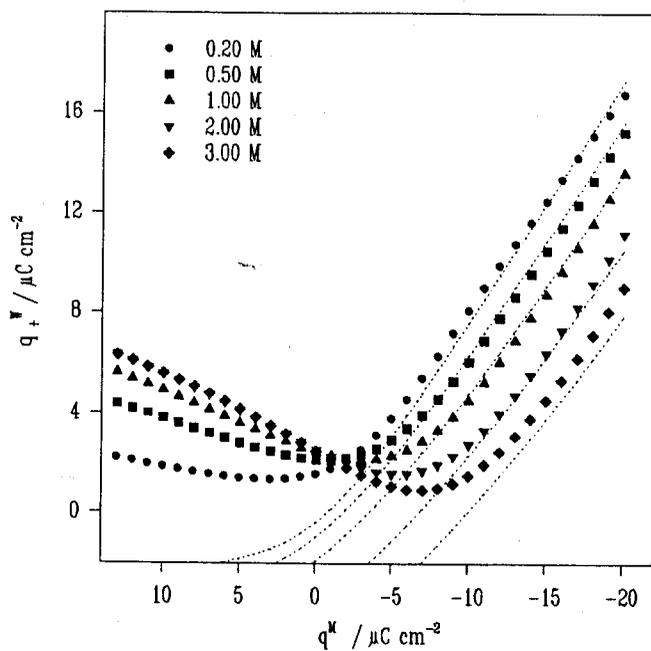


Figura 2.18 – Excesos superficiales catiónicos experimentales (puntos) y calculados teóricamente con la UDCA (líneas) para LiCl.

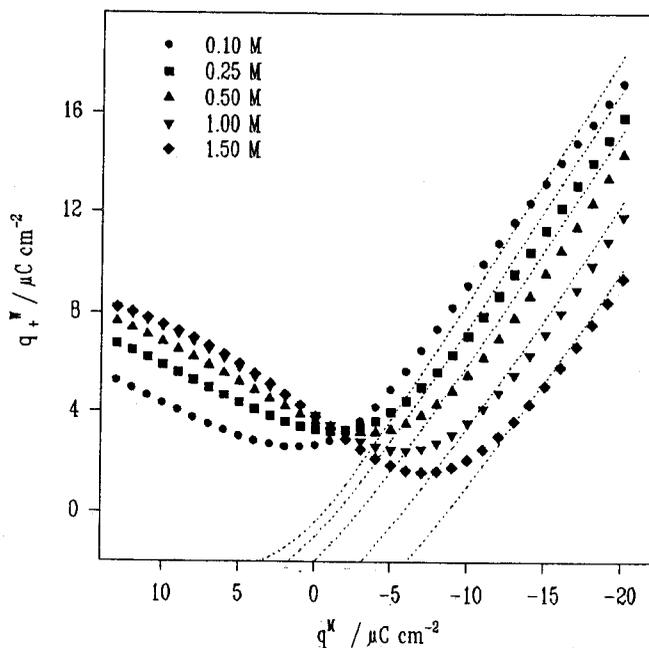


Figura 2.19 – Excesos superficiales catiónicos experimentales (puntos) y calculados teóricamente con la UDCA (líneas) para MgCl₂.

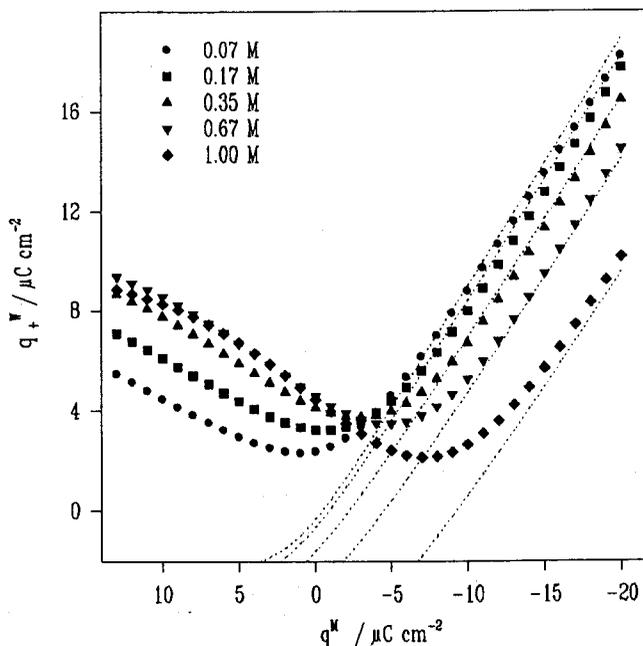


Figura 2.20 - Excesos superficiales catiónicos experimentales (puntos) y calculados teóricamente con la UDCA (líneas) para AlCl_3 .

Las distancias de máxima aproximación de los iones hasta el electrodo, que podemos llamar distancias ion-electrodo (a_{ion}), pueden obtenerse fácilmente añadiendo el radio de una molécula de agua ($a_s = 1.4 \text{ \AA}$) a los valores obtenidos con la UDCA. Estas distancias ion-electrodo también se encuentran recogidas en la Tabla 2.3.

Las distancias a_{ion} muestran una buena correlación con los radios hidratados propuestos por Nightingale [40] para los cationes y que se encuentran recogidos en la Tabla 2.3, como puede comprobarse en la Figura 2.21.

La línea recta $a_{\text{catión}} = r_H - 0.3 \text{ \AA}$ parece indicar que el electrodo y los cationes comparten su capa de solvatación, perdiendo los cationes una pequeña parte de ésta en la dirección perpendicular a la superficie del electrodo, probablemente debido a la fuerte acción del campo eléctrico en esta zona.

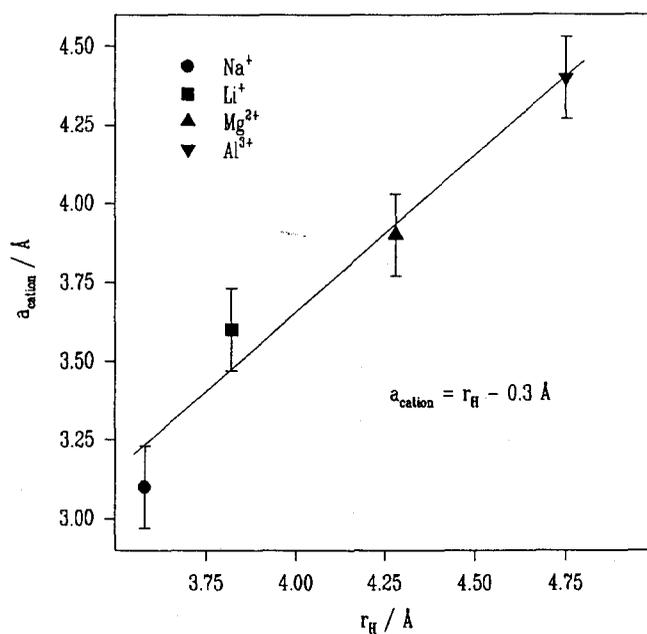


Figura 2.21 – Correlación entre las distancias de máxima aproximación para los cationes empleando la teoría UDCA y sus radios hidratados.

El anión cloruro también puede incluirse en esta correlación en base a su radio hidratado mientras que la distancia ion–electrodo para el perclorato es mucho mayor que la esperada en base a su radio hidratado. Si analizamos detenidamente esta diferencia, resulta ser justamente el diámetro de una molécula de agua (2.8 Å). Este comportamiento anormal puede explicarse si consideramos que el electrodo retiene totalmente una molécula de agua en su interacción con el anión perclorato. Esta suposición está en buen acuerdo con la idea de añadir el diámetro de una molécula de agua al radio cristalográfico del anión perclorato (2.92 Å), que proporcionaría una distancia de máxima aproximación de 5.7 Å, muy semejante a la obtenida mediante el análisis realizado con la UDCA, de 5.9 Å.

2.4 - CONCLUSIONES.

Los resultados experimentales obtenidos no pueden explicarse de forma satisfactoria en base a la teoría clásica de Gouy-Chapman ya que los valores de λ son sistemáticamente mayores a los obtenidos previamente para los mismos cloruros catiónicos a valores de carga donde no existen aniones específicamente adsorbidos sobre el electrodo.

La aplicación de la teoría UDCA para llevar a cabo el análisis de los excesos superficiales catiónicos proporciona resultados coherentes, suponiendo para ello que el anión cloruro puede acercarse al electrodo más que los demás iones, lo cual está justificado por los tamaños de los iones que se encuentran presentes en la disolución. De esta forma, se puede explicar la influencia que tienen los aniones sobre los excesos superficiales de carga para los cationes estudiados en base a las distintas distancias de máxima aproximación de cada una de las especies al electrodo.

Esta teoría permite también realizar una interpretación microscópica de la interfase en función de los radios hidratados y la solvatación ion-electrodo, para densidades de carga sobre el metal muy negativas.

2.5 – BIBLIOGRAFÍA.

- 1.– D.C. Grahame, *Chem. Rev.* 41 (1947) 441.
- 2.– D.H. Moliner, *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 1, Ed. A.J. Bard, Dekker, N.Y., 1966.
- 3.– R. Parsons, *Comprehensive of Electrochemistry*, Vol 1, Eds. J.O'M. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager, Plenum Press, N.Y., 1980.
- 4.– G. Gouy, *J. Phys. (Paris)*, 9 (1910) 457.
- 5.– G. Gouy, *Ann. Phys.*, 7 (1917) 129.
- 6.– D.L. Chapman, *Phil. Mag.*, 25 (1913) 475.
- 7.– D.C. Grahame y R. Parsons, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1291.
- 8.– A.N. Frumkin, R.V. Ivanova y B.B. Damaskin, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 157 (1964) 1202.
- 9.– R. Parsons y F.G.R. Zobel, *J. Electronal. Chem.*, 9 (1965) 333.
- 10.– R. Andreu y M. Molero, *J. Electronal. Chem.*, 322 (1992) 133.
- 11.– J.A. Harrison, J.E.B. Randles y D.J. Schiffrin, *J. Electronal. Chem.*, 25 (1970) 197.
- 12.– B.S. Segel'man, V.F. Ivanov y B.B. Damaskin, *Elektrokhimiya*, 12 (1976) 451.
- 13.– M. Pérez, M. Barrera, R. Andreu y M. Molero, *J. Electronal. Chem.*, 361 (1993) 239.
- 14.– K.M. Joshi y R. Parsons, *Electrochim. Acta*, 4 (1961) 129.
- 15.– J.P. Valteau y G.M. Torrie, *J. Chem. Phys.*, 76 (1982) 4623.
- 16.– R. Andreu, M. Molero, J.J. Calvente y J. Carbajo, *J. Electronal. Chem.*, 358 (1993) 49.
- 17.– B.B. Damaskin, A.V. Safonov y N.V. Fedorovich, *J. Electronal. Chem.*, 349 (1993) 1.
- 18.– C.W. Outhwaite and L.B. Bhuiyan, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 2*, 79 (1983) 707.
- 19.– C.W. Outhwaite and L.B. Bhuiyan, *J. Chem. Phys.*, 84 (1986) 3461.
- 20.– R. Andreu, M. Molero, J.J. Calvente, C.W. Outhwaite and L.B. Bhuiyan, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 2125.
- 21.– D.C. Grahame, E.M. Coffin, J.I. Cummings y M.A. Poth, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 1207.

- 22.- E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner y J. Penciner, *Interfacial Electrochemistry*, Addison-Wesley, 1975.
- 23.- O. Söhnel y P. Novotny, *Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances*; Physical Sciences Data 22, Elsevier, Amsterdam, 1985.
- 24.- W.J. Hammer y Y-C. Wu, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1 (1972) 1047.
- 25.- R.A. Robinson y R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 2nd Edition, 5th Revised Impression, Butterworths, London, 1970.
- 26.- E. Kálmán, G. Horn y K. Schwabe, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 244 (1970) 106.
- 27.- M. Molero, D. González-Arjona, J.J. Calvente y G. López-Pérez, *J. Electroanal. Chem.*, 460 (1999) 100.
- 30.- D.J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, 23 (1969) 168.
- 31.- A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, 1990.
- 32.- C.A. Smolders y E.M. Duyvis, *Rev. Trav. Chim.*, 23 (1961) 636.
- 33.- A. Daggetti y S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 162 (1984) 327.
- 34.- D.C. Grahame, R.P. Larsen y M.A. Poth, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 2978.
- 35.- R. Andreu, Tesis Doctoral, 1984, Sevilla.
- 36.- W.R. Fawcett y J.E. Kent, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 46.
- 37.- B.B. Damaskin, A.N. Frumkin, V.F. Ivanova, N.I. Meleknova y V.F. Khonina, *Elektrokhimiya*, 4 (1968) 1336.
- 38.- D.M. Mohilner, *Electroanalytical Chemistry*, Ed. A.J. Bard, Vol. 1, Marcel Dekker, N.Y., 1966.
- 39.- S. Levine y W.R. Fawcett, *J. Electroanal. Chem.*, 99 (1979) 265.
- 40.- E.R. Nightingale, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1382.

APÉNDICE 1

OBTENCIÓN DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD PARA $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$

EN MEDIO ACUOSO

A1.1 -INTRODUCCIÓN.

Aunque existe una gran cantidad de referencias bibliográficas y publicaciones dedicadas a los coeficientes de actividad [1-3], hay relativamente pocos datos accesibles para electrolitos asimétricos. Así, para especies como $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ sólo existe un conjunto de datos presentado por Kálmán y col. [4] en el rango de concentraciones desde 0.3 mol kg^{-1} hasta saturación. A partir de este conjunto de datos, representado en la Figura A1.1, es difícil extrapolar valores de coeficientes de actividad para disoluciones cuya concentración sea menor de 0.3 mol kg^{-1} .

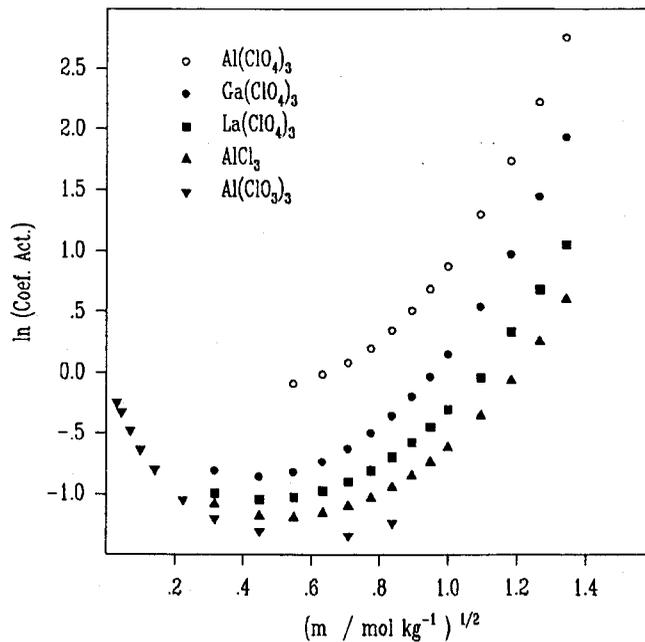


Figura A1.1 – Coeficientes de actividad para algunos electrólitos 1-3.

En la Figura A1.1 también se han representado, con objeto de poder hacer comparaciones, otros datos publicados de coeficientes de actividad de otros electrólitos con estequiometría 1-3 como son $\text{La(ClO}_4)_3$, $\text{Ga(ClO}_4)_3$ [1], AlCl_3 [5] y $\text{Al(ClO}_3)_3$ [6]. Como puede observarse, los datos correspondiente al $\text{Al(ClO}_4)_3$ parecen estar significativamente desplazados comparados con los demás, teniendo en cuenta que las otras sales de cationes trivalentes tienen un tamaño similar.

La obtención de los valores de los excesos catiónicos superficiales del $\text{Al(ClO}_4)_3$, tratados en el capítulo 2, está relacionada directamente con los coeficientes de actividad de esta sal en las disoluciones bajo estudio, por lo que parece necesario revisar estos datos bibliográficos. Del mismo modo, es necesario obtener valores de los coeficientes de actividad de esta especie en disolución para concentraciones menores de 0.3 mol kg^{-1} .

Como base para la obtención de estos coeficientes de actividad a concentraciones

diluidas, se ha partido de los coeficientes osmóticos publicados por E. Kálmán [7], calculados de los datos de actividad del agua en disoluciones de $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$.

A1.2- TEORÍA.

Uno de los métodos mas habituales para obtener los coeficientes de actividad de solutos en disolución parte de las medidas experimentales de presiones de vapor de la disolución. Así, pueden obtenerse las actividades del disolvente en la disolución (a_w) que pueden expresarse de un modo mas apropiado para su manipulación en función del coeficiente osmótico (ϕ). Para el caso de disoluciones acuosas de un solo electrolito:

$$\phi = - \frac{55.509 \ln a_w}{m \sum_i \nu_i} \quad (\text{A1.1})$$

donde ν_i es el número de partículas i en las cuales la sal de molalidad m se disocia. Los coeficientes de actividad de un soluto pueden calcularse integrando la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{A1.2})$$

Esta integración requiere el conocimiento de previo tanto de un coeficiente osmótico (ϕ^{Ref}) y de actividad ($\gamma_{\pm}^{\text{Ref}}$) a una concentración (m^{Ref}) en una disolución de referencia.

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln \gamma_{\pm}^{\text{Ref}} - \phi^{\text{Ref}} + \phi + \int_{m^{\text{Ref}}}^m \frac{\phi - 1}{m'} dm' \quad (\text{A1.3})$$

donde m' es la variable de integración molalidad.

Una posible fuente de error en la estimación de los coeficientes de actividad calculados a partir de los coeficientes osmóticos está en la evaluación de la constante de integración A , definida como:

$$A(Ref) = (\ln \gamma_{\pm}^{Ref} - \phi^{Ref}) \quad (A1.4)$$

Si definimos γ_{\pm}^* como:

$$\ln \gamma_{\pm}^* = \phi + \int_{m^{Ref}}^m \frac{\phi - 1}{m'} dm' \quad (A1.5)$$

Esta cantidad puede ser determinada sin ninguna ambigüedad a partir de los coeficientes osmóticos experimentales.

A partir de la ecuaciones (A1.3)–(A1.5), se tiene:

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln \gamma_{\pm}^* + A(Ref) \quad (A1.6)$$

Generalmente se suelen emplear dos métodos para obtener coeficientes de actividad a partir de coeficientes osmóticos cuando se emplea la ecuación (A1.3): el primero de ellos consiste en utilizar una disolución de referencia y estimar γ_{\pm}^{Ref} mediante un método independiente, de modo que la ecuación (A1.3) nos permite el calculo de la constante A. El segundo de ellos consiste en extrapolar los coeficientes osmóticos desde la concentración más diluida (m^{min}) del conjunto de datos experimentales hasta dilución infinita.

Así pues, si se toma como valor de referencia $m=0$ (dilución infinita), entonces la ecuación (A1.3) puede escribirse del siguiente modo:

$$\ln \gamma_{\pm} = -1 + \phi + \int_0^m \frac{\phi - 1}{m'} dm' \quad (A1.7)$$

Podemos dividir esta integral en dos términos: uno desde $m=0$ hasta m^{Ref} y otro desde m^{Ref} hasta m :

$$\ln \gamma_{\pm} = -1 + \phi + \int_0^{m^{Ref}} \frac{\phi - 1}{m'} dm' + \int_{m^{Ref}}^m \frac{\phi - 1}{m'} dm' \quad (A1.8)$$

La primera integral de esta ecuación tiende a $-\infty$ cuando $m' \rightarrow 0$ por lo que su evaluación es inviable a efectos de cálculo. Este problema puede evitarse realizando un

cambio de variable de integración, empleando $m'^{1/2}$ en lugar de m' , lo cual conduce a:

$$A(Ref) = \ln \gamma_{\pm}^{m^{ref}} - \phi^{m^{ref}} = -1 + 2 \int_0^{m^{ref}} \frac{\phi - 1}{m'^{1/2}} dm'^{1/2} \quad (A1.9)$$

De este modo, la constante A puede obtenerse empleando los coeficientes osmóticos y de actividad de una disolución de referencia con la ecuación (A1.4) o calculando el valor de la integral entre $m=0$ y m^{ref} en la ecuación (A1.9). A efectos prácticos, suele tomarse m^{ref} igual a m^{min} .

Por otra parte, la teoría de Debye-Hückel (DH) permite obtener el comportamiento límite para disoluciones diluidas y puede emplearse para calcular el término integral a dilución infinita. Dicho término viene dado por la siguiente expresión:

$$\lim_{m \rightarrow 0} \frac{\phi^{DH} - 1}{m^{1/2}} = -\frac{\rho_o^{1/2}}{24\pi} \left(\frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \right)^{3/2} \frac{\left(\sum_i \nu_i z_i^2 \right)^{3/2}}{\left(\sum_i \nu_i \right)} \quad (A1.10)$$

donde ρ_o es la densidad del disolvente puro, e es la carga del electrón, ϵ es la permitividad dieléctrica del disolvente, ν_i y z_i son el coeficiente estequiométrico y la valencia del ion i , respectivamente.

Aplicando la ecuación (A1.10) a disoluciones acuosas a 25°C, se pueden calcular los siguientes valores límites para las distintas estequiometrías de electrólitos: -0.391 (1-1), -1.354 (1-2 ó 2-1) y -2.873 (1-3 ó 3-1).

Como puede observarse en la Figura A1.2, los electrólitos 1-1 alcanzan suavemente su valor límite. Por este motivo, la función $(\phi-1)m^{-1/2}$ puede ajustarse con una función polinómica de bajo grado (lineal o parabólica) entre m^{ref} y el valor límite dado por la teoría de DH, de modo que puede proporcionar un valor aceptable de la constante A. Sin embargo, esta función varía rápidamente cuando $m \rightarrow 0$, para electrólitos asimétricos 1-2 ó 1-3 (Figura A1.2).

Un ajuste parabólico de la función integral en la ecuación (A1.9) podría dar un valor razonable de la constante A para electrólitos 1-2, siempre que los datos experimentales mas diluidos sean menores que 0.01 mol kg⁻¹. En el caso de electrólitos fuertemente asimétricos

(1-3) la situación es mucho peor debido a la gran pendiente de la función integral entre $m=0$ y m^{ref} .

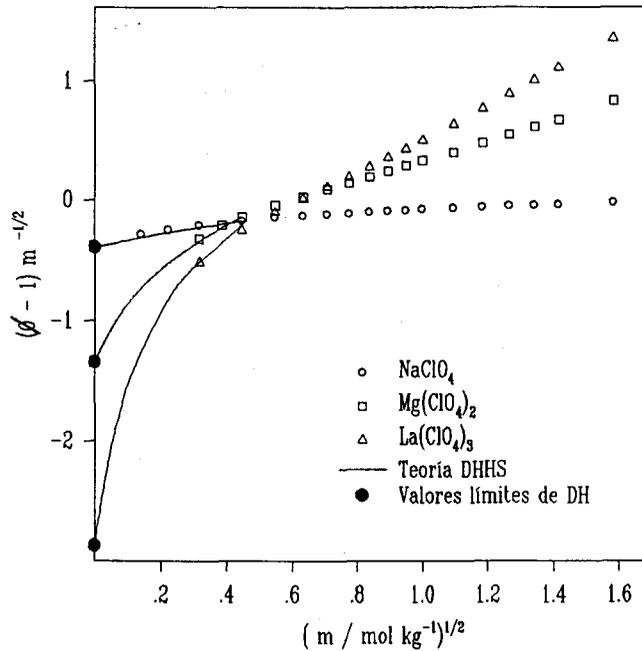


Figura A1.2 - Término integral de la ecuación A1.9 para algunas sales de perclorato. Símbolos: datos experimentales. Líneas: teoría DH más esferas duras.

Por todo lo comentado anteriormente, es conveniente evitar el uso de funciones polinómicas para extrapolar los coeficientes osmóticos a dilución infinita, ya que éstas no garantizan un comportamiento correcto de la función en el rango de ajuste. Es mucho más adecuado el uso de alguna teoría bien establecida y que contenga en su formulación las leyes físicas que proporcionan el comportamiento de la función en el rango de concentraciones a ajustar, o al menos lo haga en la zona más diluida.

El procedimiento más comúnmente empleado de extrapolación ha sido el método de Pitzer [8-10] que proporciona unos buenos resultados usando los valores límites de la teoría DH incluyendo una corrección adicional de tipo virial.

Otra posibilidad desarrollada en este trabajo es emplear teorías bien establecidas en estos momentos como DHHS (Debye-Hückel más esferas duras) [11], MSA (Mean Spherical

Approach) [12–14] y SMPB (symmetrical modified Poisson Boltzmann) [15–17] para llevar a cabo la mencionada extrapolación.

Todas estas teorías están basadas en el modelo primitivo de electrolitos, donde los iones son considerados como esferas duras cargadas inmersas en un dieléctrico continuo que representa al disolvente. Como ventaja adicional podemos decir que requieren una cantidad mínima de parámetros a ajustar [18]. De hecho, sólo se requieren los radios aniónicos y catiónicos de las especies presentes en la disolución. Generalmente, a los aniones se les atribuye sus radios cristalinos, suponiendo de este modo que los efectos de solvatación son prácticamente despreciables y los radios solvatados catiónicos se dejan como parámetros a ajustar. Este procedimiento supone un procedimiento más sencillo que las relaciones de Pitzer, que requieren un mayor número de parámetros y, además, éstos no tienen un significado físico directo.

A1.3 – PROCEDIMIENTO Y RESULTADOS.

Para recalcular los coeficientes de actividad de $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ se han empleado los datos de actividad del agua de $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ publicados por E. Kálmán [7]. A partir de éstos se han calculado los coeficientes osmóticos usando la ecuación (A1.1). Los valores de $\ln \gamma_{\pm}^*$ se han estimado usando la ecuación (A1.5), empleando como disolución de referencia $m^{\text{ref}} = 0.5 \text{ mol kg}^{-1}$.

Los coeficientes osmóticos experimentales en las proximidades de m^{min} se han ajustado con un conjunto de coeficientes osmóticos generados teóricamente usando el radio catiónico del aluminio como parámetro ajustable y manteniendo constante el radio cristalino del perclorato a un valor de 1.60 \AA . Este radio se ha obtenido de un estudio previo de los coeficientes osmóticos de NaCl y NaClO_4 , usando los radios de Nightingale [19]. El procedimiento seguido para realizar esta asignación al radio del perclorato ha sido el siguiente: primero se ajustan los coeficientes de actividad del NaCl empleando como radio del anión cloruro 1.8 \AA y dejando como parámetro ajustable el del catión Na^+ . Una vez realizado el ajuste se obtiene el radio del Na^+ , y suponiendo que este valor ha de ser

independiente de la sal en la que se encuentre, se deja como parámetro ajustable el radio del anión ClO_4^- .

En el proceso de ajuste se han empleado las tres teorías mencionadas anteriormente: DHHS, MSA y SMPB. En ellas, se ha llevado a cabo la conversión de escalas McMillan-Mayer (molaridad) y Lewis-Randall (molalidad), como se suele realizar en este tipo de análisis [20], lo cual permite comparar directamente los datos generados teóricamente con los valores experimentales.

En la Figura A1.3 se muestran representaciones de los coeficientes osmóticos obtenidos con las distintas teorías (líneas), usando los radios hidratados que se muestran en la Tabla A.1, y los obtenidos a partir de los datos experimentales (círculos) [7].

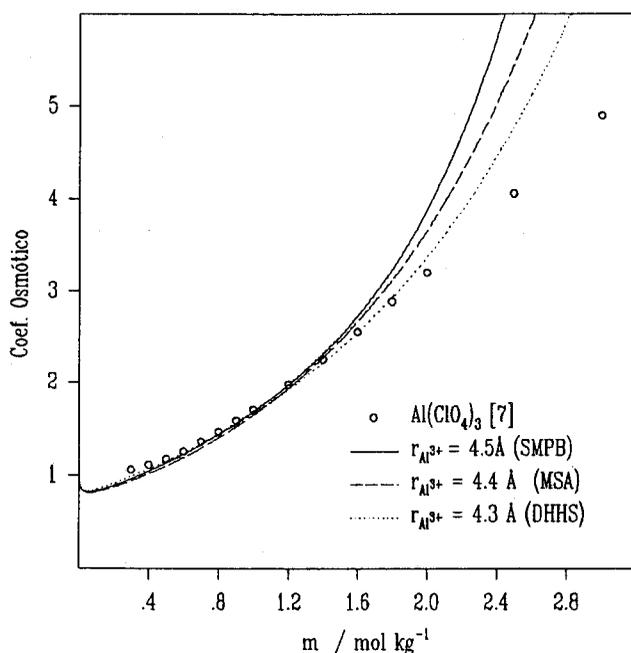


Figura A1.3 – Coeficientes osmóticos teóricos y experimentales para $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$.

Como puede observarse, las tres teorías ofrecen resultados que coinciden en un amplio rango de molalidades con los datos experimentales, hasta concentraciones $\sim 1.5 \text{ mol kg}^{-1}$. Es

importante mencionar que la teoría DHHS es la que ofrece un mejor ajuste hasta más altas concentraciones (2.0 mol kg^{-1}).

En la Tabla A.1, se muestran los resultados del procedimiento de ajuste empleando las tres teorías. En todos los casos, el radio hidratado del catión Al^{3+} se encuentra dentro del rango $4.4 \pm 0.1 \text{ \AA}$. La teoría SMPB y la MSA ofrecen valores muy semejantes de la constante A, mientras que el valor obtenido con la MSA difiere ligeramente. Esta dispersión en los valores de la constante A se propaga, evidentemente, a los coeficientes de actividad calculados produciendo una variabilidad en la tercera cifra decimal del logaritmo neperiano de éstos. De esta forma podemos comprobar como el uso de datos generados teóricamente con un solo parámetro ofrece coeficientes de actividad para electrolitos asimétricos bastante satisfactorios.

| Teoría | SMPB | MSA | DHHS |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|
| radio $\text{Al}^{3+} / \text{\AA}$ | 4.5 | 4.4 | 4.3 |
| $\ln \gamma^{\text{LR}} (*)$ | -0.721 | -0.849 | -0.723 |
| $\phi^{\text{LR}} (*)$ | 1.145 | 1.107 | 1.161 |
| Constante A | -1.866 | -1.955 | -1.884 |



Tabla A.1 – Resultados obtenidos para el cálculo de la constante A empleando las teorías SMPB, MSA y DHHS. (*) $m^{\text{Ref}} = 0.5 \text{ mol kg}^{-1}$.

A partir de los valores obtenidos de $\ln \gamma_{\pm}^*$ para el $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ siguiendo el esquema mencionado anteriormente y los coeficientes de actividad dados por E.Kálmán y col. [4], se obtiene un valor de la constante A, empleando la ecuación (A1.6), aproximadamente igual a -1.10.

La Tabla A.2, muestra los valores de $\ln \gamma_{\pm}$ calculados por E.Kálmán y col. [4] y los obtenidos según el procedimiento descrito.

| m / mol kg ⁻¹ | ln γ_{\pm} ^(a) | ln γ_{\pm} ^(b) |
|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 0.3 | -0.098 | -0.882 |
| 0.4 | -0.022 | -0.807 |
| 0.5 | 0.073 | -0.711 |
| 0.6 | 0.192 | -0.592 |
| 0.7 | 0.342 | -0.442 |
| 0.8 | 0.506 | -0.278 |
| 0.9 | 0.683 | -0.102 |
| 1.0 | 0.869 | 0.084 |
| 1.2 | 1.291 | 0.506 |
| 1.4 | 1.732 | 0.947 |
| 1.6 | 2.217 | 1.432 |
| 1.8 | 2.748 | 1.964 |
| 2.0 | 3.285 | 2.500 |
| 2.5 | 4.719 | 3.934 |
| 3.0 | 6.186 | 5.402 |

Tabla A.2.- Comparación de los coeficientes de actividad del Al(ClO₄)₃.

a) Tabla 1 de la ref. [4]

b) Usando la teoría DHHS para estimar la constante A.

Como puede comprobarse existe un desplazamiento constante entre ambos conjuntos de datos correspondiente a $\Delta \ln \gamma_{\pm} = 0.7845 \pm 0.0003$. El valor seleccionado en este trabajo para la constante A es de -1.90.

Los nuevos valores de $\ln \gamma_{\pm}$ (columna 3 de la Tabla A.2) estimados concuerdan perfectamente con los publicados para otros electrólitos 1-3 en la zona diluida. Esta acuerdo es especialmente buena para el caso del $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$, como cabría esperar debido a la similitud de los tamaños de ambos cationes, y con $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$.

Para verificar el procedimiento de calculo, éste se ha empleado con otras sales tales como NaClO_4 [21], $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ [22] y $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ [23]. En todos los casos, las diferencias obtenidas entre los datos publicados y los obtenidos con este procedimiento en los coeficientes de actividad no fueron superiores al 2%.

Así pues, este procedimiento se muestra muy adecuado para la obtención de coeficientes de actividad independientemente de la estequiometría de los electrólitos. El único inconveniente del procedimiento proviene de la pequeña variabilidad de la constante A que es inherente al método, debido a la utilización de las distintas teorías, aunque los resultados son perfectamente válidos, dentro del rango de errores admisibles.

En la Tabla A.3, se recogen los logaritmos de los coeficientes de actividad para el $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ en la zona de concentraciones diluidas estimados con la teoría DHHS, empleando para ello los parámetros de la Tabla A.1.

A lo largo de nuestro análisis, y debido al modelo empleado para representar una disolución de electrólitos, se ha considerado que las sales se disocian completamente. En algunas ocasiones pueden aparecer ciertas desviaciones de este comportamiento, generalmente por formación de pares iónicos (en disoluciones concentradas) o iones complejos (en disoluciones diluidas). De todas formas, la influencia de estos factores es prácticamente despreciable dentro del rango de concentraciones objeto de nuestro estudio, por lo que los resultados obtenidos serán un buen reflejo del comportamiento de este tipo de disoluciones.

| m / mol kg ⁻¹ | - ln γ _± |
|-----------------------------|---------------------|
| 0.001 | 0.236 |
| 0.002 | 0.315 |
| 0.005 | 0.450 |
| 0.007 | 0.508 |
| 0.010 | 0.572 |
| 0.020 | 0.705 |
| 0.050 | 0.874 |
| 0.070 | 0.925 |
| 0.100 | 0.967 |
| 0.200 | 0.983 |

Tabla A.3 – Coeficientes de actividad calculados en este trabajo en la zona diluida.

A1.4 - BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- R.A. Robinson y R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 5th revised ed., Butterworths, London, 1970.
- 2.- K.S. Pitzer, *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2^a ed., CRC Press INC., Florida, 1991.
- 3.- V.M.M. Lobo, *Handbook of Electrolyte Solutions*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- 4.- E. Kálmán, G. Horn y K. Schwabe, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 244 (1970) 106.
- 5.- R.A. Robinson y R.H. Stokes, *Trans. Faraday Soc.*, 45 (1949) 612.
- 6.- R. Parsons, *Handbook of Electrochemical Constants*, Table 19, Pag. 20-21, Butterworth, London, 1959.
- 7.- E. Kálmán, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 245 (1970) 431.
- 8.- K.S. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 268.
- 9.- K.S. Pitzer y G. Mayorga, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 2300.
- 10.- Z. Libus, E. Zak y T. Sadowska, *J. Chem. Thermody.*, 16 (1984) 257.
- 11.- B.A. Pailthorpe, J. Mitchell y B.W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 80 (1984) 115.
- 12.- L. Blum y J.S. Hoye, *J. Phys. Chem.*, 81 (1977) 1311.
- 13.- W. Ebeling y K. Scherwinski, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 264 (1983) 1.
- 14.- J-P. Simonin, L. Blum y P.Turq, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 7704.
- 15.- C.W. Outhwaite, *Statistical Mechanics*, Vol 2, Specialist Periodical Reports, ed. K.Singer, The Chemical Society, London, 1975.
- 16.- M. Molero, C.W. Outhwaite y L.B. Bhuiyan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 3227.
- 17.- M. Molero, C.W. Outhwaite y L.B. Bhuiyan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88 (1992) 1541.
- 18.- K-Y. Chan, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 8472.
- 19.- E.R. Nightingale, Jr., *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1382.
- 20.- J-P. Simonin, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 4313.

- 21.- W.J. Hamer y Y.C. Wu, J. Phys. Chem., 1 (1972) 1047.
- 22.- R.H. Stokes y B.J. Levien, J. Am. Chem. Soc., 68 (1946) 333.
- 23.- Z. Libus, T. Sadowska y J. Trzaskowski, J. Chem. Thermodyn., 11 (1979) 1151.

APÉNDICE 2

DESARROLLO MATEMÁTICO DE LA TEORÍA UDCA

Este apéndice incluye un resumen del desarrollo matemático de la teoría UDCA, empleada en el Capítulo 2 de esta memoria, y constituye un resumen del artículo donde se realiza una generalización de esta teoría, publicado por miembros de nuestro grupo de investigación, *J. Electroanal. Chem.*, 358 (1993) 49.

A2.1 - LA TEORÍA UDCA.

En la Figura A2.1 se muestra un esquema de la estructura de la interfase empleada en el modelo a resolver por la teoría UDCA.

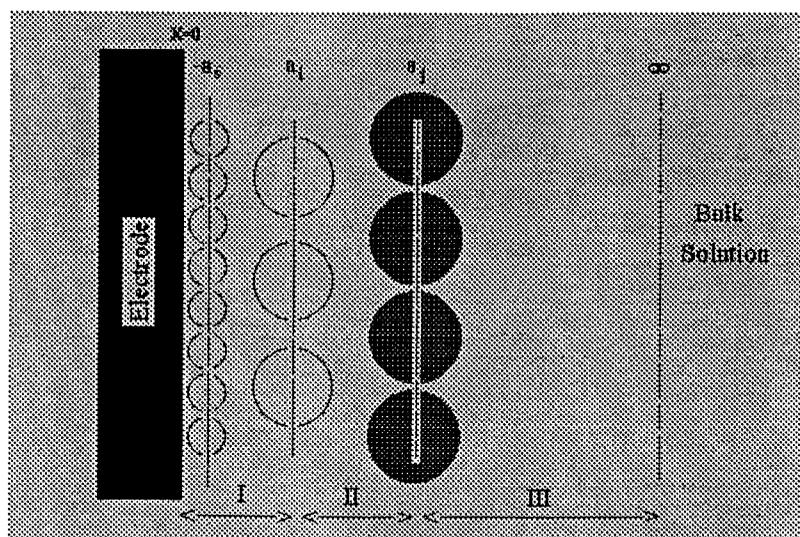


Figura A2.1 - Diagrama esquemático de la interfase en la teoría UDCA.

A continuación vamos a describir las características del modelo y las ecuaciones que permiten su resolución.

Como punto de partida vamos a considerar un electrodo idealmente polarizable en contacto con una disolución de electrólitos. El electrodo se modeliza como una pared rígida y la disolución según el modelo primitivo. El disolvente esta caracterizado por su constante dieléctrica y su distancia de máxima aproximación al electrodo es a_s . Los iones p , donde p se extiende a cualquier especie iónica, se definen a través de su carga (z_p) y su distancia de máxima aproximación al electrodo (a_p). Hay que hacer notar aquí que a_p no es exactamente igual al radio (r_p) del ion, aunque puede tener un valor similar.

Mientras que a_p contiene información de las interacciones directas entre el ion y el electrodo, r_p lo hace de las interacciones directas entre iones. Así pues, un valor de a_p menor que r_p puede explicar una desolvatación parcial del ion en contacto con el electrodo.

La concentración local $c_p(x)$ de un ion p a una distancia x del electrodo se supone que obedece la ley de Boltzmann, de modo que:

$$c_p(x) = c_p^o e^{-\beta z_p e_0 \phi(x)} \quad (\text{A2.1})$$

donde c_p^o es la concentración del ion en la disolución, z_p es su carga, e_0 es la carga del electrón, $\beta=(kT)^{-1}$ y $\phi(x)$ es el potencial electrostático medio a la distancia x del electrodo.

El potencial medio se obtiene resolviendo la ecuación de Poisson-Boltzmann:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{4\pi e_0}{\epsilon} \sum_p z_p c_p^o e^{-z_p \beta e_0 \phi(x)} \quad (\text{A2.2})$$

con las restricciones adicionales impuestas por las regiones accesibles para cada ion. La integración de la ecuación (A2.2) se realiza para cada una de las tres regiones mostradas en la Figura A2.1, que están caracterizadas por las especies iónicas que pueden penetrar en cada una de ellas y por su constante dieléctrica ϵ .

Región (I) $0 \leq x \leq a_1$. En esta zona no hay presencia de iones, por lo que la ecuación (A2.2) se reduce considerablemente:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = 0 \quad (\text{A2.3})$$

que al integrarla, se obtiene:

$$\phi(x) = \phi(a_i) + \frac{d\phi}{dx}(x - a_i) \quad (\text{A2.4})$$

El campo eléctrico es constante en esta región y está directamente relacionado con la densidad de carga (q^M) sobre el metal:

$$\frac{d\phi}{dx} = -\frac{4\pi}{\epsilon_I} q^M \quad (\text{A2.5})$$

$\phi(a_i)$ y $(d\phi/dx)_{x=a_i}$ se obtienen resolviendo la ecuación (A2.2) en las regiones exteriores asumiendo la continuidad del potencial y el desplazamiento eléctrico en a_i :

$$\begin{aligned} \phi(a_i^-) &= \phi(a_i^+) = \phi(a_i) \\ \epsilon_I \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=a_i^-} &= \epsilon_{II} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=a_i^+} \end{aligned} \quad (\text{A2.6})$$

Región (II) $a_i \leq x \leq a_j$. En esta zona solo pueden penetrar iones del tipo i y la ecuación (A2.2) tiene la siguiente forma:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{4\pi e_0}{\epsilon_{II}} z_i c_i^0 e^{-z_i \beta e_0 \phi(x)} \quad (\text{A2.7})$$

La integración de esta ecuación tiene como solución:

$$\left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 - \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2_{x=a_j^-} = \left(\frac{8\pi c_i^0}{\epsilon_{II} \beta} \right) [e^{-z_i \beta e_0 \phi} - e^{-z_i \beta e_0 \phi(a_j)}] \quad (\text{A2.8})$$

Cuando se integra nuevamente esta expresión, se obtiene una solución general para el perfil de potenciales en esta región de la forma:

$$\phi(x) = \frac{-1}{z_i \beta e_0} \ln \left[\frac{\epsilon_{II} \beta}{8\pi c_i^0} (A_1^2 - A_2) \right] \quad (\text{A2.9})$$

donde:

$$A_1 = \left(\frac{d\phi}{dx} \right) = A_2^{1/2} \left[\tanh \left(\tanh^{-1} \left[\frac{A_2^{1/2}}{\left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=a_j^-}} \right] - \frac{z_i \beta e_0}{2} A_2^{1/2} (a_j - x) \right) \right]^{-1} \quad (\text{A2.10})$$

y

$$A_2 = \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=a_j^-}^2 - \left(\frac{8\pi c_i^0}{\epsilon_{II} \beta} \right) e^{-z_i \beta e_0 \phi(a_j)} \quad (\text{A2.11})$$

La ecuación (A2.5) se puede aplicar cuando $A_2 < 0$, en cuyo caso es conveniente escribirla, por motivos computacionales, usando la relación $\tanh^{-1}(iu) = i \arctan(u)$ y $\tanh(iu) = i \tan(u)$, siendo $i = (-1)^{1/2}$.

En los límites de las regiones (II) y (III), el equivalente de las ecuaciones de continuidad (A2.6) son:

$$\begin{aligned} \phi(a_j^-) &= \phi(a_j^+) = \phi(a_j) \\ \epsilon_{II} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=a_j^-} &= \epsilon_{III} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=a_j^+} \end{aligned} \quad (\text{A2.12})$$

Región (III) $a_j \leq x \leq \infty$. En esta zona la ecuación de Poisson-Boltzmann se integra con las condiciones de contorno:

$$\phi(\infty) = 0 = \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=\infty} \quad (\text{A2.13})$$

para dar:

$$\left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 = \left(\frac{8\pi}{\beta \epsilon_{III}} \right) \left[\sum_p c_p^0 (e^{-z_p \beta e_0 \phi} - 1) \right] \quad (\text{A2.14})$$

Cuando se integra la expresión anterior se obtiene:

$$\int_{\phi(a_j)}^{\phi(x)} \left(\sum_p c_p^0 [e^{-z_p \beta \epsilon_0 \phi} - 1] \right)^{-\frac{1}{2}} dx = \pm \left(\frac{8\pi}{\epsilon_{III} \beta} \right)^{\frac{1}{2}} (x - a_j) \quad (A2.15)$$

Esta integral se resuelve numéricamente y se obtiene $\phi(x)$ mediante un proceso iterativo.

La distribución iónica a cualquier distancia x del electrodo se estima a partir de la ecuación (A2.1). A continuación vamos a describir los pasos que se dan a nivel computacional para realizar un cálculo del perfil de potencial. Primero se selecciona un valor arbitrario de $\phi(x)$ y se obtiene el potencial en la región (III) resolviendo la ecuación (A2.15). A continuación se calcula el valor de $(d\phi/dx)_{x=a_j}$, empleando la ecuación (A2.14) para $x=a_j$ y

$(d\phi/dx)_{x=a_j}$ a partir de la ecuación (A2.12). Después se realiza el mismo cálculo para la región (II), en particular para $x=a_j$, mediante las ecuaciones (A2.9)–(A2.11). Entonces, y a partir de las ecuaciones (A2.6) y (A2.4), se completa el cálculo del perfil del potencial en la región (I). Por último, la densidad de carga sobre el electrodo se obtiene a partir de la ecuación (A2.5). Si los resultados se quieren obtener para un valor determinado de q^M es necesario emplear un método iterativo.

Para calcular los excesos superficiales relativos al disolvente ($\Gamma_{M^{**}}^W$) se integra la función $c_{M^{**}}(x) - c_{M^{**}}^0$ desde el plano de máxima aproximación del disolvente hasta el seno de la disolución:

$$\Gamma_{M^{**}}^{UDCA} = \int_{x=a_j}^{x=\infty} [c_{M^{**}}(x) - c_{M^{**}}^0]^{UDCA} dx \quad (A2.16)$$

Así pues, pueden calcularse los excesos superficiales relativos al agua mediante la UDCA para un valor de q^M dependiendo del espesor de la capa ($a_j - a_1$). Podemos esperar, pues, que este espesor sea diferente para cada catión en presencia de aniones de distinto tamaño.

CAPÍTULO 3

**INFLUENCIA DE LA NATURALEZA Y CONCENTRACIÓN DEL
ELECTRÓLITO SOPORTE EN LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN
ISOTÉRMICA DEL ION $ZN(II)$**

3.1 INTRODUCCIÓN.

Como hemos visto en el capítulo anterior, la doble capa eléctrica está determinada estructuralmente por los iones que se encuentran presentes en disolución. Así pues, cuando se estudia la cinética de un proceso electroquímico es fundamental tener en cuenta el efecto que la doble capa tiene sobre ésta. Este efecto es ampliamente conocido hoy en día y fue descrito, en sus orígenes, por Alexander Frumkin [1] en 1933, basándose en propiedades termodinámicas superficiales como los excesos superficiales iónicos y el exceso de carga sobre el metal.

En la bibliografía se pueden encontrar muchas referencias sobre este efecto y su importancia a la hora de determinar constantes de velocidad electroquímicas corregidas de la contribución de la doble capa. Para ello, es necesario emplear un modelo de doble capa, como el descrito en el capítulo anterior, que nos permita analizar las contribuciones de los iones de la disolución sobre el proceso de descarga en el electrodo. La teoría de Gouy-Chapman ha

venido empleándose tradicionalmente como una herramienta válida para analizar los efectos de la doble capa sobre las reacciones electródicas, aun siendo bien conocidas sus limitaciones. A pesar de ello, hoy en día sigue muy siendo útil y es extensamente utilizada en este campo para los propósitos antes mencionados.

De la multitud de procesos electródicos existentes hemos seleccionado la reducción electroquímica del ion Zn^{2+} , por ser una reacción ampliamente estudiada en muy distintas condiciones por una gran cantidad de autores. Así pues, se han realizado estudios tanto en medio acuoso (en presencia de KNO_3 [2], $MgSO_4$ [3], HCl [4], KOH [5], I^- [6]) como en disolventes orgánicos (DMF [7], $DMSO$ [8]) y mezclas de ambos (dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidinona- H_2O [9]), así como en presencia de compuestos orgánicos (tiourea [10], 3,4-diaminotolueno [11]) con propiedades catalíticas, empleando mercurio como electrodo de trabajo.

También se ha estudiado otro tipo de electrodos como por ejemplo amalgamas de Tl e In [12] y microelectrodos de Ga [13] o de amalgama de Zn [14].

En este capítulo, vamos a centrarnos en el estudio de la reacción de reducción del ion Zn^{2+} en medio acuoso, cuyo mecanismo parece estar bien establecido, y particularmente en la influencia que tienen sobre ella distintos cationes de diferente tamaño y carga.

La reducción del Zn^{2+} en medio acuoso responde a un mecanismo multietapa de dos transferencias monoelectrónicas consecutivas junto con etapas intermedias de deshidratación, que permite explicar la variación no lineal de las constantes de velocidad con el potencial aplicado sobre el electrodo, como se describe por R. Andreu y col. [15]

Estas etapas de deshidratación son debidas a la fuerte interacción existente entre las moléculas de agua del disolvente y los cationes metálicos de transición, pues éstos retienen fuertemente su esfera de solvatación cuando se aproximan al electrodo.

En el presente trabajo se han empleado como electrólitos soportes las siguientes sales inorgánicas: $LiClO_4$, $Mg(ClO_4)_2$ y $Al(ClO_4)_3$ en un amplio intervalo de concentraciones. El anión perclorato se ha seleccionado ya que no está adsorbido específicamente a los potenciales en los cuales se produce la reducción del zinc, lo que nos permite estudiar directamente la influencia que estos cationes tienen en esta reacción. Los resultados de este trabajo se han comparado con los obtenidos para este mismo sistema en presencia de $NaClO_4$

por Andreu y col. [15]

Para obtener las constantes de velocidad en función del potencial aplicado se ha empleado la técnica de impedancia faradaica [16,17] ya que ésta nos permite una investigación detallada del mecanismo de la reacción y de los efectos de doble capa que influyen sobre ella.

3.2 EXPERIMENTAL.

Las medidas de impedancia en la celda electroquímica se han realizado con el dispositivo experimental descrito en el primer capítulo de esta memoria. Como electrodo de referencia se ha utilizado un electrodo de calomelanos saturado con NaCl (SSCE) y como electrodo auxiliar un pozo de mercurio. El electrodo de referencia se conectó a la celda mediante un puente salino que contenía la misma disolución que ésta.

Los reactivos empleados fueron de calidad para análisis. El $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ se preparó disolviendo ZnO en una pequeña cantidad de HClO_4 . Para evitar la hidrólisis del ion Zn^{2+} se añadió un exceso de ácido de modo que la disolución final tuviera un $\text{pH}=3$. Las concentraciones de Zn^{2+} elegidas (6 mM y 20 mM) fueron aquéllas que ofrecen una mejor precisión en las medidas experimentales en todo el rango de potenciales.

El oxígeno se eliminó haciendo circular nitrógeno a través de la celda, que

previamente había sido saturado con la disolución bajo estudio. Durante el proceso de medida, el flujo de nitrógeno se mantuvo sobre la superficie de la disolución para mantener una atmósfera inerte.

Tanto la celda como el electrodo de referencia se mantuvieron a una temperatura constante de $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ con un termostato Haake DG-8.

La impedancia de la celda y las medidas $i-E$ dc se midieron con un tiempo de vida de la gota de mercurio de 2s. En el caso en que fue necesario, los potenciales dc fueron corregidos, para tener en cuenta la caída óhmica de la celda, determinada a 10 kHz fuera de la región faradaica.

3.3 - RESULTADOS.

Las componentes en fase y cuadratura de la impedancia se midieron a doce frecuencias distintas en el rango de 100–2000 Hz. El análisis de las admitancias interfaciales se realizó en base al circuito equivalente de Randles (ecuaciones 1.43 y 1.44), que se describe en términos de cuatro parámetros independientes: la resistencia óhmica (R_{Ω}), la capacidad de la doble capa (C_d), la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) y el coeficiente de Warburg (σ).

En las condiciones de trabajo, el sistema se puede describir mediante el comportamiento típico del circuito de Randles por lo que se puede decir que ni la posible adsorción de los reactivos ni la contribución de alguna reacción homogénea lenta tienen influencia sobre él. Como ya se ha comentado, debido a la bien conocida irreversibilidad de la reducción del Zn^{2+} se cumple que $R_{ct} \gg \sigma \omega^{-1/2}$, por lo tanto, la resistencia de transferencia

de carga se obtiene con mayor precisión que el coeficiente de Warburg y es por esto que nuestros resultados se basan fundamentalmente en el análisis de los valores de R_{ct} en función del potencial dc.

Los parámetros experimentales R_{ct} y σ poseen información del proceso electroquímico en términos del modelo empleado para describir tanto la cinética de la transferencia de carga como del transporte de masa de las especies electroactivas. Para una reacción electródica $O + ne^- \rightleftharpoons R$, la densidad neta de corriente catódica (i) viene dada por:

$$i = -nF[k_f c_O - k_b c_R] \quad (3.1)$$

donde c_O y c_R son las concentraciones de las especies O y R en la superficie del electrodo mientras que k_f y k_b son las constantes de la reacción directa e inversa, respectivamente¹⁸.

En el equilibrio se cumple la ecuación de Nernst y por tanto:

$$\ln\left(\frac{k_b}{k_f}\right) = \ln\left(\frac{c_O}{c_R}\right)_{eq} = \frac{nF}{RT}(E_{eq} - E_f^\circ) \quad (3.2)$$

siendo E_f° el potencial estándar formal del par redox. En teoría, a cualquier potencial se le puede asignar un cociente de concentraciones O y R por lo que se puede escribir una relación general entre k_b y k_f de la forma:

$$\frac{k_b}{k_f} = e^{\frac{nF}{RT}(E - E_f^\circ)} = e^{\varphi} \quad (3.3)$$

La variación de k_f con el potencial está determinada por el coeficiente de transferencia, α como se deduce en la ecuación (1.53).

La expresión que se obtiene para R_{ct} por Sluyters y col. [19] está basada en la suposición de que el coeficiente de transferencia es constante y que k_f es de la forma $k_f = k_{sh} e^{-\alpha\varphi}$. En este trabajo se considera que α no tiene porque ser constante en todo el rango de potenciales, por lo que esta expresión se transforma en la ecuación (1.49).

Como ya se ha comentado en el Capítulo 1, se puede realizar una primera estimación de los valores de k_f a partir de p' una vez que se han calculado $E'_{1/2}$ y D_O a partir de las

curvas i - E dc, pero estos valores tienen poca precisión y por tanto los valores de k_f ofrecen una alta dispersión. Por ello, se emplean como base de cálculo los valores de R_{ct} que poseen una mayor precisión. El procedimiento de este cálculo se encuentra descrito en el primer capítulo de esta memoria. El uso de las ecuaciones del mecanismo con dos transferencias electrónicas sucesivas ha sido empleado recientemente por M. Pérez y col. [14] para analizar los datos cinéticos de la reacción de reducción del Zn^{2+} sobre un microelectrodo de amalgama de Zn.

Los valores de los coeficientes de difusión y potenciales de semionda reversibles se han obtenido a partir de las curvas i - E dc usando la ecuación de Koutecky para las corrientes límites de difusión en el caso de simetría esférica [20] y extrapolando la zona reversible de la onda a cero. El valor de $D_R = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ se ha tomado de la bibliografía [21]. Los resultados obtenidos para cada uno de estos parámetros en las distintas disoluciones se recogen en la Tabla 3.1

| | | | | | | |
|------------------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| | $c / \text{mol l}^{-1}$ | 0.20 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 3.00 |
| LiClO ₄ | $10^6 D_{Ox} / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ | 6.9 | 6.7 | 6.4 | 6.2 | 5.9 |
| | $- E'_{1/2} / \text{V}$ | 1.004 | 0.998 | 0.985 | 0.964 | 0.953 |
| | $c / \text{mol l}^{-1}$ | 0.10 | 0.25 | 0.50 | 1.00 | 1.50 |
| Mg(ClO ₄) ₂ | $10^6 D_{Ox} / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ | 7.3 | 6.8 | 6.2 | 6.0 | 5.3 |
| | $- E'_{1/2} / \text{V}$ | 1.001 | 1.000 | 0.985 | 0.970 | 0.945 |
| | $c / \text{mol l}^{-1}$ | 0.07 | 0.17 | 0.35 | 0.67 | 1.00 |
| Al(ClO ₄) ₃ | $10^6 D_{Ox} / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ | 6.8 | 6.4 | 5.7 | 5.4 | 4.8 |
| | $- E'_{1/2} / \text{V}$ | 0.998 | 0.997 | 0.982 | 0.968 | 0.951 |

Tabla 3.1 - Valores de D_{Ox} y $E'_{1/2}$ para el Zn(II) en las disoluciones estudiadas.

3.3.1 - Reducción del ion Zn^{2+} en medio perclorato.

Las constantes de velocidad se han obtenido a partir de los valores de R_{ct} en un rango de potenciales de unos 200 mV alrededor del potencial de semionda reversible. Los resultados se muestran en las Figuras 3.1–3.6 para los distintos medios salinos.

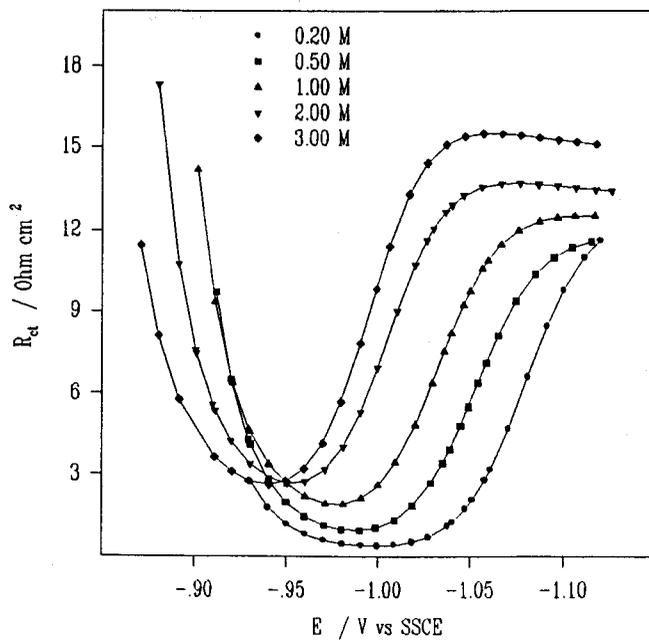


Figura 3.1- R_{ct} en función del potencial para las disoluciones de $LiClO_4$.

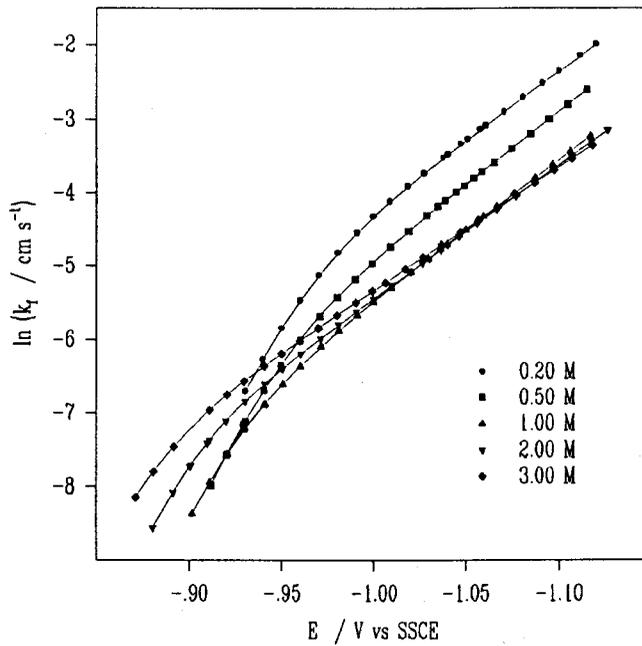


Figura 3.2 - $\ln k_f$ en función del potencial para las disoluciones de LiClO_4 .

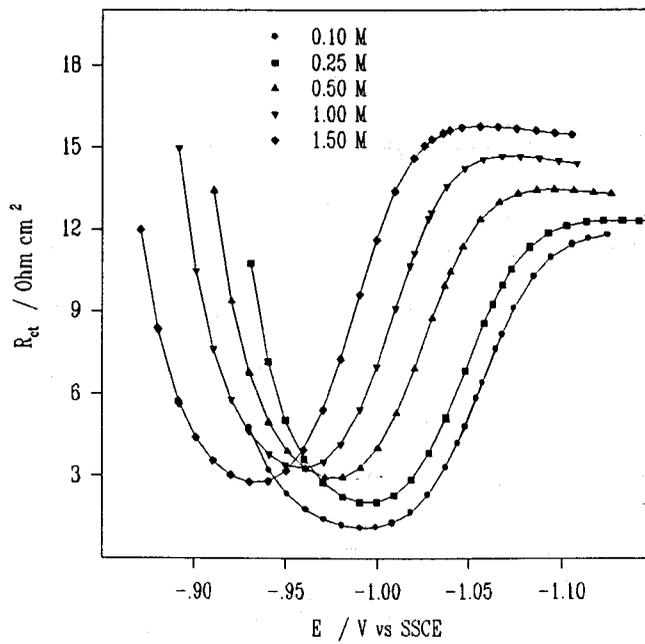


Figura 3.3- R_{ct} en función del potencial para las disoluciones de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.

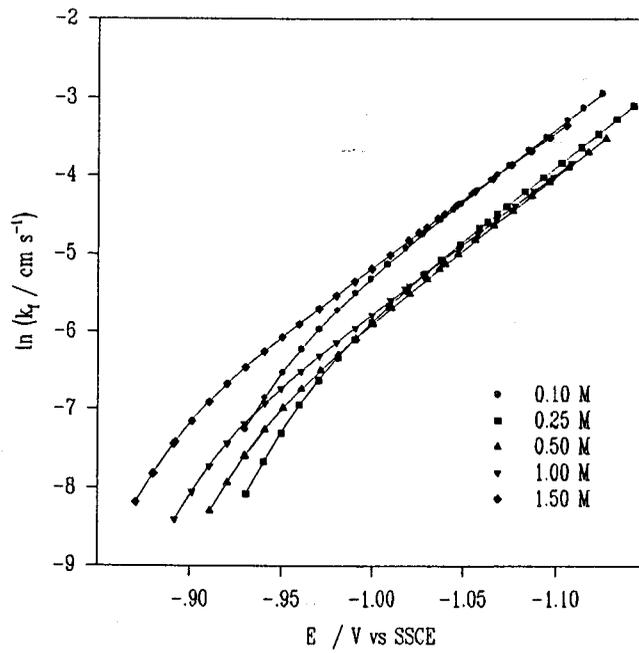


Figura 3.4 – $\ln k_f$ en función del potencial para disoluciones de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.

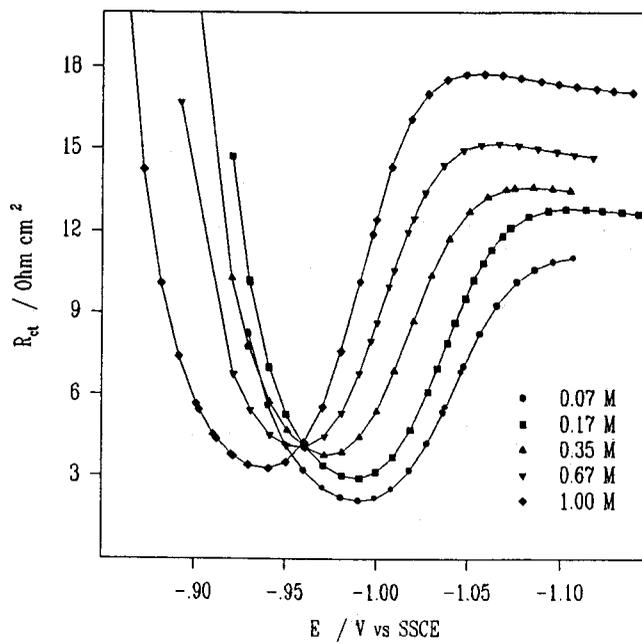


Figura 3.5– R_{ct} en función del potencial para las disoluciones de $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$.

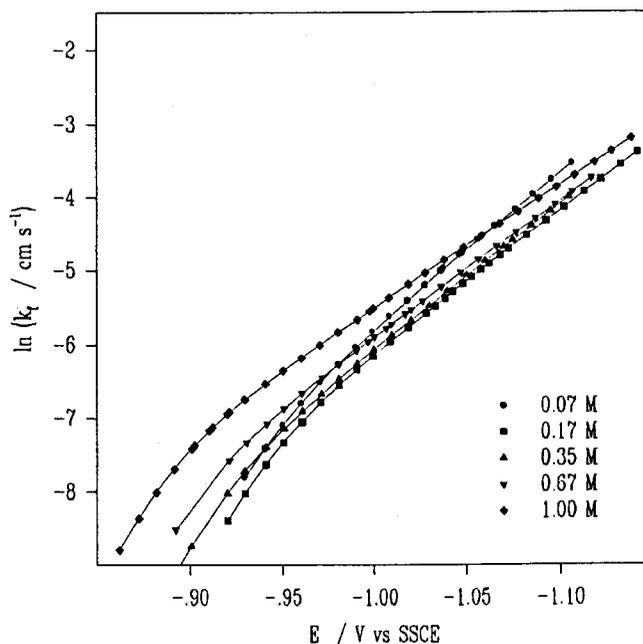


Figura 3.6 - $\ln k_f$ en función del potencial para disoluciones de $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$.

De estas representaciones gráficas se pueden destacar dos importantes características con carácter general:

a) Los valores de $\ln k_f$ se hacen más negativos al aumentar la concentración de electrolito excepto para las disoluciones más concentradas, en cuyo caso la tendencia se invierte.

b) Las constantes de velocidad para los distintos cationes a la misma concentración de perclorato, en todos los casos, muestran la siguiente tendencia:

$$\text{Li} > \text{Mg} > \text{Al}$$

Este comportamiento responde, como ya hemos visto, a un mecanismo complejo en varias etapas, en el cual la dependencia lineal de $\ln k_f$ a los potenciales más negativos nos indica que la primera transferencia electrónica es la etapa determinante en este rango de potenciales. Los parámetros que describen el mecanismo para estos tres electrolitos son los que se muestran en la Tabla 3.2.

| Sal | c / mol l ⁻¹ | -E _f ^o / V | α ₁ | α ₂ | 10 ³ k _{s1} / cm s ⁻¹ | 10 ² k _{s2} / cm s ⁻¹ |
|------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|----------------|----------------|---|---|
| LiClO ₄ | 0.20 | 1.010 | 0.47 | 0.53 | 18.1 | 19.1 |
| | 0.50 | 1.004 | 0.50 | 0.53 | 7.5 | 7.3 |
| | 1.00 | 0.991 | 0.49 | 0.55 | 3.6 | 8.6 |
| | 2.00 | 0.970 | 0.47 | 0.55 | 2.5 | 10.0 |
| | 3.00 | 0.959 | 0.43 | 0.56 | 2.5 | 12.8 |
| Mg(ClO ₄) ₂ | 0.10 | 1.006 | 0.48 | 0.55 | 5.9 | 13.4 |
| | 0.25 | 1.005 | 0.48 | 0.53 | 3.5 | 4.4 |
| | 0.50 | 0.991 | 0.48 | 0.53 | 2.4 | 5.3 |
| | 1.00 | 0.976 | 0.46 | 0.58 | 2.1 | 7.9 |
| | 1.50 | 0.952 | 0.45 | 0.58 | 2.5 | 7.7 |
| Al(ClO ₄) ₃ | 0.07 | 1.003 | 0.53 | 0.55 | 3.3 | 7.4 |
| | 0.17 | 1.002 | 0.50 | 0.55 | 2.4 | 6.7 |
| | 0.35 | 0.989 | 0.50 | 0.53 | 1.9 | 5.4 |
| | 0.67 | 0.975 | 0.48 | 0.53 | 1.7 | 5.7 |
| | 1.00 | 0.959 | 0.44 | 0.53 | 2.1 | 7.4 |

Tabla 3.2 – Resultados obtenidos empleando la ecuación de un mecanismo para dos transferencias electrónicas sobre los datos experimentales.

3.3.2 – Influencia de la carga del catión sobre la constante de velocidad.

Para poder realizar un estudio comparativo de las constantes de velocidad obtenidas para los cationes Li⁺, Mg²⁺ y Al³⁺ es necesario realizar la corrección del efecto Frumkin, con lo cual se elimina en la constante de velocidad la contribución de la doble capa eléctrica de la interfase. De este modo y de una forma intuitiva, cabe esperar que todas las constantes de velocidad a una concentración fija de perclorato sean aproximadamente iguales una vez eliminada la contribución eléctrica de la doble capa.

El anión perclorato se ha supuesto que no está específicamente adsorbido en la zona de potenciales donde la primera etapa electroquímica es la etapa determinante de la velocidad [22], al menos hasta una concentración de ClO_4^- de 2.0 M. En disoluciones más concentradas, la contribución del exceso de agua a los excesos superficiales termodinámicos de los cationes y aniones no permite una estimación precisa de su adsorción específica. Por este motivo, se han calculado los potenciales en el plano exterior de Helmholtz ($\phi_2 - \phi_s$) suponiendo que no hay adsorción específica del electrólito soporte para $q^M \leq -10 \mu\text{C cm}^{-2}$.

Según la teoría de Gouy–Chapman y suponiendo que no existe adsorción específica del electrólito, los potenciales ($\phi_2 - \phi_s$) pueden calcularse teóricamente a partir de la expresión general del campo eléctrico en el OHP [23]:

$$q^M = \pm (2RT\epsilon)^{\frac{1}{2}} \left[\sum_i c_i^o \left(e^{\frac{-z_i F}{RT} \phi_2} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

Para electrólitos simétricos, ($\phi_2 - \phi_s$) puede obtenerse fácilmente de la ecuación (3.4):

$$(\phi_2 - \phi_s) = \left(\frac{2RT}{zF} \right) \sinh^{-1} \left[\frac{q^M}{(8RT\epsilon c)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (3.5)$$

Para electrólitos 1–2, la ecuación (3.4) no tiene una solución directa, por lo que es conveniente realizar un cambio de variables, de modo que se obtiene:

$$y^{-2} + 2y - 3 = \frac{(q^M)^2}{2RT\epsilon c^o} \quad (3.6)$$

donde se define y del siguiente modo:

$$y = e^{\frac{F(\phi_2 - \phi_s)}{RT}} \quad (3.7)$$

En el rango de potenciales de nuestro interés $\phi_2 < 0$ ó $y < 1$, la expresión anterior se puede resolver fácilmente mediante un proceso iterativo, en el que se toma como solución inicial:



$$y_{inic} = \left[\frac{(q^M)^2}{2RT\epsilon c^o} + 3 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (3.8)$$

Para electrólitos 1-3, el procedimiento a seguir es muy similar al del caso 1-2 partiendo de la ecuación (3.4):

$$y^{-3} + 3y - 4 = \frac{(q^M)^2}{2RT\epsilon c^o} \quad (3.9)$$

En este caso también hay que emplear un método iterativo para obtener el resultando deseado, partiendo de la siguiente expresión que se emplea como solución inicial:

$$y_{inic} = \left[\frac{(q^M)^2}{2RT\epsilon c^o} + 4 \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (3.10)$$

En todos los casos, q^M es la carga sobre el electrodo, c^o es la concentración de electrólito, ϵ es la permitividad del disolvente y R, T, F y z tienen su significado habitual.

La densidad de carga sobre el electrodo se obtuvo por integración de las curvas de capacidad diferencial frente al potencial, empleando como constante de integración el potencial de carga cero medido experimentalmente con un electrodo de vena de mercurio, como se detalla en el capítulo anterior.

La presencia de un etapa rápida en la cual los iones alcanzan el plano de reacción se suele tener en cuenta introduciendo la siguiente expresión:

$$K_{pen} = e^{\frac{zF(\phi_2 - \phi_r)}{RT}} \quad (3.11)$$

Así pues, las constantes corregidas se pueden expresar de la forma:

$$\ln k_f^{cor} = \frac{2F\phi_2}{RT} + \ln k_f \quad (3.12)$$

Las Figuras 3.7-3.9 muestran las constantes de velocidad de reducción del ion Zn^{2+} corregidas del efecto Frumkin en los distintos medios salinos estudiados.

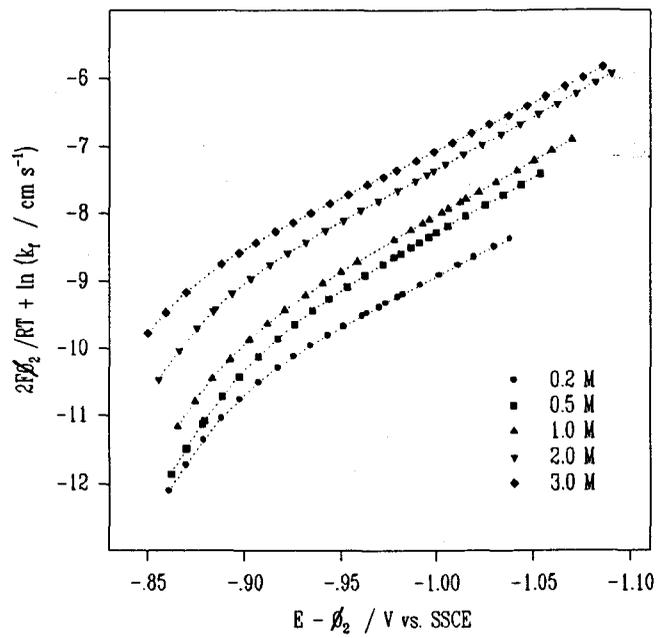


Figura 3.7 - Constante de velocidad corregidas del efecto Frumkin en el OHP en medio LiClO_4 .

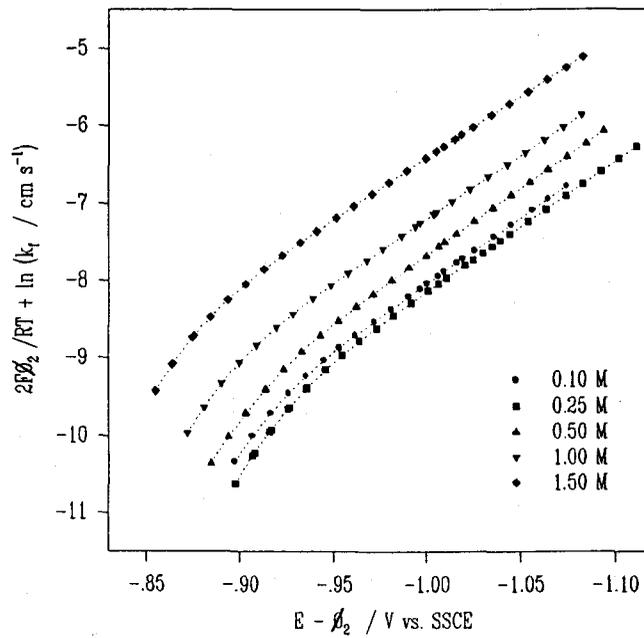


Figura 3.8 - Constante de velocidad corregidas del efecto Frumkin en el OHP en medio $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.

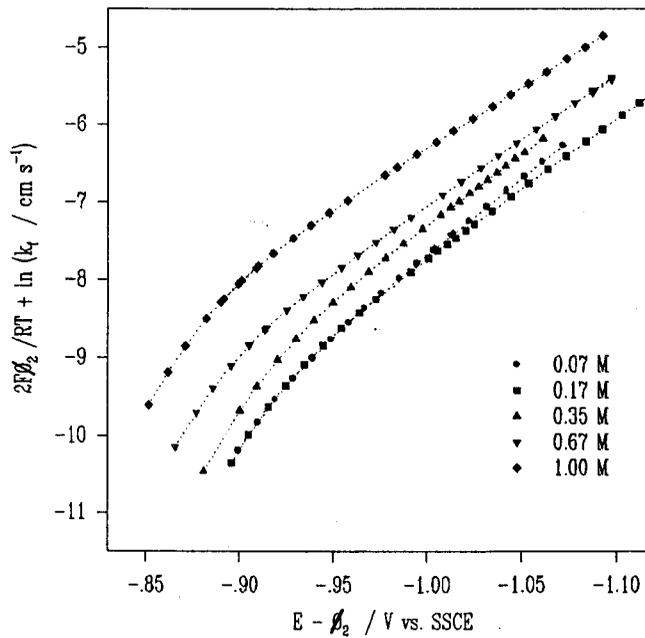


Figura 3.9 – Constante de velocidad corregidas del efecto Frumkin en el OHP en medio $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$.

En estas representaciones se observa una ordenación en las curvas en función de la concentración del electrolito soporte, una vez que se tiene en cuenta la contribución eléctrica de la doble capa en el OHP. A mayor concentración del electrolito mayor es la constante de velocidad. Por otra parte, si se realizan representaciones de las constantes de velocidad corregidas a concentraciones constantes de anión ClO_4^- (Figuras 3.10–3.14) se puede observar cómo están ordenadas siguiendo esta secuencia:

$$\text{Li} < \text{Mg} < \text{Al}.$$

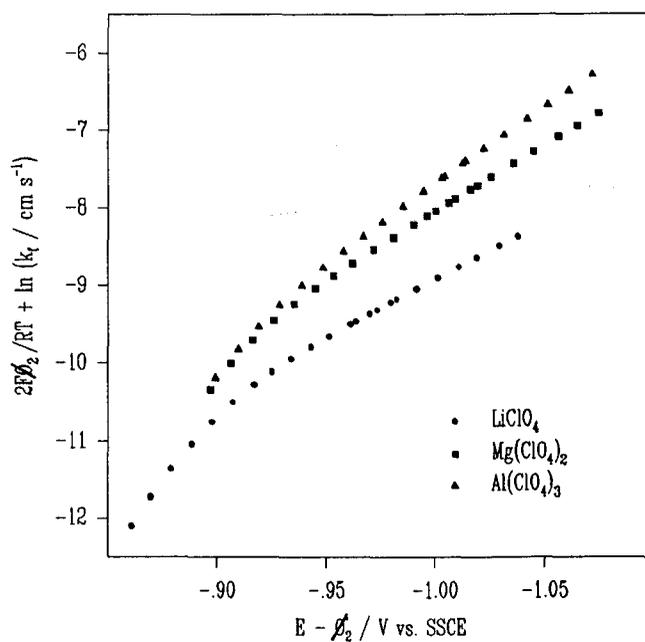


Figura 3.10 – Comparación de las constantes de velocidad corregidas del efecto Frumkin en el OHP en medio 0.2 M de perclorato.

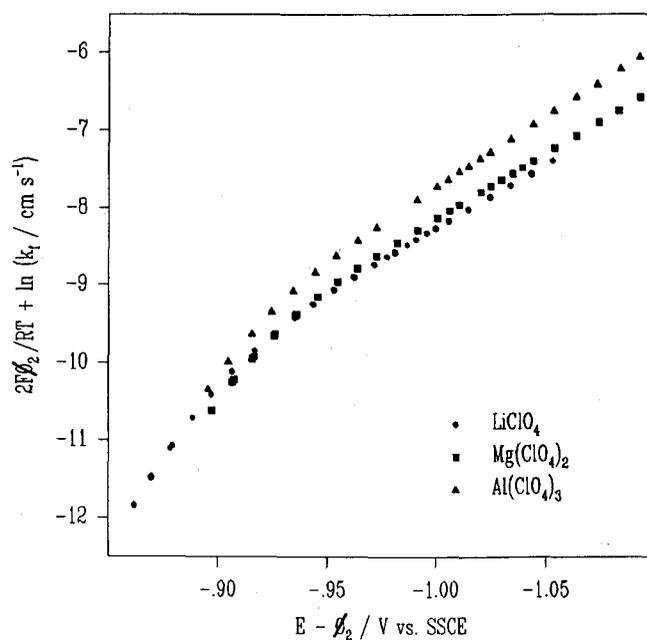


Figura 3.11 – Comparación de las constantes de velocidad corregidas del efecto Frumkin en el OHP en medio 0.5 M de perclorato.

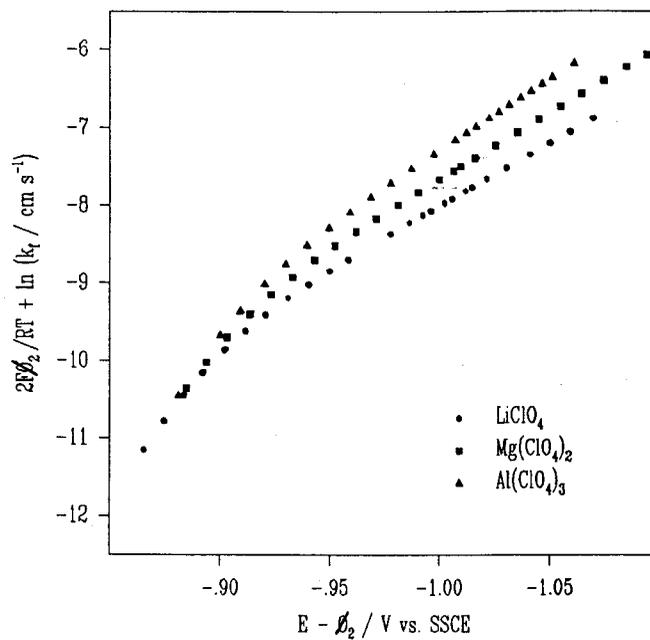


Figura 3.12 – Comparación de las constantes de velocidad corregidas del efecto Frumkin en el OHP en medio 1.0 M de perclorato.

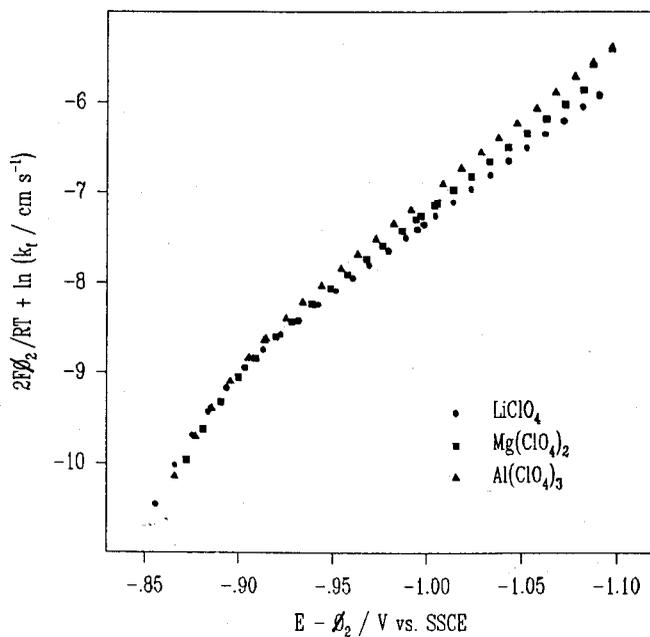


Figura 3.13 – Comparación de las constantes de velocidad corregidas del efecto Frumkin en el OHP en medio 2.0 M de perclorato.

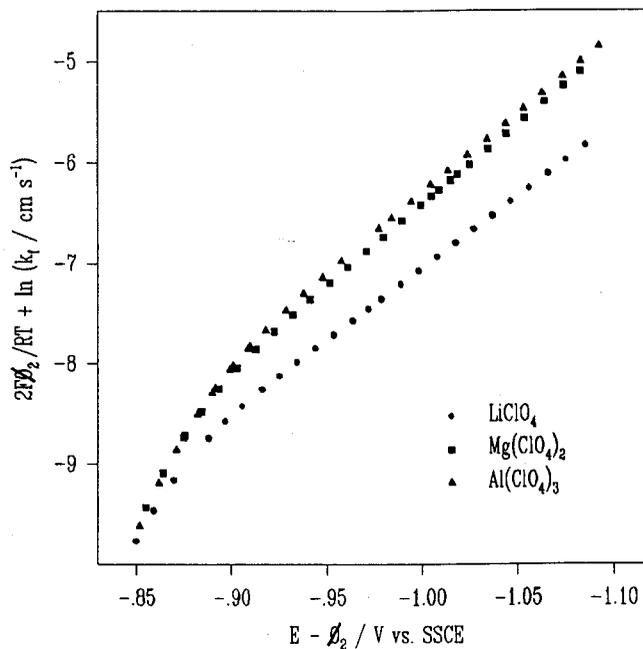


Figura 3.14 - Comparación de las constantes de velocidad corregidas del efecto Frumkin en el OHP en medio 3.0 M de perclorato.

En la Figura 3.10 puede verse como la curva correspondiente a la disolución de LiClO_4 0.2 M tiene una pendiente sensiblemente diferente a la de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ y $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$. Este hecho puede ser explicado debido a la presencia de un pequeño máximo polarográfico en la reacción de reducción de ion Zn^{2+} . Una situación semejante se produce en la Figura 3.14 y también para el caso de la disolución de LiClO_4 3.0 M, aunque en esta ocasión el problema puede estar asociado a la solubilidad de esta sal en agua, precisamente muy cercana a esta concentración (≈ 3.5 M).

Podemos verificar si la corrección del efecto Frumkin es la adecuada analizando las constantes de velocidad en función de la actividad del agua en cada uno de los medios estudiados. Para ello, en la Figura 3.15 se ha realizado una representación de $Y = \ln k_f$ (para un potencial de -0.95 V) frente al logaritmo neperiano de la actividad del agua (a_w). Estos últimos valores, tomados de la bibliografía [24,25] (curvas A). El aumento de $\ln k_f$ en la zona diluida es debido al efecto Frumkin [26-28], mientras que en la zona concentrada donde la capa difusa está más comprimida este efecto tiene una influencia mucho menor.

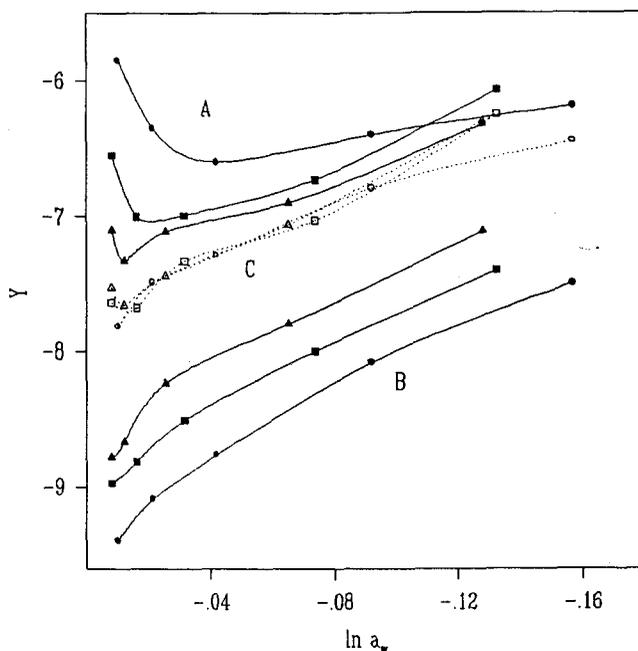


Figura 3.15 - Representación de Y frente a $\ln a_w$ a $E = -0.95$ V.

La corrección del efecto Frumkin en el OHP se muestra en la Figura 3.15 (curvas B, en la que se representa $Y = 2F(\phi_2 - \phi_s)/RT + \ln k_f$ vs. $\ln a_w$ para $E - (\phi_2 - \phi_s) = -0.95$ V). Como puede observarse por las grandes diferencias encontradas entre las curvas A y B parece que la corrección del efecto Frumkin se ha sobreestimado. Por este motivo, puede suponerse que la distancia de máxima aproximación del Zn^{2+} es mayor que la de los cationes del electrolito soporte, como ocurre para esta misma reacción en medio $NaClO_4$. Así pues, parece que no es correcto identificar el plano de reacción de la primera etapa electroquímica con el OHP. Por tanto, se puede aceptar que la distancia de máxima aproximación de los iones Zn^{2+} al electrodo es 0.28 nm (el diámetro de una molécula de agua, d_w) mayor que la de los cationes del electrolito soporte [15] y por tanto podemos estimar el potencial de la capa difusa a través de este plano.

Para realizar esta estimación podemos recurrir nuevamente a la teoría de Gouy-Chapman, concretamente a la relación entre el potencial (ϕ) y la distancia (x) en la capa difusa, que puede obtenerse por integración de la ecuación:

$$\frac{d\phi}{dx} = \pm \left(\frac{2RT}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\sum_i c_i^o \left(e^{-\frac{z_i F |\phi(x) - \phi_s|}{RT}} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

introduciendo la condición de contorno $\phi_x = \phi_2$ en el OHP.

Para un electrólito simétrico z-z, este potencial a una distancia d se estima a partir de la expresión:

$$(\phi_w - \phi_s) = \pm \left(\frac{4RT}{zF} \right) \tanh^{-1} \left[\tanh \left[\text{ABS} \left(\frac{F(\phi_2 - \phi_s)}{4RT} \right) \right] e^{-\kappa d_w} \right] \quad (3.14)$$

siendo:

$$\kappa = \left(\frac{2F^2 c^o}{RT \epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.15)$$

Para un electrólito de estequiometría 1-2, es necesario realizar un cambio de variable para poder estimar el valor del potencial a una distancia d_w :

$$y = e^{\frac{F(\phi_w - \phi_s)}{RT}} \quad (3.16)$$

$$\left(\frac{2y+1}{3} \right)^{\frac{1}{2}} = \tanh \left[d_w \left(\frac{3F^2 c^o}{2\epsilon RT} \right)^{\frac{1}{2}} + \text{arctanh} \left(\frac{2y_2+1}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

siendo $y_2 = y(\phi_2)$.

Para un electrólito 1-3, la integración de la ecuación 3.14 no tiene una solución analítica y hay que resolverla numéricamente de forma iterativa.

Como resultado de esta corrección se obtienen las curvas C en la Figura 3.15, donde se representa $Y = 2F(\phi_w - \phi_s)/RT + \ln k_f$ vs. $\ln a_w$ para $E - (\phi_w - \phi_s) = -0.95$ V. La corrección de Frumkin realizada asumiendo que la reacción tiene lugar en el OHP conduce a grandes diferencias entre los valores experimentales tanto de $\ln k_f$ como de α y los corregidos teóricamente incluso hasta concentraciones de electrólito soporte de 3.0 M, en cuyas disoluciones la existencia de la capa difusa parece ser bastante dudosa. Por este motivo, parece mucho mas razonable considerar que el plano de reacción se sitúa a una distancia de

la superficie del electrodo mayor que el plano del OHP, reafirmando así la hipótesis ofrecida inicialmente por Andreu y col. [15] en el estudio de la reducción del ion Zn^{2+} en medio $NaClO_4$.

Así pues, podemos ver en las Figuras 3.16–3.20 los valores de las constantes de velocidad corregidas a un plano situado a una distancia de 0.28 nm del OHP, en las que se incluyen los datos bibliográficos existentes para esta misma reacción en medio $NaClO_4$.

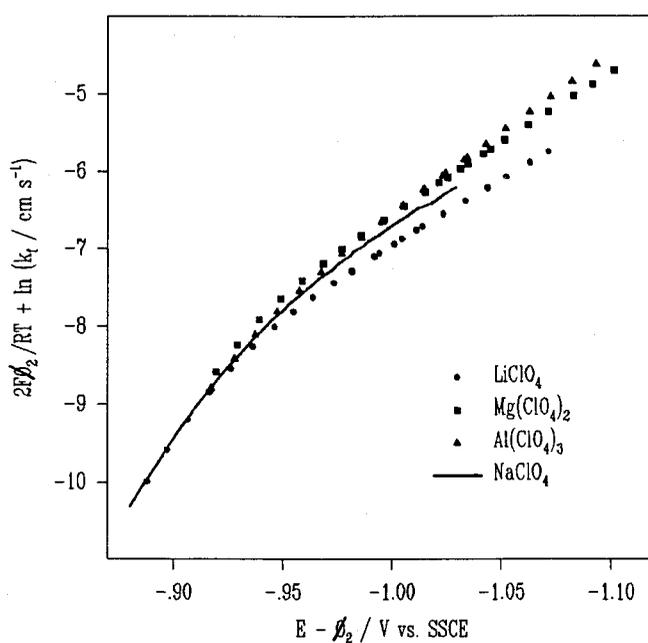


Figura 3.16 – Comparación de las constantes de velocidad corregidas del efecto Frumkin a 0.28 nm del OHP en medio 0.2 M de perclorato.

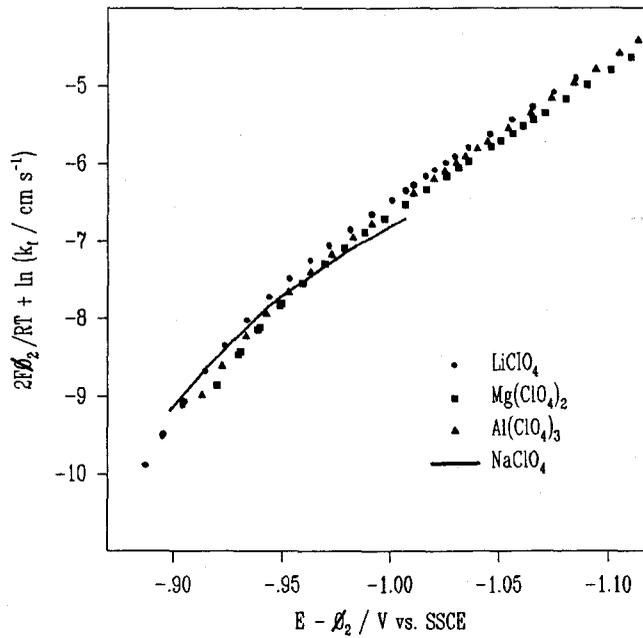


Figura 3.17 - Comparación de las constantes de velocidad corregidas del efecto Frumkin a 0.28 nm del OHP en medio 0.5 M de perclorato.

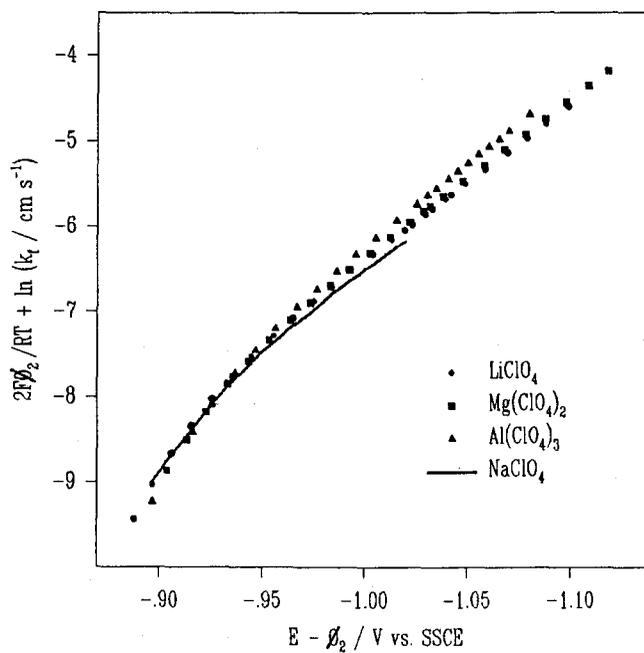


Figura 3.18 - Comparación de las constantes de velocidad corregidas del efecto Frumkin a 0.28 nm del OHP en medio 1.0 M de perclorato.

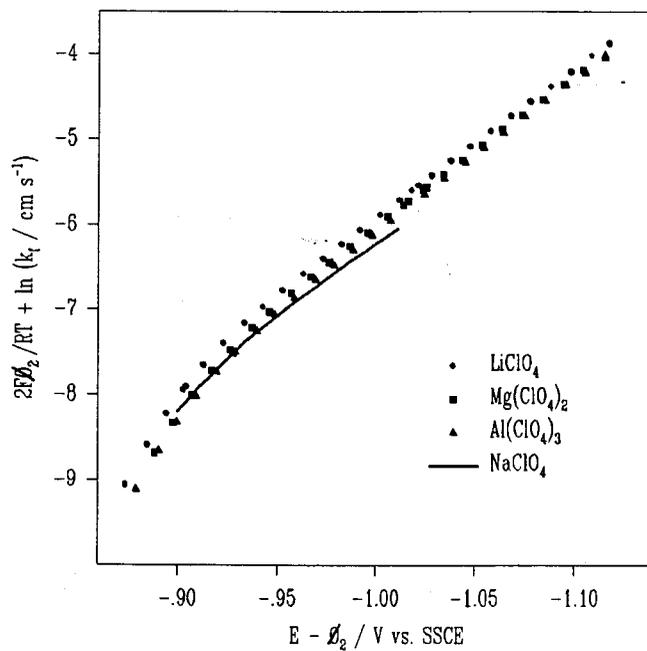


Figura 3.19 – Comparación de las constantes de velocidad corregidas del efecto Frumkin a 0.28 nm del OHP en medio 2.0 M de perclorato.

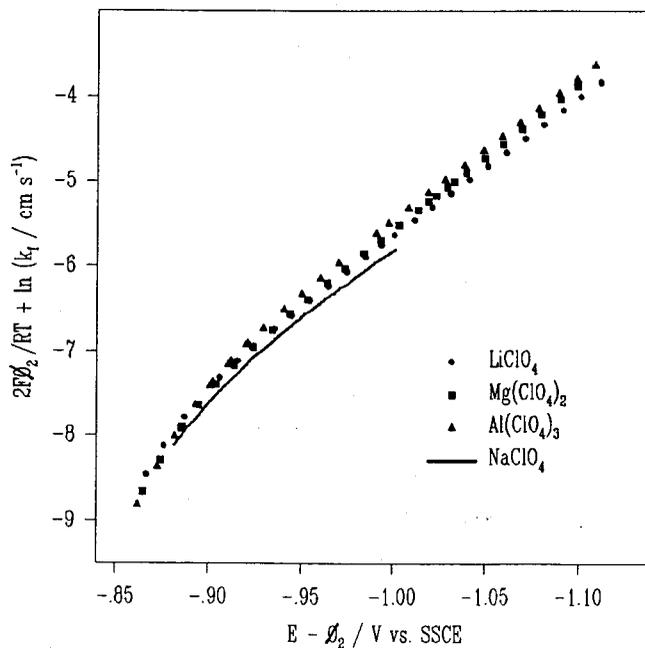


Figura 3.20 – Comparación de las constantes de velocidad corregidas del efecto Frumkin a 0.28 nm del OHP en medio 3.0 M de perclorato.

Para concluir con el estudio del efecto Frumkin, en la Tabla 3.3 se recogen los parámetros característicos del mecanismo de la cinética de reducción del ion Zn^{2+} , obtenidos a partir de los datos experimentales y los potenciales de la capa difusa en un plano 0.28 nm más alejado del OHP.

| Sal | $c /$ mol l^{-1} | α_1 | α_2 | $10^3 k_{s1} /$ cm s^{-1} | $10^2 k_{s2} /$ cm s^{-1} |
|------------------------------------|------------------------------|------------|------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| LiClO ₄ | 0.20 | 0.43 | 0.53 | 1.1 | 8.9 |
| | 0.50 | 0.47 | 0.53 | 1.7 | 7.1 |
| | 1.00 | 0.47 | 0.58 | 1.4 | 7.2 |
| | 2.00 | 0.45 | 0.64 | 1.6 | 9.0 |
| | 3.00 | 0.42 | 0.57 | 1.8 | 12.5 |
| Mg(ClO ₄) ₂ | 0.10 | 0.47 | 0.62 | 1.6 | 11.9 |
| | 0.25 | 0.46 | 0.60 | 1.3 | 5.4 |
| | 0.50 | 0.47 | 0.58 | 1.5 | 5.6 |
| | 1.00 | 0.45 | 0.58 | 1.6 | 7.6 |
| | 1.50 | 0.44 | 0.58 | 2.2 | 7.4 |
| Al(ClO ₄) ₃ | 0.07 | 0.52 | 0.58 | 1.5 | 6.6 |
| | 0.17 | 0.49 | 0.60 | 1.5 | 6.4 |
| | 0.35 | 0.49 | 0.56 | 1.6 | 4.0 |
| | 0.67 | 0.47 | 0.61 | 1.5 | 7.0 |
| | 1.00 | 0.43 | 0.53 | 2.0 | 7.2 |

Tabla 3.3 – Resultados obtenidos empleando la ecuación correspondiente a un mecanismo de dos transferencias electrónicas sobre los datos corregidos del efecto Frumkin a 0.28 nm del OHP.

Una vez realizada la corrección debida a la carga de los iones del electrolito soporte se pueden plantear aún varias cuestiones:

a) De forma general y prácticamente para todo el rango de concentraciones estudiadas de percloratos, la corrección es bastante buena especialmente en la zona diluida, donde las pequeñas diferencias encontradas se pueden suponer dentro del error experimental.

b) Para las disoluciones más concentradas de anión perclorato (3.0 M), se sigue encontrando la tendencia ya mencionada anteriormente para las constantes de velocidad de los cationes bajo estudio (Figura 3.20).

c) Otra característica importante a destacar cuando se comparan los resultados obtenidos en este trabajo con los publicados previamente en medio NaClO_4 , es que las curvas de las constantes de velocidad corregidas correspondientes al Na^+ siempre son sistemáticamente menores que las del ion Li^+ .

Para explicar estos hechos es necesario analizar otros posibles factores que también pueden afectar a la cinética de esta reacción, como son los coeficientes de actividad de las especies presentes en disolución, ya que a elevadas concentraciones salinas su influencia es muy importante.

3.3.3. – Efecto de los coeficientes de actividad del ion Zn^{2+} y del electrólito.

Para tener en cuenta el efecto de los coeficientes de actividad sobre la cinética de la reacción es necesario disponer de esta magnitud para las distintas mezclas $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 - \text{M}(\text{ClO}_4)_n$, cuyos valores no están disponibles en la bibliografía. Sin embargo, sí están publicados los coeficientes de actividad de estos electrólitos puros, así que ayudándonos de teorías de electrólitos bien establecidas podemos obtener los coeficientes de actividad de las mezclas correspondientes.

Para ello, se ha empleado fundamentalmente la teoría MSA (Mean Spherical Approximation) debido a su gran auge y aceptación por los buenos resultados que ofrece en estos momentos. Esta teoría se basa en el modelo primitivo de electrólitos, según el cual los iones se consideran como esferas rígidas de tamaño y carga finita inmersos en un disolvente caracterizado por su permitividad dieléctrica.

Las bases teóricas de la MSA están muy bien establecidas y se encuentran recogidas en una gran variedad de prestigiosas publicaciones, destacando entre ellas la serie de trabajos realizados por J.P. Simonin, en los cuales se puede encontrar el desarrollo matemático

completo de la teoría, que se aplica a una gran variedad de datos experimentales, realizándose ajustes sobre electrólitos puros [31], mezclas binarias y ternarias de electrólitos [32] y electrólitos con asociación iónica [33]. Fawcett y col. [34] han aplicado recientemente la MSA al estudio de los efectos del medio en la cinética de reacciones homogéneas en disolución con participación de especies iónicas.

El éxito de la teoría MSA es debido a que se requieren un número muy reducido de parámetros para obtener los coeficientes de actividad iónicos medios de una gran variedad de electrólitos. Otra ventaja adicional de esta teoría es que estos parámetros de ajuste tienen un claro significado físico y, además, están relacionados con propiedades características de las disoluciones de electrólitos. Los iones a través de los radios iónicos y los disolventes a través de sus permitividades dieléctricas. Esta facilidad contrasta con el elevado número de parámetros de ajuste y la dificultad de relacionarlos directamente con parámetros característicos de las disoluciones, como en el caso de las ecuaciones de Pitzer [35–37] que se han venido usando tradicionalmente para el ajuste de coeficientes de actividad.

La MSA también permite calcular los coeficientes de actividad individuales de las especies bajo estudio, lo cual ha sido muy útil en nuestro caso ya que nos ha permitido obtener el coeficiente individual en la escala molar del ion Zn^{2+} , sobre el que nos basaremos para explicar el efecto de la concentración sobre la cinética de reducción del ion Zn^{2+} .

Para ajustar los coeficientes de actividad es necesario asignar los tamaños de los iones implicados. El radio del anión perclorato se ha mantenido constante a un valor fijo de 1.6 \AA , ya utilizado previamente por Molero y col. [30] en ajustes de coeficientes de actividad de percloratos catiónicos. El valor del radio del catión (r_+) se obtiene del mejor ajuste de los coeficientes de actividad experimentales de cada sal a los calculados teóricamente. En la Tabla 3.4, se recogen los valores de r_+ obtenidos para los percloratos de Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} y Al^{3+} .

El ajuste de los coeficientes de actividad experimentales se realiza empleando dos parámetros adicionales: la derivada del tamaño del catión (dr_+) y la derivada de la constante dieléctrica ($d\epsilon$) respecto a la concentración de sal. Ambos parámetros se encuentran tabulados también en la Tabla 3.4. Además es necesario disponer de las densidades de las disoluciones, lo cual permite realizar una comparación directa entre los datos calculados teóricamente (escala molar) y los obtenidos experimentalmente (escala molal) [32]. Las densidades de los

electrólitos se han ajustado a una ecuación del tipo:

$$\rho = \rho_w + ac + bc^{\frac{3}{2}} \quad (3.17)$$

Así pues, primero se han ajustado los coeficientes de actividad del NaClO_4 , LiClO_4 [24], $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ [25], $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ [29] y $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ [30], para obtener los radios catiónicos (r_+). Una vez obtenidos los parámetros característicos de cada ajuste se han empleado para realizar los cálculos teóricos sobre las mezclas $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 - \text{M}(\text{ClO}_4)_n$ y obtener el coeficiente de actividad individual del Zn^{2+} (y_{Zn}) en cada una de ellas. Para ello ha sido necesario realizar la siguiente suposición: como no existen datos experimentales de las mezclas no se pueden obtener los valores de la derivadas cruzadas del tamaño con respecto a ambos cationes de la mezcla. Por ello, se han supuesto a efectos de cálculo que estas derivadas cruzadas son iguales a las que posee cada catión cuando se realiza el análisis de los electrólitos puros. Esta suposición está basada en que para otras mezclas de percloratos ($\text{NaClO}_4\text{-LiClO}_4$) donde sí se han calculado, su valor es prácticamente igual al obtenido para dr_+ del electrólito puro [32]. El empleo de esta aproximación solo puede afectar de manera sensible a los resultados que se obtengan para las disoluciones de las mezclas de mayor concentración. Se podría pensar en utilizar valores nulos para estas derivadas cruzadas, pero su uso no es recomendable ya que se obtienen desviaciones muy altas en los ajustes de coeficientes de actividad experimentales de mezclas de sales.

| Catión | r_+ / Å | $-dr_+ 10^2 /$ Å mol ⁻¹ L | $d\epsilon 10^2 /$ mol ⁻¹ L | AARD(%) |
|------------------|-----------|---|---|---------|
| Na ⁺ | 2.3 | 1.71 | 10.91 | 0.184 |
| Li ⁺ | 3.5 | 8.98 | 29.90 | 0.721 |
| Mg ²⁺ | 4.1 | 14.44 | 3.87 | 3.404 |
| Al ³⁺ | 5.1 | 31.57 | 14.69 | 1.551 |
| Zn ²⁺ | 4.1 | 15.51 | 5.86 | 1.600 |

Tabla 3.4 – Resultados del ajuste de los coeficientes de actividad para los electrólitos puros.

En la Figura 3.21 se muestran los ajustes (líneas) realizados sobre los datos experimentales (puntos) para las cinco sales de perclorato estudiadas. En todos los casos se puede comprobar como la calidad de los ajustes es muy buena.

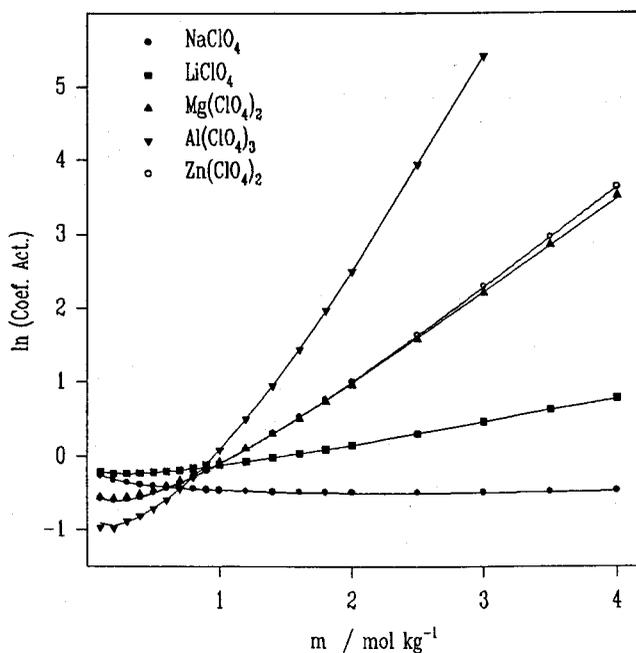


Figura 3.21 – Coeficientes de actividad obtenidos con la MSA para las distintas sales de percloratos analizadas.

En el caso de las mezclas $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 - \text{M}(\text{ClO}_4)_n$ se ha empleado como concentración máxima de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 20 mM y para cada uno de los electrólitos su concentración salina correspondiente. Los resultados obtenidos para y_{Zn} se muestran en la Figura 3.22.

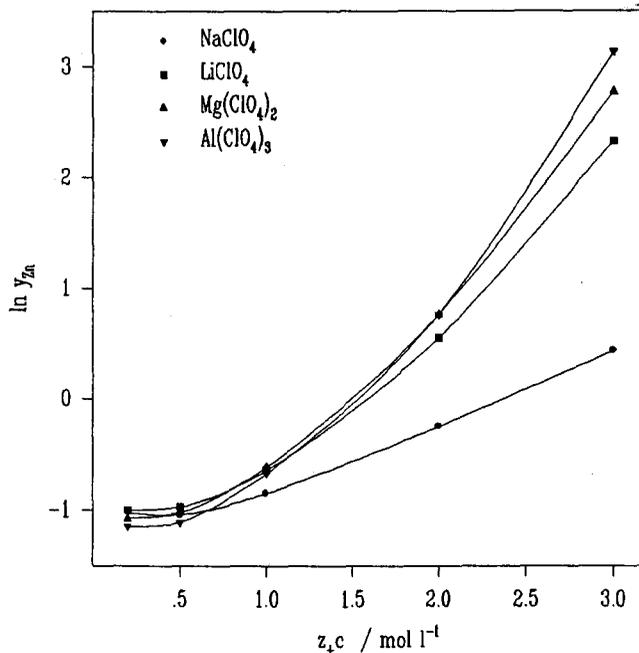


Figura 3.22 - Coeficientes de actividad individuales del ion Zn^{2+} obtenidos con la MSA en mezclas $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 - \text{M}(\text{ClO}_4)_n$.

Cualitativamente a partir de esta representación podemos observar como para el caso de disoluciones más concentradas la tendencia general se corresponde con la encontrada para las constantes de velocidad corregidas del efecto Frumkin en un plano situado a 0.28 nm del OHP.

Cuantitativamente, en la Figura 3.23 se ha representado la diferencia de las constantes de velocidad para las disoluciones más concentradas con respecto a la constante de velocidad más diluida, esto es ClO_4^- 0.2 M, frente al logaritmo neperiano del coeficiente de actividad de cada uno de los percloratos estudiados en este trabajo según el procedimiento de cálculo previamente descrito, a un potencial de -0.95 V. El hecho de emplear la concentración de perclorato 0.2 M como referencia es debido a que, como es bien sabido, los coeficientes de

actividad teóricos obtenidos con la MSA tienen menores desviaciones con respecto a los experimentales para disoluciones diluidas.

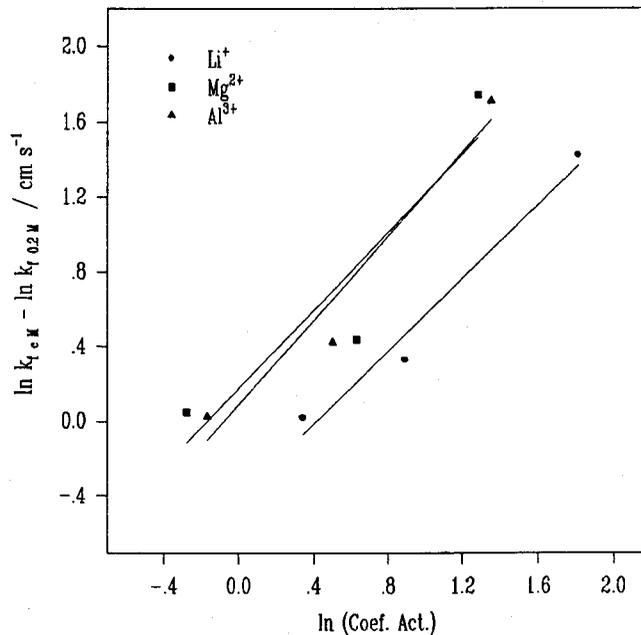


Figura 3.23 – Dependencia de las constantes de velocidad con el logaritmo neperiano del coeficiente de actividad a $E = -0.95$ V.

En esta figura se han eliminado los datos correspondientes a una concentración de perclorato 3.0 M ya que los coeficientes de actividad calculados para esta concentración parecen estar sobreestimados, seguramente debido a las suposiciones realizadas en el procedimiento de cálculo. Podemos apreciar que aunque existe cierta dispersión en los valores representados, las regresiones lineales que pasan por cada uno de los conjuntos de puntos tienen pendiente próxima a la unidad, lo que permite comprobar que existe una buena correlación con los logaritmos neperianos de los coeficientes de actividad, calculados empleando la MSA.

Así pues, podemos verificar que las diferencias existentes entre las constantes de velocidad corregidas del efecto Frumkin parecen estar directamente relacionadas con los coeficientes de actividad de los electrolitos presentes en disolución.

3.4 – CONCLUSIONES.

Se han estudiado las constantes de velocidad de la reacción de reducción de catión Zn^{2+} en distintos medios de perclorato (Li^+ , Mg^{2+} , y Al^{3+}), así como la influencia que la doble capa eléctrica tiene sobre esta reacción, usando para este fin la teoría de Gouy–Chapman.

Los resultados obtenidos nos han permitido expresar la influencia que tiene sobre este proceso tanto la carga de los cationes del electrólito soporte (doble capa) como la concentración de las especies presentes en la disolución (coeficientes de actividad). Para estimar los coeficientes de actividad de las especies implicadas se ha hecho uso de la teoría de la MSA. De este modo, se han podido calcular los coeficientes de actividad de las mezclas $Zn(ClO_4)_2 - M(ClO_4)_n$.

3.5 - BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- A.N. Frumkin, Z. Physik. Chem., 164A (1933) 121.
- 2.- W.S. Go, J.J. O'Dea y J. Osteryoung, J. Electroanal. Chem., 255 (1988) 21.
- 3.- F. Van Der Pol, M. Sluyters-Rehbach y J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem., 58 (1975) 177.
- 4.- T. Hurlen y E. Eriksrud, J. Electroanal. Chem., 45 (1973) 405.
- 5.- T.P. Dirkse y N.A. Hampson, J. Electroanal. Chem., 35 (1972) 7.
- 6.- R. Andreu, M. Sluyters-Rehbach y J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem., 171 (1984) 139.
- 7.- W.R. Fawcett y A. Lasia, J. Electroanal. Chem., 279 (1990) 243
- 8.- A. Lasia y M. Bouderbala, J. Electroanal. Chem., 288 (1990) 153.
- 9.- J. Stroka y W. Górski, J. Electroanal. Chem., 288 (1990) 143
- 10.- B. Marczewska, J. Electroanal. Chem., 374 (1994) 251.
- 11.- G. Dalmata, Electrochim. Acta, 42 (1997) 1307.
- 12.- L. Koene, M. Sluyters-Rehbach y J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem., 402 (1996) 57.
- 13.- T.G.J. van Venrooij, M. Sluyters-Rehbach y J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem., 419 (1996) 61.
- 14.- M. Pérez, A. Baars, S.J.M. Zevenhuizen, M. Sluyters-Rehbach y J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem., 397 (1995) 87.
- 15.- R. Andreu, M. Sluyters-Rehbach, A.G. Remijnse y J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem., 134 (1982) 101.
- 16.- C.P.M. Bongenaar, A.G. Remijnse, M. Sluyters-Rehbach y J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem., 111 (1980) 139.
- 17.- C.P.M. Bongenaar, A.G. Remijnse, E. Temmerman, M. Sluyters-Rehbach y J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem., 111 (1980) 155.
- 18.- C.P.M. Bongenaar, M. Sluyters-Rehbach y J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem., 109 (1980) 23.



- 19.- M. Sluyters-Rehbach y J.H. Sluyters, *Electroanalytical Chemistry*, Vol 4, Ed. A.J. Bard, Marcel Dekker, N.Y., 1967.
- 20.- A.J. Bard y L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamental and Applications*, J. Wiley & Sons, N.Y., 1980.
- 21.- A.G. Stromberg, Dokl. Akad. Nauk., USSR, 85 (1952) 831.
- 22.- R. Parson y R. Paine, Z. Phys. Chem. N.F., 98 (1975) 9.
- 23.- P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*, John Wiley & Sons, N. Y., 1966.
- 24.- W.J. Hamer y Y-C.Wu, J. Phys. Chem. Ref., Data 1 (1972) 1047.
- 25.- E. Kálmán, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 245 (1970) 431.
- 26.- H.L. Jindal, K. Matsuda y R. Tamamushi, J. Electroanal. Chem., 90 (1978) 185.
- 27.- Y. Ayabe, J. Electroanal. Chem., 55 (1974) 187.
- 28.- A. Aramata y P. Delahay, J. Phys. Chem., 68 (1964) 880.
- 29.- R.A. Robinson y R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 2nd Edition, 5th Revised Impresion, Butterworths, London, 1970.
- 30.- M. Molero, D. Gonzalez-Arjona, J.J. Calvente y G. López-Pérez, J. Electroanal. Chem., 460 (1999) 100.
- 31.- J-P. Simonin, L. Blum y P. Turq, J. Phys. Chem., 100 (1996) 7704.
- 32.- J-P. Simonin, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 4313.
- 33.- J-P. Simonin, O. Bernard y L. BLum, J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 4411.
- 34.- W.R. Fawcett, A.C. Tianen y D.J. Henderson, Can. J. Chem., 75 (1997) 1649.
- 35.- K. Pitzer, J. Phys. Chem., 77 (1973) 268.
- 36.- K.S. Pitzer y G. Mayorga, J. Phys. Chem., 77 (1973) 2300.
- 37.- Z. Libus, E. Zak y T. Sadowska, J. Chem. Thermodyn., 16 (1984) 257.
- 38.- O. Söhnle y P. Novotny, *Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances*, Physical Sciences Data 22, Elsevier, Amsterdam, 1985.

CAPÍTULO 4

**INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LAS REACCIONES DE
REDUCCIÓN DEL ION Zn(II) Y Cr(III) EN MEDIO NaClO₄**

4.1 - INTRODUCCIÓN.

La gran mayoría de los experimentos que se realizan en el laboratorio se llevan a cabo a temperatura constante y ésta suele ser aproximadamente 298 K, conocida habitualmente como temperatura termodinámica. Mediante esta forma de actuar se tiene una información parcial del experimento a realizar. El estudio de la influencia de la temperatura ha sido fundamental tanto para el desarrollo de las modernas teorías de las reacciones de transferencia electrónica [1-5] así como para la obtención de parámetros de activación termodinámicos de las mismas.

En este capítulo, se va a describir inicialmente la información que se puede conseguir del estudio de la influencia de la temperatura en experimentos electroquímicos tanto desde el punto de vista termodinámico como cinético. Posteriormente, se aplicaran estos conocimientos al estudio de dos reacciones de reducción de iones en medio acuoso relativamente sencillas, como son Cr(III) y Zn(II).

4.1.1- Información termodinámica.

La fuerza electromotriz de una celda electroquímica, E_n , está relacionada directamente con el cambio de energía libre de la reacción de la celda ΔG , mediante la conocida expresión:

$$\Delta G = -nFE_n \quad (4.1)$$

donde n es el número de electrones involucrados en la reacción y F es la constante de Faraday. Si toda la celda electroquímica se mantiene a una temperatura constante, ΔG se corresponde con el cambio de energía libre de la reacción completa. Aquí se incluyen tanto la semirreacción del electrodo de referencia como del electrodo de trabajo. Mediante un estudio a temperatura constante, ésta es toda la información que se puede obtener.

Sin embargo si se realizan medidas del potencial de reacción a diferentes temperaturas, podemos obtener el cambio entrópico de la reacción, ΔS , según la expresión:

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E_n}{\partial T} \right)_P \quad (4.2)$$

Una vez estimados los valores de ΔG e ΔS , puede calcularse fácilmente el cambio de entalpía del proceso bajo estudio. De esta forma, podemos obtener información sobre el proceso electroquímico global.

Normalmente se está interesado en la información termodinámica de la semirreacción que tiene lugar en el electrodo de trabajo. En condiciones estrictamente termodinámicas, es imposible obtener información de las semirreacciones por separado. No obstante, Lee y col. [6] idearon un método que permite obtener por separado las contribuciones de ambas semirreacciones con errores muy pequeños.

Este procedimiento se basa en la utilización de una celda electroquímica no isotérmica en la que el electrodo de referencia se mantiene a temperatura constante, mientras se varía la temperatura del conjunto correspondiente al electrodo de trabajo y la disolución que contiene los reactivos y electrólitos implicados en la semirreacción de interés. Es importante mencionar que debido a las diferencias térmicas existentes entre el puente salino que conecta el electrodo de referencia y la celda electroquímica se producen los denominados potenciales térmicos. La popularidad y aceptación de los datos obtenidos por este método se ha basado

en la demostración que el valor de estos potenciales térmicos es muy pequeño y generalmente pueden despreciarse durante el cálculo de los parámetros de activación de la semireacción bajo estudio.

Uno de los parámetros descrito en la bibliografía de forma habitual es el incremento de entropía de la semirreacción bajo estudio, ΔS° :

$$\Delta S^\circ = nF \left(\frac{\partial E_f^\circ}{\partial T} \right)_P \quad (4.3)$$

donde E_o^f es el potencial estándar formal del par redox estudiado. Estos cambios entrópicos suelen ser interpretados bajo aspectos estructurales de interacciones soluto-disolvente [6].

Para reacciones reversibles estudiadas mediante técnicas voltamperométricas es posible relacionar este potencial estándar formal con el potencial de semionda reversible, $E'_{1/2}$, según:

$$E_f^\circ = E'_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_O}{D_R} \right)^{1/2} \quad (4.4)$$

En voltamperometría cíclica es una buena aproximación considerar el potencial de semionda como el valor medio de los potenciales de pico anódico y catódico. Normalmente, se puede considerar que $D_O = D_R$, teniendo así una medida directa de E_o^f . En caso contrario, es necesario determinar los coeficientes de difusión de las especies O y R para realizar la corrección adecuada al valor de E_o^f .

Una condición adicional que se asume normalmente cuando se determina ΔS° a partir de medidas de E_f° es la siguiente:

$$\left[\frac{\partial(D_O/D_R)}{\partial T} \right]_P = 0 \quad (4.5)$$

De esta expresión se puede deducir que la influencia de la temperatura sobre ambos coeficientes de difusión es la misma.

4.1.2 – Información cinética.

El transporte de materia es un fenómeno común en los procesos electroquímicos, ya que las corrientes observadas en un experimento voltamperométrico están determinadas por las constantes de difusión de los reactivos. Así mismo, la resistencia de la celda está determinada por la conductividad iónica de la disolución que a su vez depende de las constantes de velocidad de los iones en respuesta al campo eléctrico aplicado.

La dependencia del coeficiente de difusión de una especie con la temperatura permite obtener la energía de activación para este proceso:

$$E_{dif} = -R \left[\frac{\partial \ln D_{O,R}}{\partial (1/T)} \right]_P \quad (4.6)$$

Aunque se podría extraer información sobre los procesos de difusión determinando estas energías de activación, el estudio de las mismas no suele ser un tema de principal interés en la investigación actual, por la escasa utilidad que parecen ofrecer los resultados obtenidos, debido a la cantidad y variedad de efectos que tienen lugar al variar la temperatura.

Hay que ser especialmente cauteloso con los efectos que la variación de la temperatura puede producir sobre el transporte de materia pues puede inducir a cometer errores en la interpretación de los datos experimentales. Una disminución de la temperatura produce un descenso en el valor del coeficiente de difusión y un aumento tanto de la resistencia óhmica de la disolución como de la viscosidad cinemática, lo cual influye directamente sobre los procesos de transferencia de materia desde el seno de la disolución al electrodo de los reactivos involucrados en la reacción y viceversa.

Otro aspecto que tiene una especial relevancia dentro del estudio de una reacción electroquímica es la determinación de los parámetros de activación de las reacciones que tienen lugar en los electrodos. La entalpía de activación de una reacción de transferencia electrónica, ΔH_e^\ddagger , suele ser la magnitud que ofrece un mayor interés dentro de este campo. Normalmente, se determina a partir de la influencia que tiene la temperatura sobre la constante de velocidad estándar, k_s , es decir la constante de velocidad del proceso al potencial estándar de la reacción:

$$\Delta H_e^* = -R \left[\frac{\partial \ln k_s}{\partial (1/T)} \right]_P \quad (4.7)$$

La obtención experimental de estas magnitudes permite su comparación con los valores calculados según las modernas teorías sobre transferencias electrónicas [7-9].

Otro de los campos donde el efecto de la temperatura tiene gran interés, suele ser la investigación de las reacciones acopladas a las transferencias electrónicas, que en conjunción con las diferentes técnicas electroquímicas permiten la determinación de constantes de velocidad en un amplio margen de valores. Generalmente, se ha aplicado con resultados muy satisfactorios a reacciones en la que participan compuestos orgánicos pues suelen transcurrir a través de diversos estados intermedios que pueden ser identificados individualmente variando el intervalo de temperaturas a estudiar. De este modo se puede elucidar cual es el camino por el que transcurre la reacción y qué intermedios están involucrados en la misma. Así, se pueden encontrar descritos en la bibliografía varios ejemplos, como la reacción de reducción de $[\text{Fe}(\text{CO}_2(\eta^5\text{-Cp}))_2]$ en la que se puede detectar la presencia de un anión radical al bajar la temperatura mediante voltamperometría cíclica [10], la reducción electroquímica 1,2-dibromociclohexano en la que se puede detectar al disminuir la temperatura por voltamperometría cíclica los cambios conformacionales entre las posiciones que ocupan ambos halógenos en la estructura del compuesto reactivo [11,12] y la reacción de reducción del 2,3-dinitro-2,3-dimetilbutano en la que se puede detectar a -30°C por voltamperometría cíclica a alta velocidad de barrido, empleando microelectrodo, evidencias de la reducción de un anión radical [13].

4.1.3 - Influencia de la doble capa en la entalpía de activación.

En las reacciones de transferencia electrónica heterogéneas (reacciones electródicas), además de los reactivos se añade a la celda un electrólito soporte para evitar fenómenos de migración y asegurar que los procesos de transferencia de materia desde y hacia el electrodo se producen por control difusivo. Este electrólito soporte modifica la estructura de la doble capa eléctrica y su contribución es fundamental en el análisis de las constantes cinéticas de velocidad, como mencionaron por primera vez Randles y Somerton [14] en 1952. Así pues,

es conveniente realizar un estudio previo de la interfase electrificada que nos permita conocer cual es la contribución del electrólito soporte a las constantes de velocidad. Como se ha comentado anteriormente, los parámetros de activación se determinan a partir de las constantes de velocidad de la reacción electroquímica, por lo que es fundamental el análisis de la contribución de la doble capa a los mismos.

Cuando se quieren calcular parámetros de activación a partir de las constantes de velocidad cinéticas obtenidas a distintas temperaturas, es muy importante especificar la variable eléctrica que se va a mantener constante en el análisis de los datos de la doble capa eléctrica. Temkin [15] analizó dos tipos fundamentales de correcciones, aquéllas que se realizan a potencial interno constante y las que se realizan a sobrepotencial constante. Las primeras conducen a los parámetros de activación denominados ideales y las segundas a los denominados reales.

En las correcciones a potencial interno constante, para tener en cuenta los efectos de la doble capa y ya que los potenciales accesibles experimentalmente, es necesario realizar consideraciones extratermodinámicas. Por otra parte, los parámetros de activación reales son fundamentales desde el punto de vista teórico ya que son los que pueden medirse experimentalmente y permiten una comparación con los valores estimados teóricamente.

4.2 - TEORÍA.

Consideremos una reacción de transferencia electrónica simple:



en la que no se producen formación o roturas de enlaces. De acuerdo con la teoría del estado de transición [16-18], la constante de velocidad del proceso de reducción, k_r , viene expresado por la ecuación:

$$\ln k_r = \ln k_0 + \ln(\gamma_A/\gamma_B) - z_A f \phi^a + \alpha f (\phi^a - \phi^m) \quad (4.9)$$

donde k_0 es la constante de velocidad cuando el valor del potencial interno del metal ϕ^m es

cero, γ_A es el coeficiente de actividad del reactivo A en el seno de la disolución, γ_* es el coeficiente de actividad del complejo activado, ϕ^a es el potencial medio del plano de reacción, z_A es la carga del reactivo, α el coeficiente de transferencia definido en la ecuación (1.53), y $f = F/RT$.

Ya que la posición del plano de descarga habitualmente no se conoce, la ecuación (4.9) se suele expresar en función del potencial en el plano exterior de Helmholtz ϕ_2 , estimado a partir de la teoría de Gouy–Chapman. El potencial medio en el plano de descarga en función del potencial en el OHP se expresa como:

$$\phi^a = \phi_2 + \lambda(\phi^m - \phi_2) \quad (4.10)$$

donde λ es un parámetro adimensional que depende del potencial medio en la capa interna y del OHP. Fawcett [19] ofrece expresiones detalladas para obtener el valor de λ , aunque se puede decir que este parámetro varía poco con la temperatura, es positivo en el caso que el lugar del plano de reacción se encuentre en la capa interna y negativo en caso contrario. Sustituyendo la ecuación (4.10) en la ecuación (4.9) y definiendo el coeficiente de transferencia aparente, α_a , como:

$$\alpha_a = \alpha - \lambda(\alpha - z_A) \quad (4.11)$$

se obtiene la conocida expresión:

$$\ln k_r = \ln k_0 + \ln(\gamma_A/\gamma_*) - z_A f \phi_2 + \alpha_a f(\phi_2 - \phi^m) \quad (4.12)$$

La constante de velocidad de la reacción, independiente del potencial, viene dada por la ecuación de Arrhenius, que en forma logarítmica se expresa:

$$\ln k_0 = \ln Z - \frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT} \quad (4.13)$$

donde Z es el factor pre-exponencial o frecuencia de colisión [20], e ΔG_0^\ddagger es la energía libre estándar de activación del proceso, independiente del potencial.

La entalpía de activación real puede obtenerse derivando la ecuación (4.12) respecto al inverso de la temperatura a sobrepotencial constante, $\eta = \phi^m - \phi_e^m$, donde ϕ_e^m representa el

potencial de equilibrio en la escala de potenciales internos. El resultado puede escribirse del siguiente modo:

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\ddagger &= -R \left[\frac{\partial \ln k_r}{\partial (1/T)} \right]_\eta = \\ &= \Delta H_0^\ddagger + \Delta H_Z^\ddagger + (\Delta H_{GC}^\ddagger)_r + (\Delta H_{dl}^\ddagger)_r - \alpha_a \Delta H^0 + \alpha_a F \eta \end{aligned} \quad (4.14)$$

ΔH_0^\ddagger se denomina entalpía de activación verdadera y es igual a la entalpía de activación a $\phi^m=0$, una vez consideradas las contribuciones del factor pre-exponencial y la doble capa.

ΔH_Z^\ddagger proviene de la dependencia con la temperatura del factor pre-exponencial y es independiente del potencial:

$$\Delta H_Z^\ddagger = -R \left[\frac{\partial \ln(\gamma_A Z)}{\partial (1/T)} \right] \quad (4.15)$$

$(\Delta H_{GC}^\ddagger)_r$ es la contribución debida a la dependencia de ϕ_2 con la temperatura, se puede estimar a partir de la teoría de Gouy-Chapman y de los datos experimentales referentes a la doble capa:

$$(\Delta H_{GC}^\ddagger)_r = (z_A - \alpha_a) F \left[\frac{\partial (\phi_2/T)}{\partial (1/T)} \right]_\eta \quad (4.16)$$

$(\Delta H_{dl}^\ddagger)_r$ es un término que tiene su origen en la dependencia con la temperatura tanto de γ_r como de α_a , calculado a η constante:

$$(\Delta H_{dl}^\ddagger)_r = R \left[\frac{\partial \ln \gamma_r}{\partial (1/T)} \right]_\eta - F (\phi_2 - \phi^m) \left[\frac{\partial (\alpha_a/T)}{\partial (1/T)} \right]_\eta \quad (4.17)$$

Por último, ΔH^0 proviene de la dependencia del potencial interno del metal con la temperatura:

$$\Delta H^0 = -F \left[\frac{\partial(\phi_0^m/T)}{\partial(1/T)} \right] \quad (4.18)$$

Cuando los efectos de doble capa son importantes, los datos cinéticos a una temperatura dada se suelen expresar corregidos de este efecto, las constantes de velocidad así obtenidas (k_{rc}) se denominan, como se ha mencionado en el capítulo anterior, corregidas del efecto Frumkin [17,21,22]:

$$\begin{aligned} \ln k_{rc} &= \ln k_r + z_A f \phi_2 = \\ &= \ln k_0 + \ln(\gamma_A/\gamma_*) + \alpha_a f(\phi_2 - \phi^m) \end{aligned} \quad (4.19)$$

De esta expresión puede estimarse, a partir del estudio de la influencia de la temperatura sobre las constantes de velocidad del proceso, la entalpía de activación de Frumkin:

$$\Delta H_F^* = -R \left[\frac{\partial \ln k_{rc}}{\partial(1/T)} \right]_{\eta-\phi_2} \quad (4.20)$$

4.2.1 – Contribución de la teoría de Gouy–Chapman a la entalpía de activación.

La contribución a la entalpía de activación de la doble capa viene determinada fundamentalmente por la derivada $\partial(\phi_2/T)/\partial(1/T)$. Se considera que el potencial ϕ_2 se puede calcular empleando la teoría de Gouy–Chapman, asumiendo sus conocidas limitaciones. De esta forma, se obtiene la contribución de la doble capa utilizando un modelo simplificado y se considera que las posibles desviaciones están asociadas con el coeficiente de actividad del complejo activado, γ_* .

El modo más conveniente de estimar esta contribución es a partir de los datos de doble capa en la escala racional [23] ($\phi^r = \phi - \phi_{q=0}$), siendo $\phi_{q=0}$ el potencial al cual la carga sobre el metal es cero, esto es E_{pzc} :

$$\left[\frac{\partial(\phi_2/T)}{\partial(1/T)} \right]_{\eta} = \left[\frac{\partial(\phi_2/T)}{\partial(1/T)} \right]_{\phi^r} + \left[\frac{\partial(\phi_2/T)}{\partial\phi^r} \right]_T \left[\frac{\partial\phi^r}{\partial(1/T)} \right]_{\eta} \quad (4.21)$$

La relación entre el sobrepotencial y el potencial medido en la escala racional es:

$$\eta = \phi^r - \phi_e^r \quad (4.22)$$

donde ϕ_e^r es el potencial de equilibrio medido en la escala racional.

La derivada de los potenciales ϕ_2 con respecto a ϕ^r , a temperatura constante está definida por la ecuación:

$$\left[\frac{\partial(\phi_2/T)}{\partial\phi^r} \right]_T = \frac{C}{TC_d} \quad (4.23)$$

donde C es la capacidad diferencial de la doble capa y C_d es la capacidad diferencial de la capa difusa, que puede estimarse con ayuda de la teoría de Gouy–Chapman.

Si consideramos constantes las actividades de los reactivos y productos, el último término de la ecuación (4.21) puede expresarse como:

$$\left[\frac{\partial\phi^r}{\partial(1/T)} \right]_{\eta} = -T^2 \left[\frac{\partial\phi_0^r}{\partial T} \right] \quad (4.24)$$

La contribución total de la doble capa a las constantes de velocidad puede calcularse a partir de la siguiente expresión general:

$$\left[\frac{\partial(\phi_2/T)}{\partial(1/T)} \right]_{\phi^r} = \left[\frac{\partial(\phi_2/T)}{\partial(1/T)} \right]_{q^*} - \frac{C}{TC_d} \left[\frac{\partial\phi^r}{\partial(1/T)} \right]_{q^*} \quad (4.25)$$

El primer término de esta ecuación puede estimarse usando la teoría de Gouy–Chapman, mientras que el segundo depende de la variación del potencial racional con la temperatura y de la capacidad diferencial de la doble capa. Las representaciones gráficas de la función $F[\partial(\phi_2/T)/\partial(1/T)]_{\phi}$ frente al potencial racional suelen ser positivas para valores positivos de ϕ^r y negativas en caso contrario. Además, como es de esperar, la importancia de

la corrección del término de la doble capa es menor con el aumento de la fuerza iónica. Como norma general, puede decirse que la contribución de la doble capa a la entalpía real de activación es más importante en las cercanías del potencial de carga cero, cuanto mayor es la carga de las especies implicadas y menor es la concentración del electrólito soporte.

Por otra parte, hay que matizar que si se ha calculado la entalpía de activación a partir de datos cinéticos en los que se han corregido, por ejemplo, las pendientes de Tafel, la corrección debida a la doble capa ya no es necesaria realizarla, pues está incorporada en los datos obtenidos. No obstante, es muy importante destacar que la dependencia con la temperatura de $\ln k_{rc}$ hay que realizarla a $(\eta - \phi_2)$ constante, usando la ecuación (4.19), para que los resultados puedan compararse con los parámetros de activación que se obtienen de forma tradicional, a partir del efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad real.

4.2.2 - Contribución del factor pre-exponencial a la entalpía de activación.

La contribución del factor pre-exponencial, según la ecuación (4.15), incluye al propio factor Z y al coeficiente de actividad del reactivo en la disolución.

Según el tratamiento clásico de la teoría del estado de transición [20], el factor Z se expresa en función de la frecuencia de colisión para un gas, según la expresión:

$$Z = \sqrt{\frac{2RT}{\pi M_A}} \quad (4.26)$$

donde M_A es la masa molar del reactivo. Por lo tanto, la dependencia con la temperatura vendrá dada por:

$$\left[\frac{\partial \ln Z}{\partial (1/T)} \right] = -\frac{T}{2} \quad (4.27)$$

La dependencia con la temperatura del coeficiente de actividad del reactivo puede obtenerse a partir de datos experimentales (si están disponibles) o calcularse a partir de teorías bien establecidas para la descripción de disoluciones de electrólitos como son: Debye-Hückel, MSA (mean spherical approximation), SMPB (symmetrical modified Poisson-Boltzman), etc. Este aspecto será tratado en profundidad en el siguiente capítulo. No obstante, y con carácter

general puede decirse que cuando la fuerza iónica es relativamente baja el valor de $\ln \gamma_A$ es una cantidad pequeña y negativa, y bajo estas condiciones, $\Delta H_z^* \approx RT/2$.

4.2.3 – Efecto de la temperatura en el coeficiente de actividad del complejo activado y en el coeficiente de transferencia aparente.

$(\Delta H_{dl}^*)_T$, definido en la ecuación (4.17), nos proporciona la contribución debida a la dependencia tanto de γ_* como de α_a con la temperatura, calculados a η constante. La influencia del coeficiente de actividad del complejo activado (γ_*) se puede encontrar con cierta asiduidad en la bibliografía [16,17,24–27] pero no así su dependencia con el potencial y la temperatura. La importancia de este efecto viene marcada fundamentalmente por la magnitud de la interacción entre el reactivo y su entorno, así como del potencial aplicado.

De este modo, las reacciones de transferencia electrónica heterogénea se pueden clasificar en tres grandes grupos, en función de los efectos de doble capa para especies que no interaccionen fuertemente con electrodo. Un primer tipo se corresponde con las reacciones de iones que se encuentran rodeados por un entorno con cargas del mismo signo, por ejemplo, en la reducción de cationes metálicos a potenciales más negativos respecto del potencial de carga cero, sin que exista adsorción específica de aniones. Para este tipo de reacciones, se suele considerar que el coeficiente de actividad del complejo activado, γ_* , es independiente de la temperatura y del potencial, lo cual suele ser una buena aproximación. En estos casos la energía libre de Gibbs del sistema reaccionante depende fundamentalmente del campo eléctrico del electrodo más que de la naturaleza de los iones de su entorno. En estos casos, ΔH_{dl}^* es función única de la dependencia con la temperatura del coeficiente de transferencia aparente, α_a . Si esta influencia de la temperatura sobre α_a es pequeña también lo será, por tanto, en la entalpía, $(\Delta H_{dl}^*)_T$.

Un segundo grupo de reacciones son aquellas en las que el ion principal se encuentra rodeado preferentemente por iones de signo contrario, tal y como ocurre en la reducción de algunos aniones que tienen lugar a potenciales negativos respecto del potencial de carga cero. En estos procesos, se observa que la velocidad de la reacción depende de la naturaleza del catión y del potencial [21] y γ_* está íntimamente relacionado con la naturaleza y concentración de iones de carga opuesta en las cercanías del OHP. La densidad de carga, q^d ,

está relacionada con γ_* mediante la expresión:

$$\ln \gamma_* = a_* \frac{q^d}{RT} \quad (4.28)$$

donde a_* es un parámetro que describe la interacción ion-ion que experimenta el complejo activado. Es de esperar que estas interacciones dependan principalmente del potencial electroquímico, la naturaleza de los iones involucrados en la reacción y, por supuesto, de la temperatura. Así, a partir de la ecuación (4.19) puede deducirse fácilmente una expresión para las pendientes de Tafel corregidas:

$$\left[\frac{\partial \ln k_{rc}}{\partial (\phi_2 - \phi^m)} \right]_T = \alpha_a f - \left[\frac{\partial \ln \gamma_*}{\partial (\phi_2 - \phi^m)} \right]_T = \alpha_a f - \left[\frac{\partial (a_* q^d / RT)}{\partial (\phi_2 - \phi^m)} \right]_T \quad (4.29)$$

La influencia de las interacciones entre los iones pueden explicarse en base a los efectos producidos por el parámetro de interacción (a_*) debido al diferente grado de solvatación que poseen los distintos tipos de iones presentes en la disolución. Bajo estas circunstancias, γ_* debe variar con la temperatura, siendo esta contribución la más importante a ΔH_{di}^* , y por tanto, esta entalpía debe presentar valores distintos de cero. Valores más altos de esta magnitud implican interacciones ion-ion más débiles y, por tanto, se hace más importante la contribución del coeficiente de actividad del estado de transición.

El tercer tipo de reacciones son las más complejas de analizar y se corresponden con aquellas en las que el reactivo está rodeado tanto de cationes como de aniones. Esta situación puede encontrarse en cualquier transferencia electrónica con fuerte adsorción de un ion estando localizados los iones de signo contrario en el OHP. Si, además, uno de los componentes del par redox se encuentra quimiadsorbido sobre el electrodo entonces estos efectos poseen una mayor importancia. Un ejemplo característico de este grupo es la reducción de los protones en presencia de aniones adsorbidos específicamente, como los aniones haluros. En estos casos, se han descrito efectos aceleradores de estos aniones adsorbidos sobre la reducción del protón en función de su exceso superficial y de la carga en el OHP. El coeficiente de actividad del complejo activado puede describirse por una ecuación análoga a (4.28) donde la carga q^d se sustituye por la carga adsorbida q^a . Dentro de este tipo

de reacciones, γ_{\pm} aumenta cuando la cantidad de especie adsorbida disminuye, como corresponde con unas interacciones atractivas entre los iones adsorbidos y el complejo activado. Por otra parte, en esta reacción de reducción el reactivo disminuye su carga y, por lo tanto, el ambiente iónico estabiliza más al reactivo que al producto. Los efectos de estabilización del complejo activado disminuyen al aumentar la temperatura a potencial constante como consecuencia de una disminución de la adsorción específica de los aniones, lo cual provoca que la entalpía de activación disminuya. Este efecto puede ser estimado conjuntamente a partir de los datos de doble capa, haciendo uso del modelo de Gouy-Chapman, el cual modifica el valor del potencial en el plano de la transferencia electrónica.

Los datos publicados en la bibliografía referentes a entalpías de activación experimentales en reacciones de transferencias electrónicas heterogéneas de cationes metálicos de alta carga muestran valores que se encuentran en el entorno de 30–70 kJ mol⁻¹, en disoluciones acuosas, ecuación (4.7). En estos casos es de esperar una corrección de los efectos de doble capa relativamente grande. Los valores corregidos de las entalpías de activación experimentales de los términos ΔH_{GC}^{\ddagger} y ΔH_z^{\ddagger} tienen valores de 30–50 kJ mol⁻¹. Las correcciones del factor pre-exponencial se realizan en base al modelo de colisiones mencionado anteriormente y las de la doble capa a partir de los datos experimentales de capacidad diferencial.

4.3 - OBJETIVOS.

El principal objetivo ha sido la obtención de los parámetros de activación de la reacción de reducción del catión Zn^{2+} , como complemento al estudio realizado en el capítulo anterior, y del catión Cr^{3+} en presencia de $NaClO_4$ como electrólito soporte, a distintas concentraciones iónicas de dicha sal. El estudio de la reacción de reducción del Cr^{3+} se ha realizado por medio de la voltamperometría cíclica de barrido lineal de potencial.

A partir de los datos obtenidos experimentalmente, se estudiarán tanto los parámetros de activación reales como ideales, analizando con especial interés la influencia que la doble capa eléctrica tiene sobre cada uno de estos procesos, para posteriormente intentar explicar las diferencias existentes entre ambas reacciones electroquímicas.



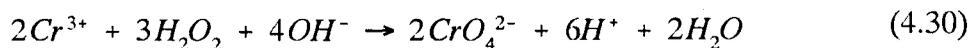
4.4 – CONDICIONES EXPERIMENTALES.

Gran parte de las condiciones experimentales detalladas en los Capítulos 2 y 3 se siguen manteniendo aquí, aunque a continuación, se detallan las modificaciones que han sido necesario realizar para llevar a cabo las medidas experimentales correspondiente a este capítulo.

4.4.1 – Reactivos.

Las disoluciones de $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ se prepararon a partir del reactivo comercial suministrado por Sigma-Aldrich. Para evitar la hidrólisis de ion Cr^{3+} , las disoluciones se prepararon en medio HClO_4 , a $\text{pH}=1.5$. Debido a que $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ es altamente higroscópico y que se presenta parcialmente disuelto, incluso antes de desprecintar el recipiente que lo contenía, fue necesario estimar su riqueza mediante un método analítico. El procedimiento

seguido es el habitual en las determinaciones analíticas del catión Cr^{3+} [28]. Consiste en una oxidación con H_2O_2 en medio básico a temperatura moderada ($\approx 60^\circ\text{C}$), para obtener el anión CrO_4^{2-} correspondiente, según la reacción:



El anión CrO_4^{2-} se determina espectrofotométricamente a una longitud de onda de 370 nm [29], usando para ello como sustancia patrón el anión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en medio básico. En la Figura 4.1 se muestra el espectro de absorción característico del anión CrO_4^{2-} .

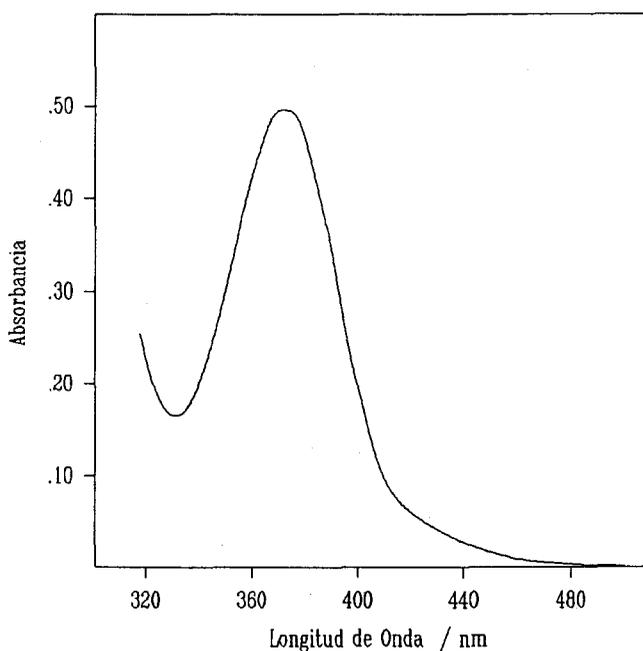


Figura 4.1 – Espectro de absorción del anión CrO_4^{2-} .

La riqueza del $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ comercial obtenida tras la determinación analítica resultó ser de un 86% en peso.

4.4.2 – Celdas.

Las medidas de impedancia de la celda electroquímica se han realizado con el dispositivo experimental descrito en el primer capítulo de esta memoria. También se ha

empleado el mismo tipo de celda y electrodos, pero en este caso, se ha utilizado un protector térmico realizado con material aislante (Armaflex®) tanto para la celda como para los conductos empleados para recircular el líquido termostatizante a través de ésta. De este modo, se ha intentado aislar el sistema de su entorno para asegurar la constancia de la temperatura en el interior de la celda. El termostato-criostato empleado fue un Haake DG-8. Debido al amplio intervalo de temperaturas abarcado en este trabajo ($\approx 60^{\circ}\text{C}$) fue necesario emplear como líquido recirculante una mezcla alcohólica que contenía etanol, etilenglicol y agua.

Como electrodo de referencia se empleó un electrodo de calomelanos saturado con NaCl (SSCE) que se mantuvo a la temperatura de $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ durante la realización de las medidas experimentales. La conexión con la celda se realizó mediante un puente salino que contenía una disolución con idéntica concentración de electrólito soporte que la existente dentro de la celda.

La temperatura dentro de la celda se monitorizó con un termómetro digital, introducido directamente dentro de la misma. Su variación máxima con respecto al valor fijado fue de 0.3°C . El intervalo de temperaturas estudiado en cada caso ha estado fijado por la concentración de electrólito soporte, ya que una mayor concentración nos permite disminuir la temperatura en la celda sin que se produzca la congelación de la disolución. En cualquier caso, se ha intentado que la mínima temperatura investigada estuviese lo suficientemente alejada del punto de congelación de la disolución como para que no aparecieran situaciones anómalas en los fenómenos de transporte de materia en el seno de la disolución, tanto por aumento de la viscosidad como por congelación del disolvente.

Las medidas de capacidad diferencial y potencial de carga cero se han realizado siguiendo el esquema descrito en los Capítulos 1 y 2 respectivamente, pero con las modificaciones previamente mencionadas para asegurar un correcto control térmico dentro de la celda.

4.4.3 – Aparatos.

Las medidas de voltamperometría cíclica de barrido lineal se realizaron empleando el mismo tipo de electrodo de trabajo, referencia y celda electroquímica que las utilizadas en las medidas de impedancia, pero utilizando, en este caso, un electrodo auxiliar de platino en lugar de un pozo de mercurio, y como sistema de medida un sistema de adquisición diseñado y construido en su totalidad en nuestros laboratorios. El sistema está constituido por un potencióstato–generador sincronizado con un conjunto de tarjetas de control provistas de convertidores A/D y D/A de 12 bits. El software de adquisición y control del equipo permite un fácil y cómodo manejo del sistema así como una gran flexibilidad en los parámetros de control de los experimentos a realizar. El sistema de adquisición y control está gobernado por un ordenador PC compatible Acer 710 Multitech, donde se recogen los datos, se crean los ficheros con el resultado de la medida y se realiza un tratamiento previo de los mismos.

Las medidas de impedancia electroquímica se realizaron con el sistema descrito en el Capítulo 1 de esta memoria, introduciendo como una única modificación el empleo de material aislante en la celda y conductos refrigerantes, comentado anteriormente.

4.4.4 – Tratamiento de convolución.

El tratamiento cuantitativo de los voltamperogramas cíclicos no posee expresiones analíticas que relacionen la intensidad experimental con los parámetros característicos del sistema y la perturbación aplicada. Ello ha obligado a buscar algoritmos numéricos para el procesamiento de los datos experimentales, destacando los análisis de semi–integración o convolución.

En la década de los setenta Oldham [30,31] propone un método que permite relacionar la intensidad faradaica con la concentración superficial de especies electroactivas. Para una reacción electródica sencilla y asumiendo la condición de semidifusión infinita, bajo una geometría plana, se llega a la siguiente expresión para la concentración de especie oxidada en la superficie del electrodo:

$$c_o(0,t) = C_o^* - \frac{1}{nFA\sqrt{D}} m(t) \quad (4.31)$$

siendo c_o^* la concentración en el seno de la disolución y

$$m(t) = \frac{d^{-1/2}i(t)}{dt^{-1/2}} \quad (4.32)$$

la semi-integral de la intensidad. Las propiedades de $m(t)$ intermedia entre la intensidad y su integral (la carga), y su aplicación en la resolución de los problemas electroquímicos se encuentran descritas en la bibliografía [32,33].

En la misma época, Savéant y cols. [34,35] abordan el problema partiendo de la ecuación que resulta al aplicar el teorema de convolución cuando se sigue el camino clásico, que consiste en el uso de la transformada de Laplace:

$$C_o(0,t) = C_o^* - \frac{1}{nFA\sqrt{D}} \int_0^t i(\tau)f(t-\tau) d\tau \quad (4.33)$$

siendo $f(t-\tau)$ una función conocida.

Tal y como demuestra Birke [36], ambas formulaciones son equivalentes y proceden de los mismos principios básicos, verificándose que el operador de semiintegración es un caso particular de la integral de convolución cuando $\mathcal{L}^{-1} [f(s)] \propto s^{-1/2}$:

$$m(t) \propto \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t i(\tau)f(t-\tau)^{-1/2} d\tau \quad (4.34)$$

Además, puso de manifiesto la generalidad del tratamiento de convolución frente al de semi-integración, dado que este último exige el cumplimiento de la condición de difusión semi-infinita.

Para que el tratamiento de convolución fuera operativo fue necesario la búsqueda de métodos numéricos que permitieran el cálculo de las integrales con elevada precisión. En este sentido, Oldham [37] ha desarrollado un algoritmo de carácter general, en el que destaca la ausencia de manipulación previa de los datos experimentales, así como su independencia

respecto del tipo de perturbación empleada.

A partir de los voltamperogramas experimentales y convolucionados, se determinan los siguientes parámetros:

a) El coeficiente de difusión, D , se estima a partir de la intensidad límite convolucionada, cuya expresión responde a:

$$\xi_L = nFAD^{1/2}c_0^* \quad (4.35)$$

siendo A el área del electrodo y c_0^* la concentración de especie electroactiva en el seno de la disolución.

b) Las constantes de velocidad a lo largo de la onda voltamétrica en función del potencial se han calculado a partir de la expresión [38]:

$$\ln k_s(E) = \ln D_0^{1/2} - \ln \left(\frac{\xi_L - \xi}{i_t} \right) \quad (4.36)$$

donde ξ es la intensidad convolucionada e i_t es la intensidad experimental.

c) El potencial estándar formal, E_0^f se ha obtenido del punto de corte de las representaciones de $\ln k_f$ catódica y anódica frente al potencial, siendo $\ln k_s$ el valor de la constante de velocidad en el potencial formal [39].

d) De las pendientes de las anteriores representaciones se han obtenido también los valores de los coeficientes de transferencia anódico y catódico, ya que se transfiere un solo electrón en la reacción [38,39]:

$$\left(\frac{\partial \ln k_s}{\partial E} \right) = -\frac{\alpha n F}{RT} \quad , \quad \left(\frac{\partial \ln k_s}{\partial E} \right) = \frac{\beta n F}{RT} \quad (4.37)$$

4.5 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.5.1 – Reducción del ion Cr^{3+} en medio NaClO_4 .

El estudio de esta reacción se ha realizado empleando la técnica de voltamperometría cíclica de barrido lineal. Esta decisión se ha basado fundamentalmente en los conocimientos previos del valor de la constante de velocidad de reducción, lo cual permite usar una técnica electroquímica más sencilla sin menoscabo de la información que proporciona.

4.5.1.1 – Resultados experimentales.

Los voltamperogramas se han obtenido a bajas velocidades de barrido (0.1, 0.2 y 0.3 V/s). Para estimar la reproducibilidad y posible dependencia de ciertas magnitudes con la velocidad de barrido se registraron cinco voltamperogramas en cada experiencia. Dado que

en estas condiciones la intensidad de corriente debida al electrólito es pequeña aunque no despreciable, se registraron paralelamente los voltamperogramas del electrólito soporte. En las Figuras 4.2–4.5 se muestran los voltamperogramas típicos una vez substraídas las intensidades debidas al electrólito de fondo, para las distintas concentraciones de NaClO_4 a todas las temperaturas estudiadas, para una velocidad de barrido de 0.3 V/s. En todos los voltamperogramas se observan dos ondas, una de reducción en torno a -1.00 V y otra de oxidación en las proximidades de -0.2 V vs. SSCE.

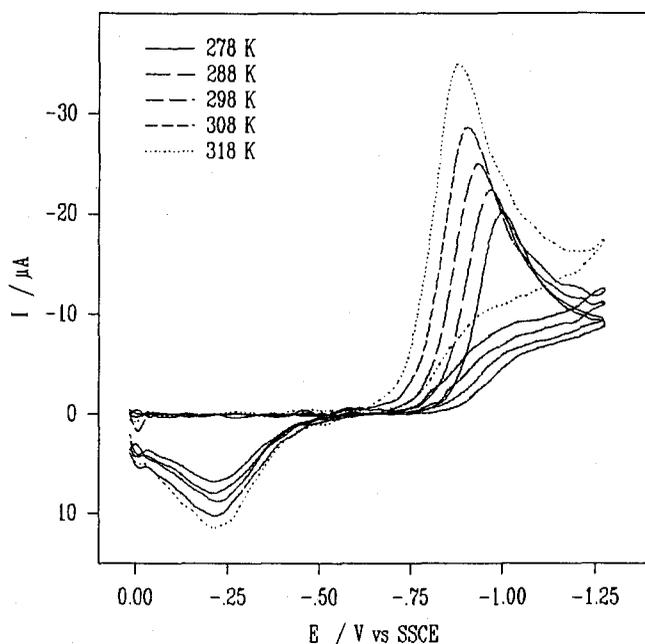


Figura 4.2 – Voltamperogramas experimentales correspondientes a la reducción del Cr^{3+} en medio NaClO_4 0.5 M a distintas temperaturas.

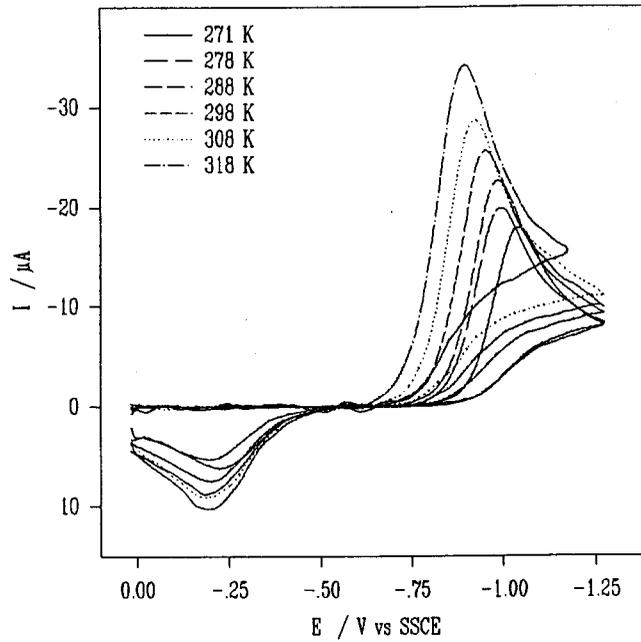


Figura 4.3 - Voltamperogramas experimentales correspondientes a la reducción del Cr^{3+} en medio NaClO_4 1.0 M a distintas temperaturas.

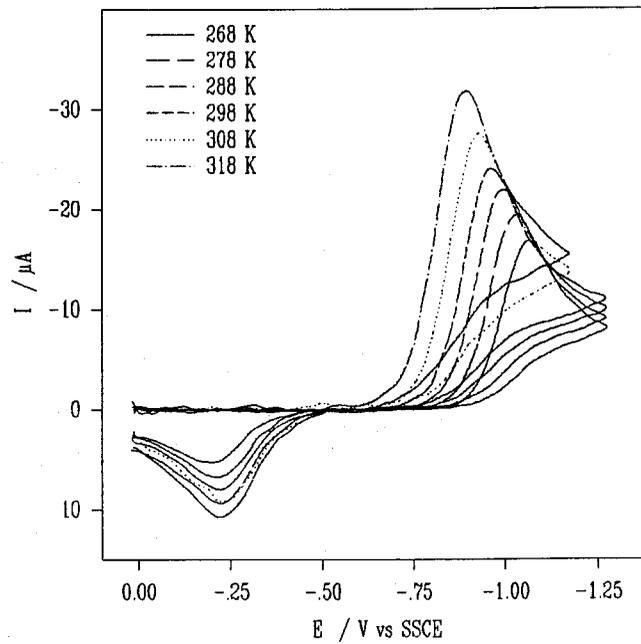


Figura 4.4 - Voltamperogramas experimentales correspondientes a la reducción del Cr^{3+} en medio NaClO_4 2.0 M a distintas temperaturas.

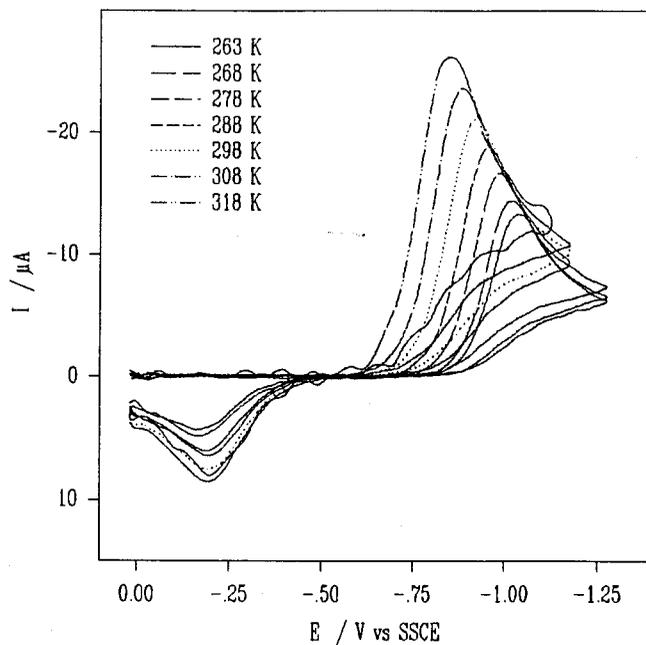


Figura 4.5 - Voltamperogramas experimentales correspondientes a la reducción del Cr^{3+} en medio NaClO_4 4.0 M a distintas temperaturas.

Una vez realizada la corrección de la intensidad debida al electrólito de fondo se llevó a cabo el correspondiente tratamiento de convolución, a partir del cual se obtuvieron los coeficientes de difusión (ecuación 4.35), potenciales formales de la reacción, las constantes de velocidad de la reacción y los coeficientes de transferencia anódico (α) y catódico (β) para las distintas temperaturas y concentraciones de NaClO_4 investigadas. Todos estos resultados se encuentran recogidos en la Tabla 4.1.

| NaClO ₄ / M | T / K | 10 ⁶ D _o / cm ² s ⁻¹ | -10 ³ E _r ^o / V | 10 ⁶ k _s / cm s ⁻¹ | α | β |
|---------------------------|----------|---|---|--|-------------|-------------|
| 0.5 | 278 | 2.4 ± 0.01 | 690 ± 0.6 | 2.2 ± 0.2 | 0.64 ± 0.01 | 0.44 ± 0.01 |
| | 288 | 3.1 ± 0.10 | 671 ± 0.8 | 4.2 ± 0.6 | 0.65 ± 0.01 | 0.44 ± 0.01 |
| | 298 | 4.0 ± 0.03 | 650 ± 1.0 | 7.4 ± 0.6 | 0.66 ± 0.01 | 0.45 ± 0.01 |
| | 308 | 5.4 ± 0.01 | 629 ± 1.0 | 15.2 ± 1.5 | 0.64 ± 0.01 | 0.45 ± 0.01 |
| | 318 | 8.3 ± 0.10 | 613 ± 0.7 | 27.7 ± 6.5 | 0.65 ± 0.01 | 0.46 ± 0.02 |
| 1.0 | 271 | 2.1 ± 0.01 | 698 ± 0.5 | 1.0 ± 0.1 | 0.59 ± 0.01 | 0.42 ± 0.01 |
| | 278 | 2.5 ± 0.01 | 685 ± 0.6 | 1.8 ± 0.1 | 0.60 ± 0.01 | 0.43 ± 0.01 |
| | 288 | 3.3 ± 0.01 | 665 ± 0.4 | 3.8 ± 0.3 | 0.60 ± 0.01 | 0.43 ± 0.01 |
| | 298 | 4.2 ± 0.01 | 645 ± 0.6 | 6.7 ± 0.5 | 0.62 ± 0.01 | 0.43 ± 0.01 |
| | 308 | 5.3 ± 0.01 | 625 ± 0.7 | 12.0 ± 0.4 | 0.62 ± 0.01 | 0.44 ± 0.01 |
| | 318 | 8.4 ± 0.20 | 605 ± 0.7 | 22.1 ± 1.3 | 0.61 ± 0.01 | 0.43 ± 0.01 |
| 2.0 | 268 | 2.0 ± 0.04 | 671 ± 0.5 | 0.5 ± 0.1 | 0.57 ± 0.01 | 0.49 ± 0.01 |
| | 278 | 2.7 ± 0.05 | 653 ± 0.7 | 1.2 ± 0.1 | 0.56 ± 0.01 | 0.50 ± 0.01 |
| | 288 | 3.4 ± 0.06 | 627 ± 0.7 | 2.1 ± 0.1 | 0.57 ± 0.01 | 0.54 ± 0.01 |
| | 298 | 4.2 ± 0.04 | 611 ± 0.5 | 4.1 ± 0.1 | 0.57 ± 0.01 | 0.54 ± 0.01 |
| | 308 | 5.5 ± 0.06 | 591 ± 0.6 | 7.2 ± 0.4 | 0.59 ± 0.01 | 0.57 ± 0.01 |
| | 318 | 8.0 ± 0.08 | 570 ± 0.5 | 13.3 ± 0.7 | 0.58 ± 0.01 | 0.58 ± 0.01 |
| 4.0 | 263 | 1.3 ± 0.06 | 648 ± 0.7 | 0.5 ± 0.2 | 0.54 ± 0.01 | 0.45 ± 0.01 |
| | 268 | 1.5 ± 0.04 | 636 ± 0.5 | 0.7 ± 0.3 | 0.54 ± 0.01 | 0.48 ± 0.01 |
| | 278 | 2.1 ± 0.03 | 612 ± 0.4 | 1.4 ± 0.1 | 0.55 ± 0.01 | 0.51 ± 0.01 |
| | 288 | 2.9 ± 0.05 | 590 ± 0.5 | 2.5 ± 0.1 | 0.55 ± 0.01 | 0.55 ± 0.01 |
| | 298 | 3.7 ± 0.03 | 565 ± 0.9 | 4.4 ± 0.2 | 0.55 ± 0.01 | 0.58 ± 0.01 |
| | 308 | 4.6 ± 0.03 | 545 ± 0.7 | 7.8 ± 0.3 | 0.56 ± 0.01 | 0.59 ± 0.10 |
| | 318 | 6.1 ± 0.09 | 525 ± 0.6 | 15.9 ± 0.1 | 0.56 ± 0.01 | 0.60 ± 0.02 |

Tabla 4.1 – Coeficientes de difusión, potenciales estándar formal, constantes de velocidad y coeficientes de transferencia anódicos y catódicos obtenidos a partir de los voltamperogramas experimentales y convolucionados para la reacción de reducción del catión Cr³⁺ en medio NaClO₄ a distintas temperaturas.

Los resultados obtenidos para la reducción del Cr^{3+} en medio NaClO_4 no necesitan la corrección del efecto Frumkin ya que los voltamperogramas experimentales se les ha restado la contribución del electrólito de fondo, y por tanto, no incluyen la contribución de la doble capa eléctrica en los parámetros de activación.

4.5.1.2 – Obtención de parámetros termodinámicos.

Con los datos mostrados en la Tabla 4.1 se pueden obtener diversos parámetros termodinámicos. Así pues, se pueden estimar el cambio entrópico asociado a la transferencia electrónica, los incrementos de entalpías de activación para la reacción de reducción del Cr^{3+} y las energías de activación del proceso de difusión.

A partir de las representaciones gráficas de los potenciales formales estándar frente a la temperatura absoluta, podemos obtener el cambio entrópico empleando para ello la ecuación (4.3). De las pendientes de estas representaciones lineales, se obtienen los valores de ΔS° recogidos en la Tabla 4.2.

| NaClO_4 / M | $10^3 (\partial E_o^f / \partial T)_p$ / V K ⁻¹ | r^2 | ΔS° / J K ⁻¹ mol ⁻¹ |
|-------------------------|---|-------|---|
| 0.5 | 1.96 | 0.99 | 189 |
| 1.0 | 2.00 | 0.99 | 193 |
| 2.0 | 2.02 | 0.99 | 195 |
| 4.0 | 2.20 | 0.99 | 214 |

Tabla 4.2 – Valores calculados de ΔS° para la reacción de reducción del ion Cr^{3+} , en medio NaClO_4 .

De los datos mostrados en la Tabla 4.2, podemos obtener un valor medio para ΔS° de $198 \pm 11 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, que coincide con el resultado ofrecido por Weaver [40] para la reducción del Cr^{3+} en medio NaClO_4 1.0 M de $205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

A partir de las constantes de velocidad recogidas en la Tabla 4.1 y usando la ecuación (4.6) se pueden obtener los incrementos de entalpía de activación representando los valores de $\ln k_s$ frente al inverso de la temperatura, como se muestra en la Figura 4.6. En la Tabla

4.3 se recogen los valores de ΔH_F^\ddagger calculados a partir de las pendientes de las representaciones anteriormente mencionadas.

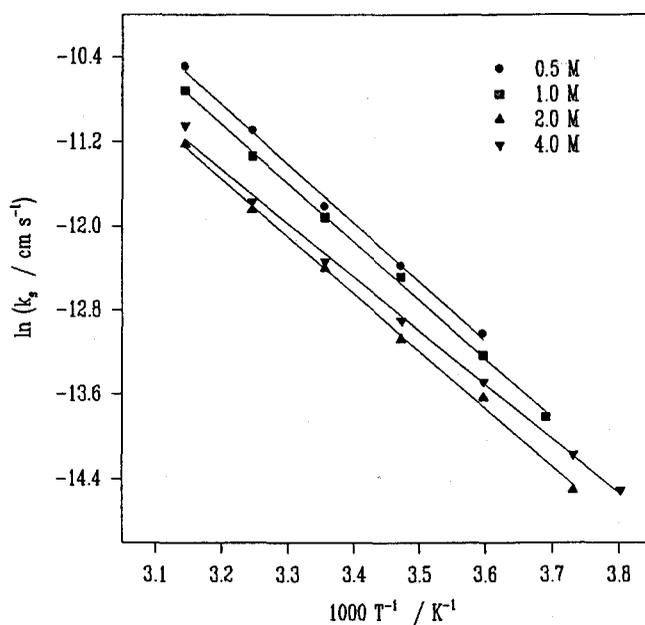


Figura 4.6 – Dependencia de $\ln k_f$ con el inverso de la temperatura para la reacción de reducción del ion Cr^{3+} en medio $NaClO_4$.

| $NaClO_4$ / M | $-10^3 \partial \ln k_f / \partial (1/T)$ / $cm s^{-1} K$ | r^2 | ΔH_F^\ddagger / $kJ mol^{-1}$ |
|------------------|--|-------|--|
| 0.5 | 5.61 | 0.99 | 46.6 |
| 1.0 | 5.58 | 0.99 | 46.3 |
| 2.0 | 5.48 | 0.99 | 45.5 |
| 4.0 | 5.13 | 0.99 | 42.6 |

Tabla 4.3 – Valores calculados de ΔH_F^\ddagger para la reacción de reducción del ion Cr^{3+} , en medio $NaClO_4$.

De los datos mostrados en la Tabla 4.3, podemos obtener un valor medio para ΔH_F^\ddagger de $44 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$, que concuerda con el resultado ofrecido por Weaver [40] para esta reacción en medio NaClO_4 1.0 M de 45.1 kJ mol^{-1} .

De la dependencia de los coeficientes de difusión con el inverso de la temperatura, se pueden obtener las energías de activación de difusión (E_d) [41,42]:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (4.38)$$

que se muestran en la Tabla 4.4, para la reacción de reducción del catión Cr^{3+} en medio NaClO_4 .

| NaClO_4 / M | $-10^3 \frac{\partial \ln D_0}{\partial (1/T)}$ / $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}$ | r^2 | E_d / kJ mol^{-1} |
|-------------------------|---|-------|---------------------------------|
| 0.5 | 2.67 | 0.98 | 22.2 |
| 1.0 | 2.55 | 0.99 | 21.2 |
| 2.0 | 2.33 | 0.98 | 19.4 |
| 4.0 | 2.29 | 0.99 | 19.1 |

Tabla 4.4 – Valores de energía de activación de difusión (E_d) calculados para la reacción de reducción del ion Cr^{3+} en medio NaClO_4 .

De estos valores de E_d sólo podemos extraer un valor medio para el proceso de difusión de $20.5 \pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, que posteriormente será comparado con el correspondiente al proceso de reducción del ion Zn^{2+} .

4.5.1.3 – Mecanismo de la transferencia electrónica del ion Cr^{3+} .

Los mecanismos de las reacciones de transferencia electrónica se pueden clasificar principalmente en reacciones que transcurren vía mecanismo de esfera interna o externa.

En las transferencias electrónicas que tienen lugar mediante reacciones de esfera externa, el reactivo se sitúa en el OHP y su esfera de solvatación no penetra en la capa de moléculas de disolvente específicamente adsorbido en la superficie del electrodo. Esta

situación es muy parecida a la que se produce en las reacciones homogéneas que transcurren según este mismo mecanismo entre dos iones cuyas esferas de solvatación permanecen intactas en el estado de transición.

En el caso de que la transferencia electrónica transcurra por un mecanismo de esfera interna, uno o más ligandos de la primera esfera de coordinación del reactivo penetra el OHP y se une directamente a la superficie del electrodo, desplazando la capa de solvatación de éste. Este hecho es posible debido a que las moléculas de disolvente que se encuentran en la superficie del electrodo son fácilmente reemplazables por otras que provienen tanto de los ligandos del reactivo como por moléculas o iones existentes en la disolución.

Según Weaver y col. [43], es posible distinguir entre ambos tipos de reacción en base a dos criterios: la respuesta de la velocidad de la reacción a la adición de iones yoduro, que poseen una elevada adsorción específica sobre la superficie del mercurio y las pendientes de las representaciones de las constantes de velocidad aparentes, coeficientes de transferencia, frente al potencial electrodo. Así pues y en base a sus resultados, aquellas reacciones con un resultado positivo a la presencia de iones yoduro, es decir, muestran una aceleración de la constante de velocidad cuando se añade dicho anión, y que poseen un valor de coeficiente de transferencia mayor a 0.5 pueden catalogarse como sistemas que reaccionan vía mecanismo de esfera externa. Por otro lado, aquellas con resultado negativo a la presencia de yoduro y con coeficientes de transferencia menores de 0.5 pertenecen al grupo de mecanismos vía esfera interna.

En la bibliografía se pueden encontrar una gran variedad de tratamientos teóricos para las reacciones de transferencia electrónica tanto por vía esfera externa como esfera interna. Las leyes para las constantes de velocidad de reacciones electrodo de esfera externa son clásicas y están, además, bien establecidas [22,44]. Sólo se han propuesto algunas expresiones para las constantes de velocidad de reacciones electrodo vía esfera interna [45-47] aunque no se pueden encontrar muchas aplicaciones experimentales que las corroboren. De forma general, se puede escribir la siguiente ley que deben seguir ambos tipos de reacciones de reducción:

$$\ln k_{app} = \ln k^0 + \ln \gamma_R - \ln \gamma^* - \frac{1}{RT} \left[\alpha (\Delta G_P^o - \Delta G_R^o + FE) + \Delta G_R^o \right] \quad (4.39)$$

donde k^0 es la constante de velocidad independiente del potencial del electrodo y de la composición del electrólito soporte, γ_R y γ^* son los coeficientes de actividad del reactivo en el seno de la disolución y del estado de transición respectivamente, α es el coeficiente de transferencia electroquímico que expresa las propiedades de simetría de la barrera energética a la transferencia electrónica (0.5 para barreras simétricas) y ΔG_R^o y ΔG_P^o son las energías libres estándar de adsorción para reactivos y productos, respectivamente. Es conveniente indicar que los coeficientes de actividad presentes en la ecuación (4.39) son una medida de las interacciones de las moléculas de reactivo con ellas mismas y con el complejo activado, respectivamente. La ecuación (4.39) puede servirnos para dilucidar los mecanismos de reacción determinando la dependencia de k_{app} con el potencial electródico y la composición del electrólito soporte. Así pues, las pendientes de las representaciones de $\ln k_{app}$ frente al potencial deben venir expresadas por:

$$\frac{\partial \ln k_{app}}{\partial E} = -\frac{\alpha}{RT} \left(\frac{\partial \Delta G_P^o}{\partial E} + F \right) - \frac{(1-\alpha)}{RT} \left(\frac{\partial \Delta G_R^o}{\partial E} \right) \quad (4.40)$$

Sustituyendo la expresión del coeficiente de transferencia aparente, α_a :

$$\alpha_a = -\frac{RT}{F} \left(\frac{\partial \ln k_{app}}{\partial E} \right) \quad (4.41)$$

en la ecuación (4.40), se obtiene la siguiente expresión:

$$\alpha_a = \frac{\alpha}{F} \left(\frac{\partial \Delta G_P^o}{\partial E} \right) + \frac{(1-\alpha)}{F} \left(\frac{\partial \Delta G_R^o}{\partial E} \right) + \alpha \quad (4.42)$$

De la ecuación (4.42) podemos deducir que α_a se diferencia del coeficiente de transferencia α en una cantidad determinada por la dependencia de las energías libres de adsorción de los reactivos y productos con el potencial. La magnitud e incluso el signo de los

términos de energía libre serán diferentes dependiendo del mecanismo seguido durante el transcurso de la reacción, y son precisamente esas diferencias las que nos permiten caracterizar el camino de reacción.

Para mecanismos de reacción que transcurren vía esfera externa, las energías libres de adsorción en la ecuación (4.39) son simplemente las energías electrostáticas requeridas para llevar el reactivo y producto desde el seno de la disolución al OHP a través de la diferencia de potencial ϕ_2 . Para una reacción de reducción de un reactivo de carga z_R en la que se intercambia un electrón, éstas energías son $z_R\phi_2$ y $(z_R-1)\phi_2$, respectivamente. Las derivadas de estas energías libres con respecto al potencial electródico permiten obtener la siguiente relación:

$$\alpha_a = \alpha - (\alpha - z_R) \left(\frac{\partial \phi_2}{\partial E} \right)_\mu \quad (4.43)$$

siendo α_a el coeficiente de transferencia observado para el camino de esfera externa. Para concentraciones de electrolitos soporte 0.5–1.0 M que no se adsorben específicamente, los valores típicos medidos experimentalmente del termino diferencial es de 0.02–0.05 por lo que α_{app} debe ser mayor que α para la reducción de reactivos con $z_R \geq 1$. Existen evidencias que demuestran que α posee valores cercanos a 0.5 para reactivos simples vía mecanismo de esfera externa [48], por lo que valores experimentales de α_a mayores de 0.5 en la que se encuentran involucrados reactivos de alta carga sugieren la existencia de un mecanismo de este tipo.

Para mecanismos de reacción que transcurren vía esfera interna la evaluación experimental de los términos diferenciales requiere un conocimiento de las isothermas de adsorción de los reactivos y productos que generalmente no son accesibles ya que la adsorción espontanea de ambas especies es muy débil y por tanto difícil de medir. Estimaciones teóricas de estos coeficientes son muy difíciles de realizar, incluso cuando las interacciones de las especies adsorbidas en el electrodo se suponen de tipo electrostático, lo cual además supone un modelo poco representativo de la realidad.

Con los resultados obtenidos en este trabajo para la reacción de reducción del catión Cr^{3+} en medio $NaClO_4$ mostrados en la Tabla 4.1, se puede apreciar como todos los valores

de α son próximos a 0.6 mostrando una débil dependencia con T, podemos comprobar como, según el criterio anterior, y en todo el rango de temperaturas y concentraciones de electrólito soporte estudiadas, se corresponde con un mecanismo de transferencia electrónica vía esfera externa, corroborándose el resultado presentado por Weaver [43] para el caso de $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, en medio NaClO_4 1.0 M a 24°C.

4.5.2 – Estudio de la interfase electrizada Hg– NaClO_4 . Influencia de T.

Como se ha mencionado anteriormente, un conocimiento de las propiedades de la doble capa en la que tiene lugar la reacción electroquímica nos proporciona herramientas suficientes para realizar un análisis adecuado de los resultados cinéticos. Para ello, se ha realizado un estudio termodinámico clásico de la doble capa de las disoluciones investigadas de NaClO_4 a las distintas concentraciones y temperaturas que posteriormente se van a utilizar en el estudio cinético del ion Zn^{2+} .

4.5.2.1 – Resultados.

En las Figuras 4.7–4.10 se muestran las curvas de capacidad diferencial de NaClO_4 frente al potencial, a distintas temperaturas. La característica general que puede extraerse de estas representaciones es que el hombro, presente en todas las curvas, disminuye al aumentar la temperatura. Este hecho, parece indicar que la estructura de la doble capa está directamente influenciada por la agitación térmica de los iones que la componen, reduciéndose su extensión con el aumento de la temperatura.

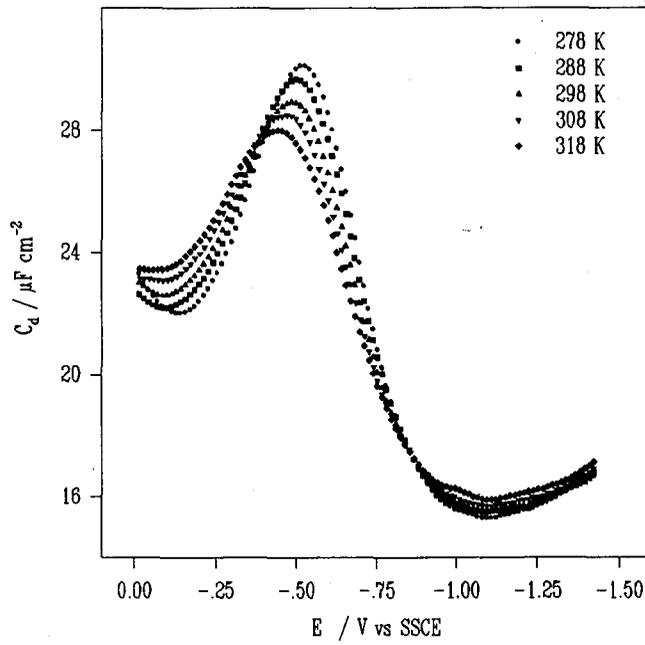


Figura 4.7 – Capacidad diferencial en función del potencial para disoluciones de NaClO_4 0.5 M a distintas temperaturas.

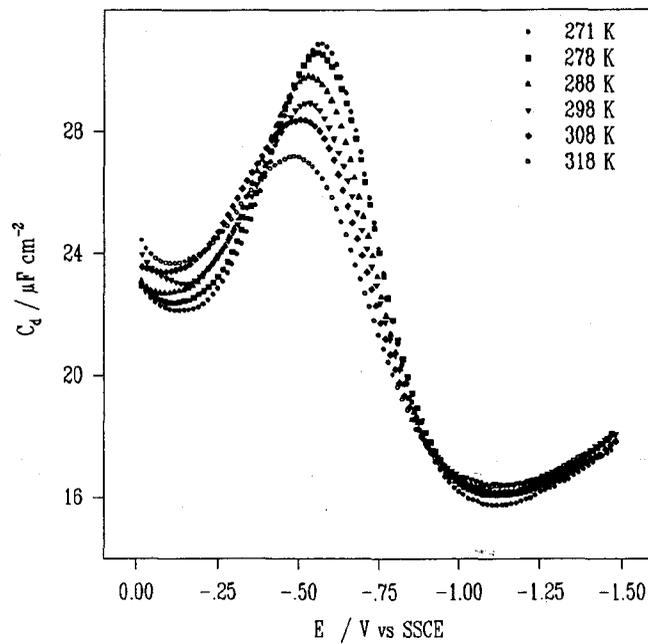


Figura 4.8 – Capacidad diferencial en función del potencial para disoluciones de NaClO_4 1.0 M a distintas temperaturas.

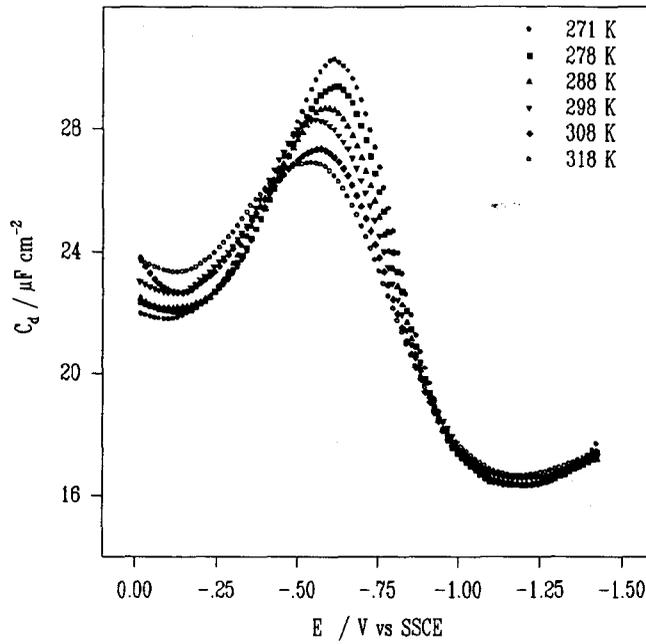


Figura 4.9 – Capacidad diferencial en función del potencial para disoluciones de NaClO_4 2.0 M a distintas temperaturas.

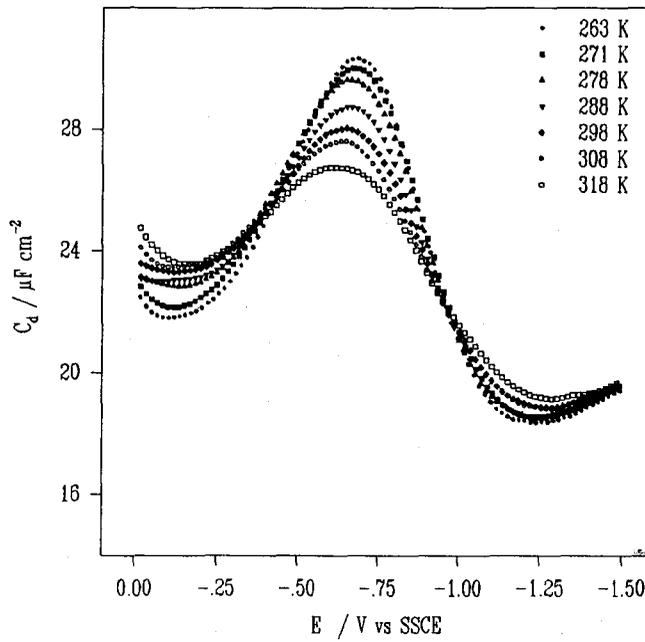


Figura 4.10 – Capacidad diferencial en función del potencial para disoluciones de NaClO_4 4.0 M a distintas temperaturas.

En la Tabla 4.5 se recogen los potenciales de carga cero (E_{pzc}), medidos en una celda no isotérmica, para las distintas disoluciones de NaClO_4 a las temperaturas indicadas, con un error máximo de ± 0.2 mV.

| NaClO_4 / M | T / K | $- E_{pzc}$ / V |
|-------------------------|----------|--------------------|
| 0.5 | 278 | 0.5091 |
| | 288 | 0.5022 |
| | 298 | 0.4955 |
| | 308 | 0.4886 |
| | 318 | 0.4825 |
| 1.0 | 271 | 0.5262 |
| | 278 | 0.5206 |
| | 288 | 0.5144 |
| | 298 | 0.5078 |
| | 308 | 0.5023 |
| | 318 | 0.4963 |
| 2.0 | 271 | 0.5437 |
| | 278 | 0.5399 |
| | 288 | 0.5336 |
| | 298 | 0.5280 |
| | 308 | 0.5226 |
| | 318 | 0.5160 |
| 4.0 | 263 | 0.5702 |
| | 271 | 0.5660 |
| | 278 | 0.5624 |
| | 288 | 0.5580 |
| | 298 | 0.5534 |
| | 308 | 0.5493 |
| | 318 | 0.5450 |

Tabla 4.5 – Potenciales de carga cero experimentales obtenidos en medio NaClO_4 a distintas temperaturas.

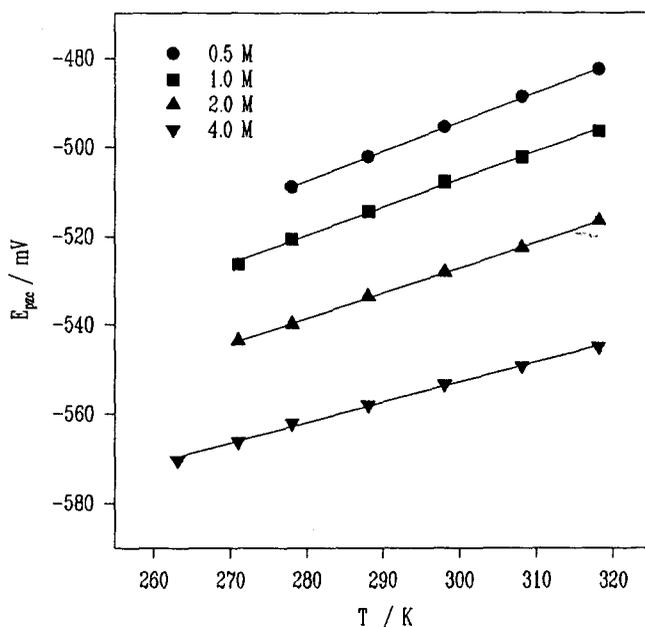


Figura 4.11 – Dependencia del potencial de carga cero con la temperatura, a distintas concentraciones de NaClO_4 .

Los potenciales de carga cero se hacen más positivos al aumentar la temperatura, como puede observarse en la Figura 4.11. Este tipo de comportamiento es análogo al descrito para otros electrolitos [49,50], y en este caso la dependencia puede describirse mediante una función lineal [51], siendo ésta una buena aproximación. En la Tabla 4.6, se recogen los parámetros característicos de la regresión lineal que proporciona los coeficientes de temperatura. En los valores tabulados se encuentran incluidos los correspondientes potenciales de unión líquida de termodifusión, que aparecen como consecuencia de las distintas temperaturas existentes en la unión entre la celda y el puente salino que contiene al electrodo de referencia.

De las ordenadas en el origen obtenidas se puede comentar que aunque los valores obtenidos ofrecen una pequeña dispersión, ello es debido sin duda alguna a la extrapolación de al menos 260 K, y se puede decir que ofrecen un valor aproximadamente constante de -0.696 ± 0.005 V.

| NaClO ₄ / M | - Ordenada / V | Pendiente / V K ⁻¹ | Coef. Regresión |
|---------------------------|-------------------|----------------------------------|--------------------|
| 0.5 | 0.6946 | 668 | 0.999 |
| 1.0 | 0.6957 | 628 | 0.998 |
| 2.0 | 0.6998 | 576 | 0.999 |
| 4.0 | 0.6886 | 452 | 0.997 |



Tabla 4.6 – Parámetros de la regresión lineal de los E_{pzc} en los distintos medios de NaClO₄ estudiados.

Aunque es bien conocido que el anión perclorato posee una baja adsorción específica, la dependencia de E_{pzc} con la temperatura puede proporcionar información sobre la magnitud de este fenómeno. Los valores de E_{pzc} se hacen algo más negativos al aumentar la concentración, lo cual se atribuye a la influencia de la adsorción específica [51]. Además, los valores de E_{pzc} en las disoluciones investigadas muestra una tendencia positiva cuando se incrementa la temperatura, lo que podría estar relacionado con la disminución de la adsorción específica de los aniones perclorato cuando aumenta la temperatura.

El hecho de realizar las medidas experimentales en una celda no isotérmica nos permite comparar los resultados a diferentes concentraciones de electrólito ya que los potenciales de unión líquida de termodifusión no dependen de la concentración [52] y los potenciales de unión líquida a temperatura ambiente pueden ser estimados fácilmente. En caso contrario, es decir, si las medidas experimentales se realizan en una celda isotérmica, es muy complicado comparar resultados de disoluciones a distintas concentraciones porque el potencial del electrodo de referencia debe corregirse con los coeficientes de actividad de las especies involucradas a distintas temperaturas. A pesar de ello, también se han realizado en la bibliografía estimaciones de la dependencia de E_{pzc} con la temperatura en celdas isotérmicas [53–55].

Trasatti [56] ha demostrado que cuando se desprecia la existencia de los potenciales de unión líquida de termodifusión no se puede relacionar $\partial E_{pzc} / \partial T$ solamente con el comportamiento del disolvente en la interfase, aunque es obvio que al aumentar la temperatura

los dipolos de la interfase metal–disolución están menos ordenados.

4.5.2.2 – Cálculo de la caída de potencial en el OHP.

A partir de los datos experimentales obtenidos, es decir, curvas de capacidad y potenciales de carga cero, y haciendo uso de la teoría de Gouy–Chapman se puede calcular la caída de potencial (ϕ_2) en el OHP a distintas temperaturas, lo cual nos va a permitir realizar la corrección del efecto Frumkin para el caso particular de la reacción de reducción del ion Zn^{2+} .

Para ello, se han empleado las ecuaciones (3.4) y (3.5) suponiendo que no existe adsorción específica del anión perclorato en todo el rango de temperaturas estudiadas. En las Figuras 4.12–4.15 se muestran los valores de ϕ_2 calculados en función de la temperatura y concentración de electrolito soporte.

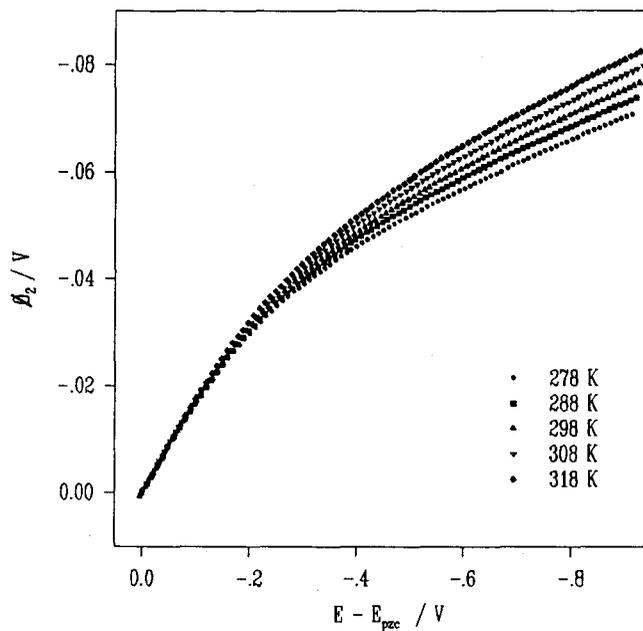


Figura 4.12 – Valores del potencial ϕ_2 en el OHP para $NaClO_4$ 0.5 M, empleando la teoría de Gouy–Chapman.

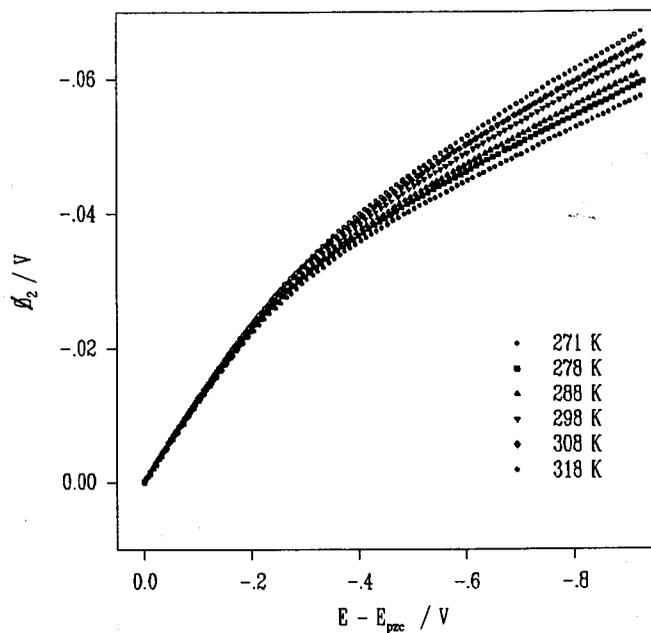


Figura 4.13 – Valores del potencial ϕ_2 en el OHP para NaClO_4 1.0 M, empleando la teoría de Gouy–Chapman.

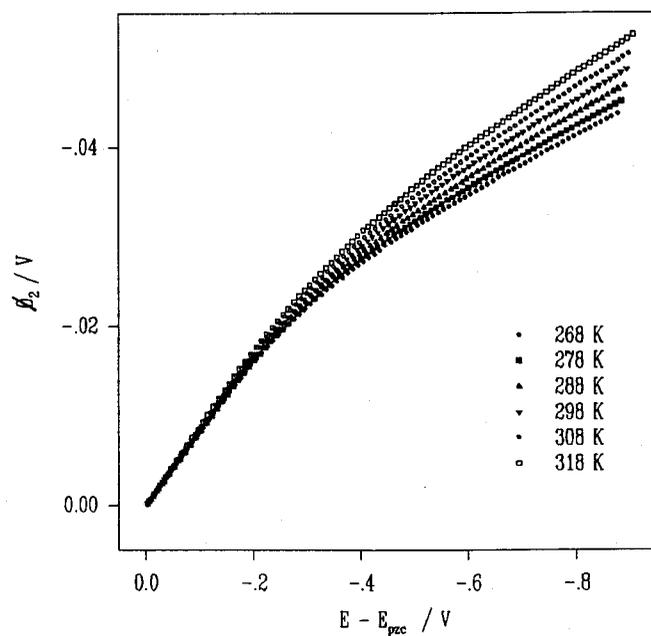


Figura 4.14 – Valores del potencial ϕ_2 en el OHP para NaClO_4 2.0 M, empleando la teoría de Gouy–Chapman.

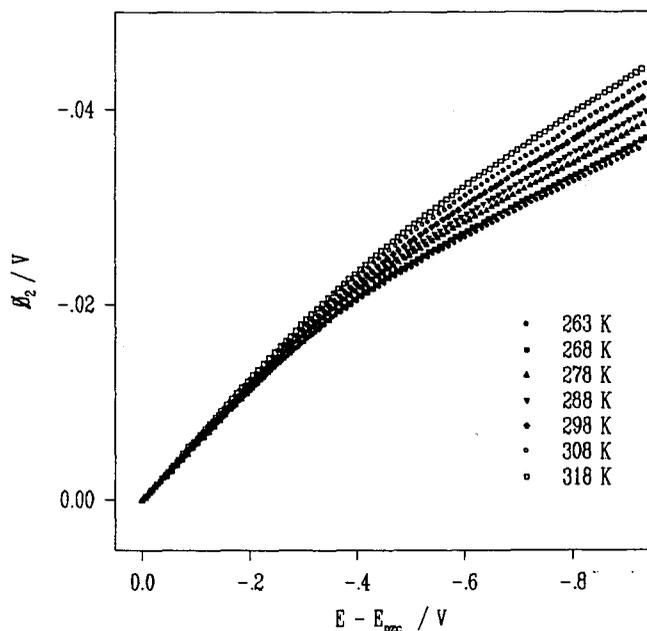


Figura 4.15 – Valores del potencial ϕ_2 en el OHP para NaClO_4 4.0 M, epleando la teoría de Gouy-Chapman.

En estas representaciones se puede apreciar como los valores de ϕ_2 disminuyen con el aumento de la temperatura para una misma concentración de NaClO_4 . Si se comparan los valores obtenidos en función de la concentración se puede observar como éstos disminuyen al aumentar la cantidad de electrólito soporte presente en la disolución.

Hay que mencionar que los valores de ϕ_2 obtenidos usando la teoría de GC son potenciales promedios y que todas las simplificaciones introducidas en la formulación de esta teoría se reflejan en los valores calculados. Por este motivo, muchas veces los potenciales calculados en el OHP están sobreestimados, debido principalmente a la aproximación realizada por Gouy-Chapman en la que se consideran a los iones como portadores de cargas puntuales.

4.5.3 – Reducción del ion Zn^{2+} en medio NaClO_4 .

Las constantes de velocidad de reducción a cada temperatura se han obtenido a partir de los valores de R_{ct} , siguiendo el procedimiento empleado en el Capítulo 3, en un intervalo

de potenciales de unos 250 mV alrededor del potencial de semionda reversible. Es importante destacar que no se realizaron medidas experimentales a más bajas temperaturas, ya que por debajo de las investigadas en este trabajo, en algunos casos, aparecieron máximos polarográficos [57]. De hecho, en el caso de las disoluciones de NaClO_4 0.5 M, las medidas experimentales a más baja temperatura se realizaron empleando un mayor tiempo de vida para la gota de mercurio ($t_r = 4,6$ s), así como mayores tiempos de pulso ($t_p = 6$ s) para evitar la aparición de los mismos. El uso de mayores valores de t_r y t_p con este fin, ha sido ya empleado satisfactoriamente dentro de nuestro grupo de investigación [58].

Las concentraciones de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ se escogieron de modo que se pudiera obtener la mejor calidad posible en los datos experimentales en todo el rango de potenciales y temperaturas analizados. Por ello, las medidas a temperaturas más bajas se realizaron con mayores concentraciones de especie reactiva, excepto en el caso de las disoluciones de NaClO_4 0.5 M donde un ligero aumento de concentración de Zn^{2+} provocaba la aparición de máximos polarográficos.

4.5.3.1 – Resultados y discusión.

Antes de obtener las constantes de velocidad, se han determinado los coeficientes de difusión y potenciales de semionda reversibles mediante técnicas polarográficas, usando la ecuación de Koutecky para las corrientes límites de difusión con de simetría esférica. Los valores de los coeficientes de difusión en la amalgama (D_R) se han interpolado a partir de los datos publicados por Z. Galus [59] que se recogen en la Tabla 4.7. Los resultados obtenidos en los distintos medios salinos de NaClO_4 se recogen en la Tabla 4.8.

| T / K | 263 | 271 | 278 | 288 | 298 | 308 | 318 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|
| $10^5 D_R / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ | 1.42 | 1.47 | 1.48 | 1.53 | 1.60 | 1.74 | 1.90 |

Tabla 4.7 – Coeficientes de difusión del Zn en la amalgama, interpolados a partir de los datos publicados por Z. Galus [59].

| NaClO ₄ / M | T / K | Zn ²⁺ / mM | -E _f ^{1/2} / V | 10 ⁶ D _O / cm ² s | - E _f ^o / V | 10 ³ k _{s1} / cm s ⁻¹ | 10 ² k _{s2} / cm s ⁻¹ | α ₁ | α ₂ |
|---------------------------|----------|--------------------------|---------------------------------------|---|--------------------------------------|---|---|----------------|----------------|
| 0.5 | 278 | 5,10 | 1.014 | 3.5 | 1.023 | 1.7 | 4.1 | 0.48 | 0.53 |
| | 288 | 5,10 | 1.006 | 4.8 | 1.013 | 3.5 | 6.1 | 0.47 | 0.53 |
| | 298 | 5,10 | 0.997 | 6.8 | 1.003 | 6.7 | 6.6 | 0.48 | 0.54 |
| | 308 | 5,10 | 0.987 | 8.5 | 0.992 | 11.6 | 8.4 | 0.49 | 0.53 |
| | 318 | 5,10 | 0.980 | 11.0 | 0.984 | 16.1 | 17.6 | 0.48 | 0.53 |
| 1.0 | 271 | 15 | 1.008 | 2.7 | 1.018 | 0.5 | 2.5 | 0.51 | 0.58 |
| | 278 | 6,20 | 1.000 | 4.0 | 1.008 | 1.0 | 3.0 | 0.52 | 0.53 |
| | 288 | 6,20 | 0.995 | 4.8 | 1.002 | 2.0 | 3.7 | 0.49 | 0.53 |
| | 298 | 6,20 | 0.985 | 6.7 | 0.991 | 3.6 | 5.5 | 0.50 | 0.53 |
| | 308 | 6,20 | 0.977 | 8.6 | 0.982 | 6.3 | 7.3 | 0.50 | 0.52 |
| | 318 | 6,20 | 0.965 | 12.0 | 0.968 | 11.8 | 13.2 | 0.49 | 0.56 |
| 2.0 | 271 | 20 | 0.992 | 2.8 | 1.002 | 0.4 | 2.5 | 0.48 | 0.57 |
| | 278 | 20 | 0.988 | 3.6 | 0.997 | 0.7 | 2.9 | 0.47 | 0.53 |
| | 288 | 20 | 0.982 | 4.6 | 0.990 | 1.4 | 4.2 | 0.47 | 0.53 |
| | 298 | 6,20 | 0.975 | 6.1 | 0.981 | 2.6 | 7.3 | 0.46 | 0.53 |
| | 308 | 6,20 | 0.964 | 7.6 | 0.969 | 4.6 | 10.0 | 0.48 | 0.53 |
| | 318 | 6,20 | 0.954 | 10.0 | 0.958 | 7.6 | 16.8 | 0.50 | 0.53 |
| 4.0 | 263 | 30 | 0.972 | 1.7 | 0.984 | 0.3 | 4.9 | 0.46 | 0.64 |
| | 271 | 20 | 0.969 | 2.3 | 0.980 | 0.6 | 3.0 | 0.44 | 0.53 |
| | 278 | 20 | 0.962 | 3.0 | 0.972 | 1.0 | 4.4 | 0.44 | 0.53 |
| | 288 | 6,20 | 0.953 | 3.9 | 0.961 | 2.0 | 6.5 | 0.44 | 0.53 |
| | 298 | 6,20 | 0.944 | 5.2 | 0.951 | 3.5 | 9.4 | 0.43 | 0.53 |
| | 308 | 6,20 | 0.933 | 6.5 | 0.940 | 6.1 | 14.3 | 0.43 | 0.53 |
| | 318 | 6,20 | 0.919 | 8.4 | 0.925 | 10.4 | 24.7 | 0.43 | 0.53 |

Tabla 4.8 – Parámetros característicos del mecanismo de reducción de catión Zn²⁺ en medio NaClO₄ a distintas temperaturas (potencial estándar formal, constante de velocidad y coeficiente de transferencia) para cada una de las etapas de la reacción, según la ecuación (1.56).

Como se ha comentado previamente, puede apreciarse en las Figuras 4.17, 4.19, 4.21 y 4.23 que las constantes de velocidad obtenidas experimentalmente a temperaturas más bajas poseen cierta dispersión que desaparece conforme aumenta el valor de T . Esta dispersión que es muy marcada para los valores de las constantes de velocidad no aparece en los valores de R_{ct} , como puede observarse también en las Figuras 4.16, 4.18, 4.20 y 4.22. Por ello, se han utilizado los valores de R_{ct} para realizar el ajuste al mecanismo, tal y como se indicó en el Capítulo 1 de esta memoria.

En las Figuras 4.16–4.23 se muestran los resultados obtenidos en los distintos medios de NaClO_4 para R_{ct} y $\ln k_f$ a las temperaturas analizadas en cada caso, donde los puntos representan los valores experimentales y las líneas los valores obtenidos después del ajuste al mecanismo de reducción del ion Zn^{2+} .

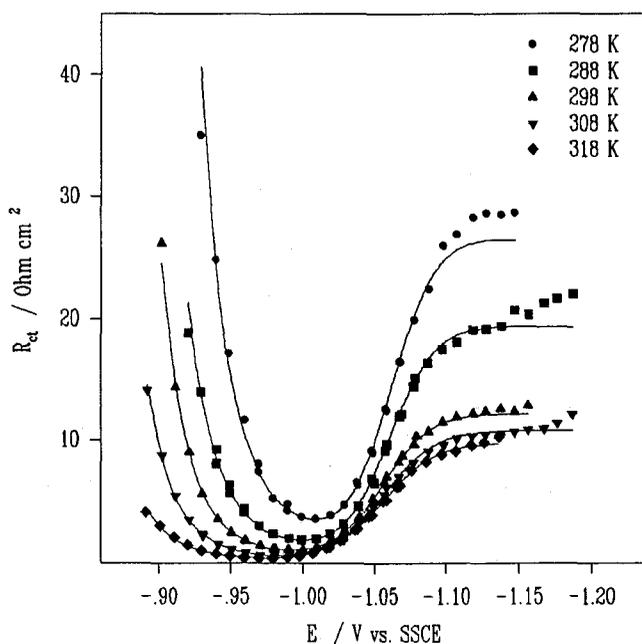


Figura 4.16 – R_{ct} en función del potencial para disoluciones de NaClO_4 0.5 M a distintas temperaturas.

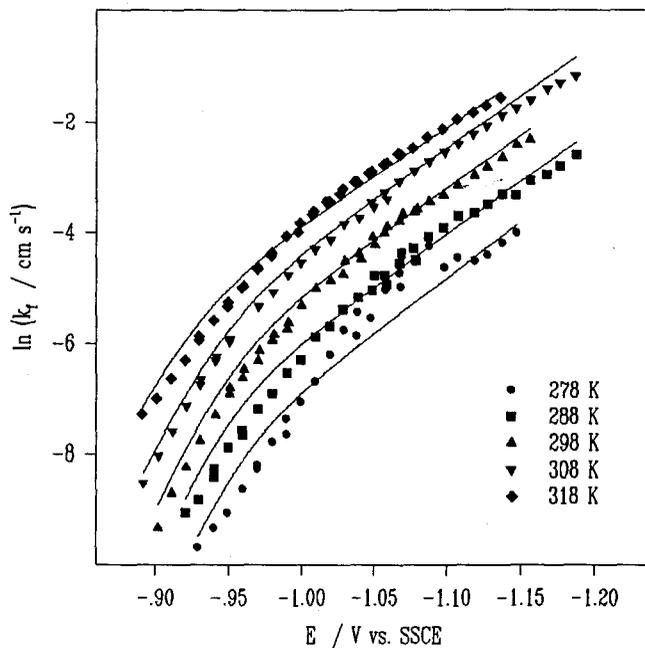


Figura 4.17 – $\ln k_f$ en función del potencial para disoluciones de NaClO_4 0.5 M a distintas temperaturas.

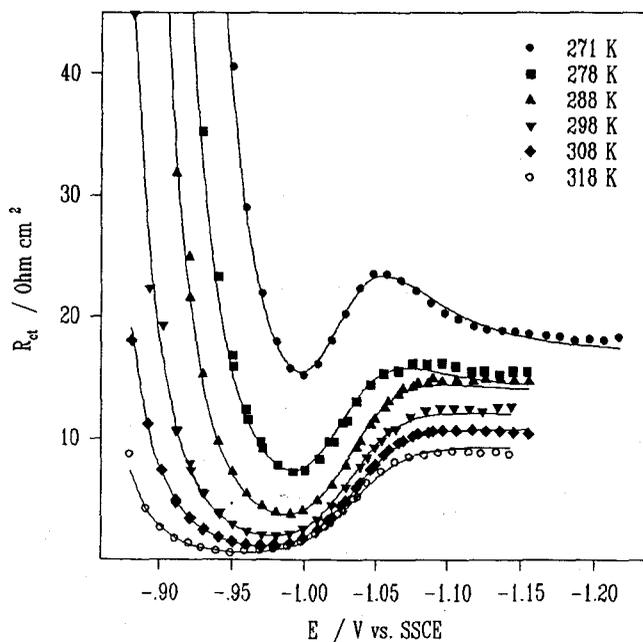


Figura 4.18 – R_{ct} en función del potencial para disoluciones de NaClO_4 1.0 M a distintas temperaturas.

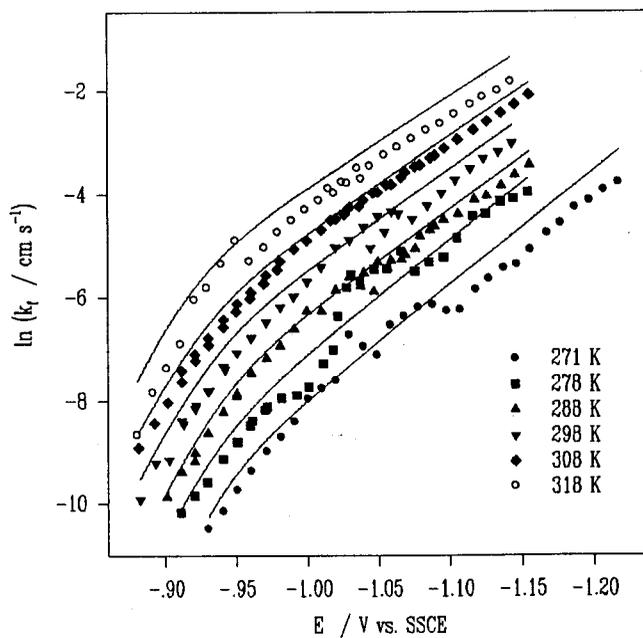


Figura 4.19 - $\ln k_f$ en función del potencial para disoluciones de NaClO_4 1.0 M a distintas temperaturas.

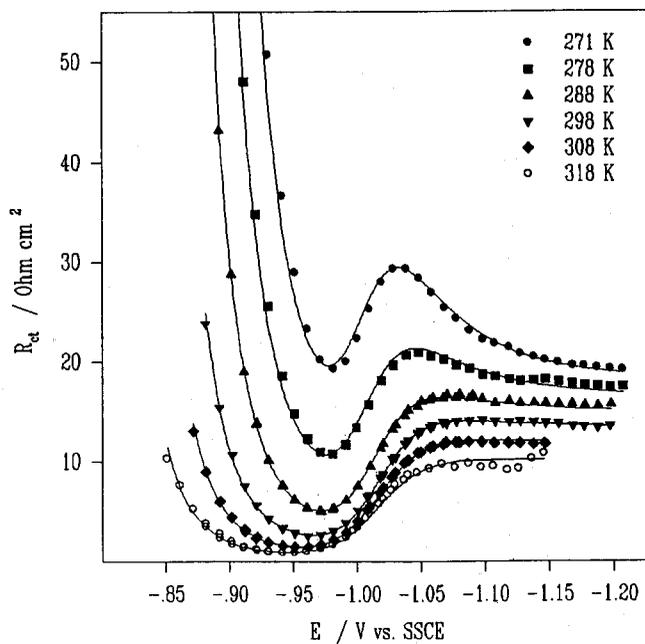


Figura 4.20 - R_{ct} en función del potencial para disoluciones de NaClO_4 2.0 M a distintas temperaturas.

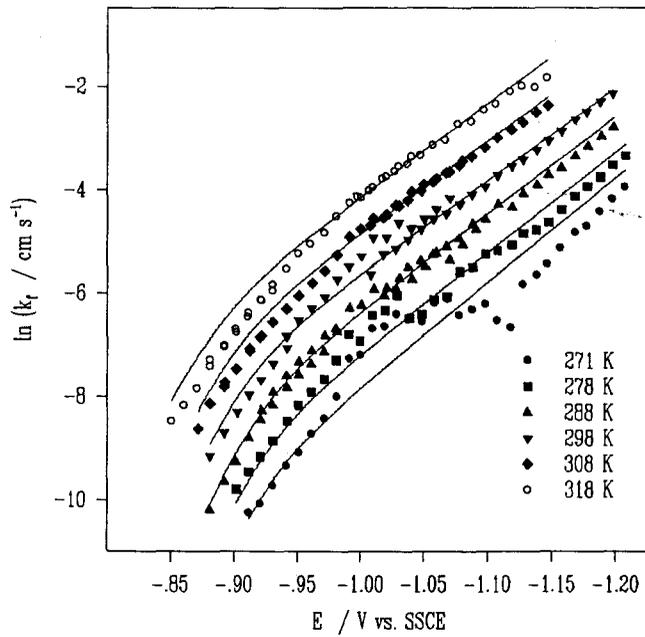


Figura 4.21 - $\ln k_f$ en función del potencial para disoluciones de NaClO_4 2.0 M a distintas temperaturas.

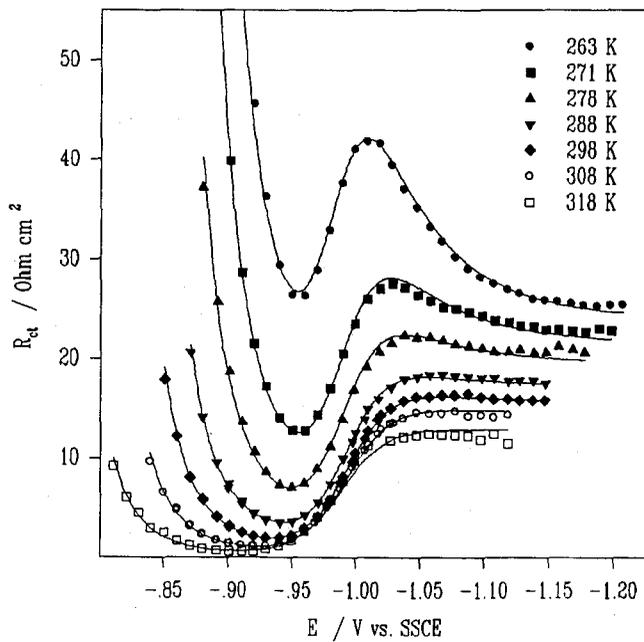


Figura 4.22 - R_{ct} en función del potencial para disoluciones de NaClO_4 4.0 M a distintas temperaturas.

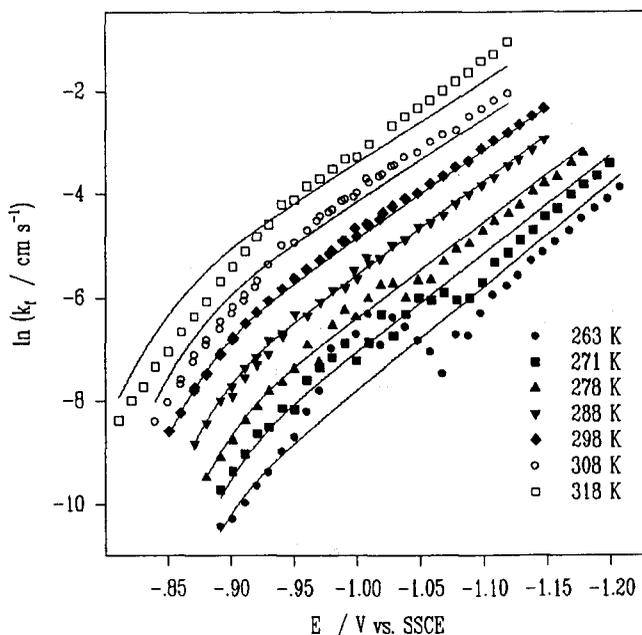


Figura 4.23 – $\ln k_f$ en función del potencial para disoluciones de NaClO_4 4.0 M a distintas temperaturas.

En estas representaciones gráficas se puede observar como a medida que aumenta la temperatura aumentan las constantes de velocidad, lo cual es previsible tanto por la ecuación que representa el mecanismo de esta reacción como por la idea general que a mayor temperatura existe mayor agitación térmica, y por tanto, el transporte de materia desde la disolución hacia el electrodo está más favorecido, aumentando, de modo general, la velocidad de la reacción electroquímica.

También puede comprobarse como en las curvas de R_{ct} correspondientes a las temperaturas más bajas, los valores experimentales muestran un descenso continuado cuando el potencial se hace muy negativo. Este comportamiento no se había observado en el análisis a 25°C, sin embargo, puede encontrarse descrito en la bibliografía por Koene y cols. [60] para esta misma reacción en el caso de emplear amalgamas compuestas por indio, talio y mercurio. Así pues, podría pensarse que bajo nuestras condiciones experimentales se produce una variación tanto en la composición como en la estructura del producto de reacción, esto es, en la amalgama de zinc. De todos modos, este no es el objetivo principal del presente trabajo

y permanece como un posible objetivo para ampliar el estudio realizado en esta memoria.

4.5.3.2 - Obtención de parámetros termodinámicos.

A partir de los datos experimentales expuestos anteriormente se pueden obtener fácilmente parámetros termodinámicos. De las representaciones gráficas de los potenciales formales estándar obtenidos frente a la temperatura absoluta, para la reacción de reducción del Zn^{2+} , podemos obtener el cambio entrópico asociado a esta transferencia electrónica, empleando para ello la ecuación (4.3). A partir de las pendientes de estas representaciones lineales, se obtienen los valores de ΔS° recogidos en la Tabla 4.9.

| NaClO ₄ / M | $10^3 (\partial E_o^f / \partial T)_P$ / V K ⁻¹ | r ² | ΔS° / J K ⁻¹ mol ⁻¹ |
|---------------------------|---|----------------|---|
| 0.5 | 0.99 | 0.99 | 191 |
| 1.0 | 1.00 | 0.99 | 193 |
| 2.0 | 0.99 | 0.99 | 191 |
| 4.0 | 1.10 | 0.99 | 212 |

Tabla 4.9 - Valores calculados de ΔS° para la reacción de reducción del ion Zn^{2+} en medio NaClO₄.

De los datos tabulados en la Tabla 4.9, podemos obtener un valor medio para ΔS° de $197 \pm 10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Como puede observarse, no existe una gran diferencia del valor de ΔS_o calculado para las reacciones de reducción del ion Zn^{2+} y Cr^{3+} , aun teniendo en cuenta las diferencias existentes entre ambas especies reactivas, tanto en el número de electrones involucrados en la reacción como en la naturaleza de ambos cationes o sus interacciones específicas con el disolvente.

De la dependencia de los coeficientes de difusión con el inverso de la temperatura, se pueden obtener las energías de activación de difusión (E_d), empleando la ecuación (4.38), cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.10, para la reacción de reducción de Zn^{2+} en medio NaClO₄.

| NaClO ₄ / M | $-10^3 \partial \ln D_0 / \partial (1/T)$ / cm ² s ⁻¹ K | r ² | E _a / kJ mol ⁻¹ |
|---------------------------|--|----------------|--|
| 0.5 | 2.53 | 0.99 | 21.1 |
| 1.0 | 2.44 | 0.98 | 21.4 |
| 2.0 | 2.27 | 0.99 | 18.9 |
| 4.0 | 2.28 | 0.99 | 19.9 |

Tabla 4.10 – Valores de energía de activación de difusión (E_a) calculados para la reacción de reducción del ion Zn²⁺ en medio NaClO₄.

De estos valores de E_a podemos extraer un valor medio para el proceso de difusión de 20.3 ± 1.2 kJ mol⁻¹. Como puede observarse en la Tabla 4.10, las energías de activación calculadas a partir de la reducción de ambos cationes conduce a valores independientes tanto de la concentración de NaClO₄ como de la especie reactiva implicada (Zn²⁺ o Cr³⁺), pudiéndose ofrecer en ambos casos un valor medio para la energía de activación de difusión igual a 20.5 kJ mol⁻¹.

A partir de las constantes de velocidad de la reacción de reducción se pueden obtener, usando la ecuación (4.7), las entalpías de activación correspondientes. Si aplicamos dicha ecuación a las constantes de velocidad, recogidas en la Tabla 4.8, para la reducción del Zn²⁺ en medio NaClO₄, obtendremos la llamada entalpía de activación aparente pues contiene la contribución de la doble capa eléctrica.

Así pues, a partir de los datos de la Tabla 4.8 se pueden obtener los valores para la entalpía de activación aparente (ΔH^{ap}), que se muestran en la Tabla 4.11.

| NaClO ₄ / M | $-10^3 \partial \ln k_s / \partial(1/T)$ / cm s ⁻¹ K | r ² | ΔH^{ap} / kJ mol ⁻¹ |
|---------------------------|--|----------------|---|
| 0.5 | 4.88 | 0.99 | 40.6 |
| 1.0 | 5.25 | 0.99 | 43.6 |
| 2.0 | 5.19 | 0.99 | 43.1 |
| 4.0 | 5.09 | 0.99 | 42.3 |

Tabla 4.11 – Valores calculados de ΔH^{ap} para la reacción de reducción del ion Zn²⁺, en medio NaClO₄.

Para obtener los valores de las entalpías "reales" de activación es necesario evaluar la contribución de la doble capa mediante la corrección de Frumkin. Así pues, se pueden calcular los valores de ΔH_F^* usando la ecuación (4.20) para celdas isotérmicas. Sin embargo, cuando las medidas experimentales se realizan en celdas no isotérmicas entonces dicha expresión ya no es válida, pues las derivadas deben calcularse a valores constantes de ϕ^m en lugar de a η constante. Ello es debido a que en este tipo de celdas solamente se varía la temperatura del electrodo de trabajo y, por tanto, se puede considerar que la dependencia de las uniones térmicas son despreciables. De este modo, la contribución de la doble capa a la entalpía total de activación, ΔH_{CC}^* , puede calcularse a partir de los datos experimentales de doble capa, empleando una ecuación similar a la (4.25):

$$\left[\frac{\partial(\phi_2/T)}{\partial(1/T)} \right]_{\phi^m} = \left[\frac{\partial(\phi_2/T)}{\partial(1/T)} \right]_{q^m} - \frac{C}{TC_d} \left[\frac{\partial \phi^m}{\partial(1/T)} \right]_{q^m} \quad (4.44)$$

Así, y como ya hemos mencionando anteriormente, cuando se mantiene a temperatura constante el electrodo de referencia se puede observar un cambio hacia valores más positivos de E_{pzc} con la temperatura. En estas condiciones, si se considera despreciable la dependencia de los potenciales de unión líquida con la temperatura, las contribuciones de la diferencia de potencial entre el electrodo polarizable y el electrodo de referencia con respecto al potencial interno del electrodo de Hg puede suponerse constante. En la Figura 4.24 se muestra una representación de $Y = F [\partial(\phi_2/T) / \partial(1/T)]_{\phi^m}$ frente al potencial electródico en función de

la concentración de electrólito.

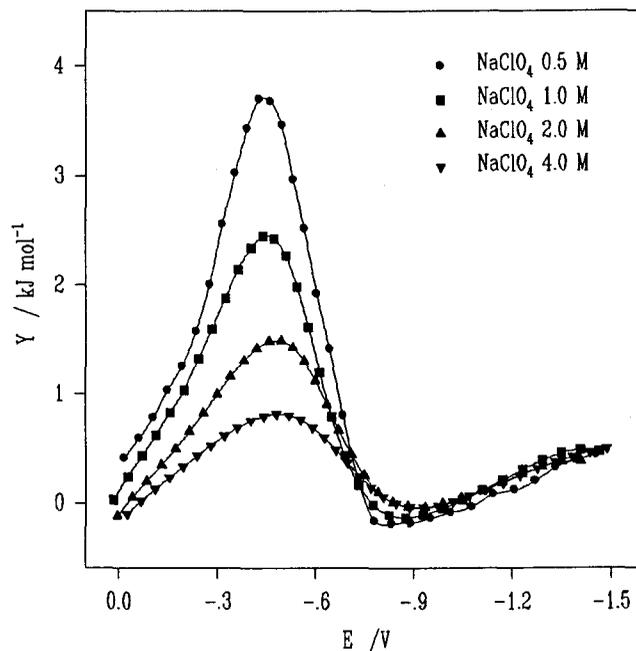


Figura 4.24 – Representación del parámetro de Gouy–Chapman (Y) frente al potencial eléctrico para NaClO₄ a distintas concentraciones de electrólito.

Como puede observarse, las curvas son positivas para potenciales más positivos que -0.6 V, pasan por cero y se hacen negativas para potenciales más negativos. Los efectos son más acusados para las disoluciones más diluidas donde como es de esperar los efectos debidos a la doble capa son más importantes y para valores de potencial más positivos que E_{pzc} .

4.5.3.3 – Corrección del efecto Frumkin.

Los valores de ΔH_F^* se han obtenido, siguiendo la ecuación (4.20), de las representaciones $(zF\phi_2/RT) + \ln k_f$ frente a $\eta - \phi_2$. Las Figuras 4.25–4.28 muestran para los distintos medios de NaClO₄ estas representaciones pero empleando en abscisas $E - \phi_2$.

De estas representaciones se han obtenido empleando la ecuación (1.56), que describe el mecanismo, los parámetros característicos de la reacción de reducción. Los mencionados resultados se encuentran recogidos en la Tabla 4.12.

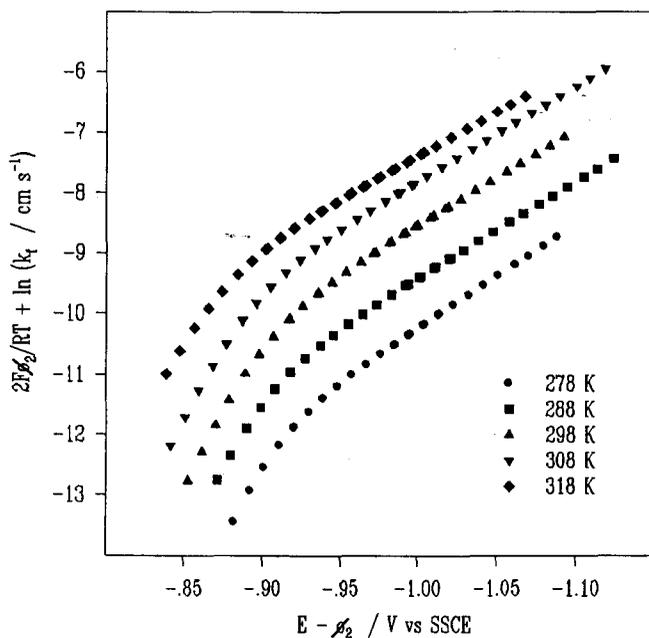


Figura 4.25 – Corrección del efecto Frumkin para la reducción del Zn^{2+} en medio $NaClO_4$ 0.5 M a distintas temperaturas.

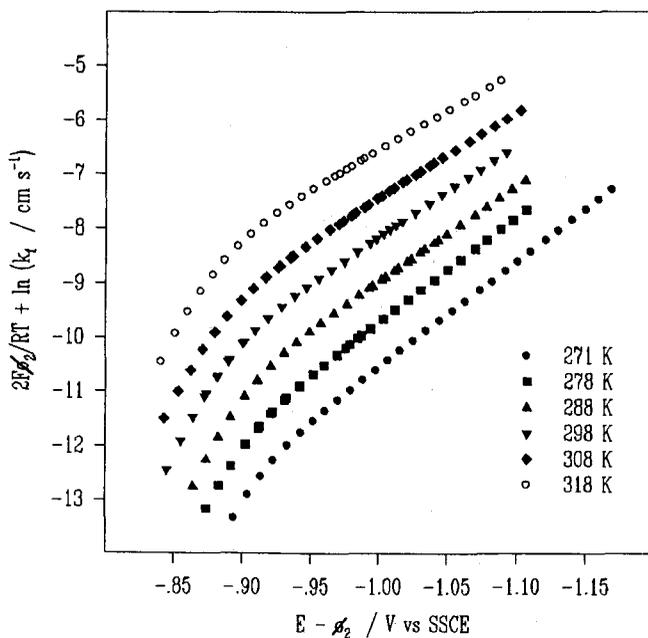


Figura 4.26 – Corrección del efecto Frumkin para la reducción del Zn^{2+} en medio $NaClO_4$ 1.0 M a distintas temperaturas.

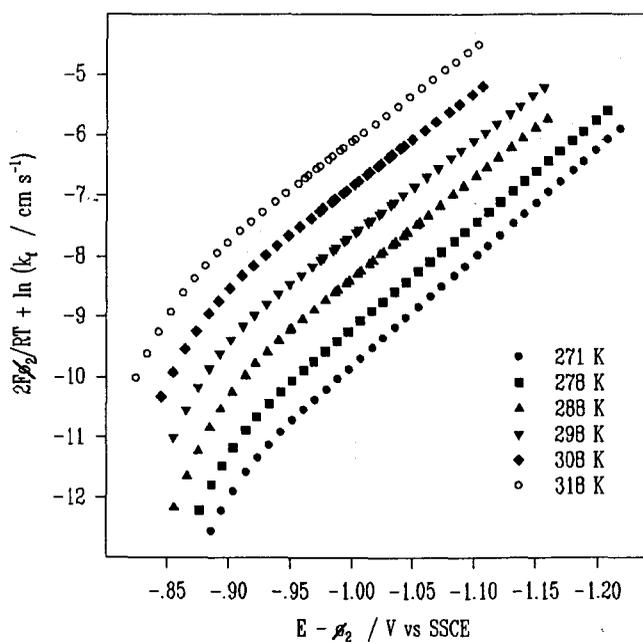


Figura 4.27 - Corrección del efecto Frumkin para la reducción del Zn^{2+} en medio NaClO_4 2.0 M a distintas temperaturas.

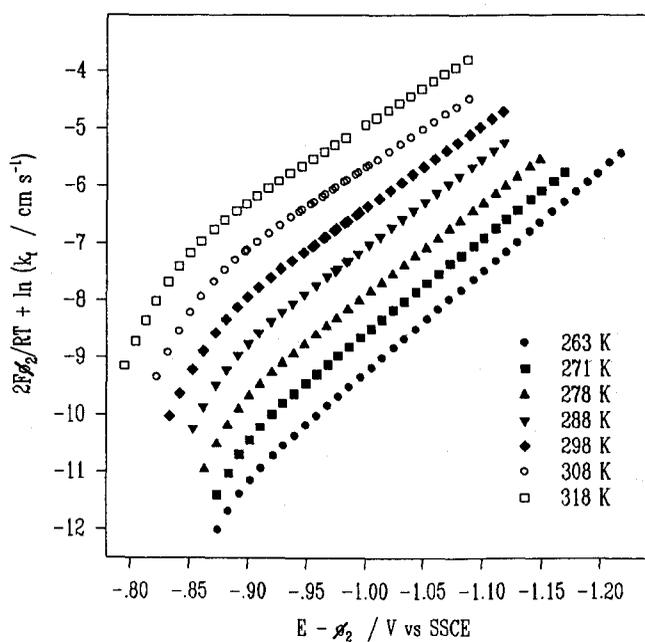


Figura 4.28 - Corrección del efecto Frumkin para la reducción del Zn^{2+} en medio NaClO_4 4.0 M a distintas temperaturas.



| NaClO ₄ / M | T / K | 10 ⁴ k _{s1} / cm s ⁻¹ | 10 ² k _{s2} / cm s ⁻¹ | α ₁ | α ₂ |
|---------------------------|----------|---|---|----------------|----------------|
| 0.5 | 278 | 0.5 | 2.8 | 0.41 | 0.62 |
| | 288 | 1.0 | 3.8 | 0.40 | 0.61 |
| | 298 | 2.0 | 3.8 | 0.41 | 0.60 |
| | 308 | 3.6 | 4.7 | 0.41 | 0.59 |
| | 318 | 4.9 | 7.9 | 0.39 | 0.56 |
| 1.0 | 278 | 0.7 | 2.6 | 0.44 | 0.62 |
| | 288 | 1.3 | 2.7 | 0.43 | 0.61 |
| | 298 | 2.5 | 4.2 | 0.43 | 0.60 |
| | 308 | 4.5 | 4.3 | 0.42 | 0.56 |
| | 318 | 8.8 | 8.5 | 0.42 | 0.59 |
| 2.0 | 278 | 0.9 | 3.0 | 0.41 | 0.63 |
| | 288 | 1.9 | 4.3 | 0.41 | 0.62 |
| | 298 | 3.5 | 6.6 | 0.40 | 0.60 |
| | 308 | 6.6 | 8.6 | 0.41 | 0.59 |
| | 318 | 11.4 | 12.6 | 0.42 | 0.56 |
| 4.0 | 278 | 2.3 | 4.8 | 0.39 | 0.62 |
| | 288 | 4.7 | 6.1 | 0.39 | 0.59 |
| | 298 | 8.4 | 7.5 | 0.37 | 0.55 |
| | 308 | 14.9 | 11.4 | 0.36 | 0.55 |
| | 318 | 26.9 | 19.3 | 0.36 | 0.53 |

Tabla 4.12 – Parámetros característicos del mecanismo de reducción de catión Zn²⁺ en medio NaClO₄ a distintas temperaturas corregidos del efecto Frumkin, según la ecuación (1.56).

En esta tabla, podemos observar como los coeficientes de transferencia α₁ permanecen constantes dentro del error experimental. En el caso de α₂ los valores obtenidos disminuyen marcadamente con T (aproximadamente en 0.1 unidad) y además, poseen valores relativamente altos. Posteriormente, se analizará esta dependencia de α₂ con T.

De las representaciones de las constantes de velocidad k_{s1} y k_{s2} frente al inverso de la temperatura se obtienen los valores ΔH_F^\ddagger , recogidos en las Tablas 4.13 y 4.14, para las dos etapas electrónicas de la reacción de reducción del ion Zn^{2+} en medio $NaClO_4$.

| $NaClO_4$ / M | $-10^3 \partial \ln k_{s1} / \partial (1/T)$ / $cm \ s^{-1} \ K$ | r^2 | ΔH_F^\ddagger / $kJ \ mol^{-1}$ |
|------------------|---|-------|--|
| 0.5 | 5.13 | 0.99 | 42.6 |
| 1.0 | 5.55 | 0.99 | 46.1 |
| 2.0 | 5.48 | 0.99 | 45.5 |
| 4.0 | 5.38 | 0.99 | 44.7 |

Tabla 4.13 – Valores calculados de ΔH_F^\ddagger para la primera transferencia electrónica de la reducción del ion Zn^{2+} en medio $NaClO_4$.

| $NaClO_4$ / M | $-10^3 \partial \ln k_{s1} / \partial (1/T)$ / $cm \ s^{-1} \ K$ | r^2 | ΔH_F^\ddagger / $kJ \ mol^{-1}$ |
|------------------|---|-------|--|
| 0.5 | 1.99 | 0.97 | 16.6 |
| 1.0 | 2.42 | 0.98 | 20.1 |
| 2.0 | 3.14 | 0.97 | 26.1 |
| 4.0 | 2.99 | 0.96 | 25.0 |

Tabla 4.14 – Valores calculados de ΔH_F^\ddagger para la segunda transferencia electrónica de la reducción del ion Zn^{2+} en medio $NaClO_4$.

De esta primera tabla, se obtiene un valor medio de ΔH_F^\ddagger para la primera etapa electrónica de $45 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$, mientras que de la segunda tabla se extrae un valor medio para la segunda etapa electrónica de $22 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$, que como puede observarse se obtiene con un mayor error que la anterior, lo cual está determinado por la menor precisión existente en los datos experimentales en esa zona de potenciales.

4.5.3.4 – Dependencia de la entalpía real aparente de activación con el sobrepotencial.

Como señalamos anteriormente a la vista de los resultados mostrados en la Tabla 4.12, parece evidente que el coeficiente de transferencia correspondiente a la segunda etapa de transferencia electrónica (α_2) depende de la temperatura. Ya que este es un resultado importante por cuanto podría arrojar nuevas evidencias sobre el mecanismo por el que transcurre la reacción, parece necesario realizar un estudio cuidadoso de esta nueva evidencia.

Por ello, se han determinado los coeficientes de transferencia aparentes α_a en función del sobrepotencial a partir de la expresión [61]:

$$\alpha_a n = - \left(\frac{RT}{F} \frac{\partial \ln k_f}{\partial \eta} - z_A \frac{\partial \phi_2}{\partial \eta} \right) \left(1 - \frac{\partial \phi_2}{\partial \eta} \right)^{-1} \quad (4.45)$$

donde se tiene en cuenta la influencia de la doble capa sobre los valores experimentales de las constantes de velocidad. Ya que disponemos de la ecuación del mecanismo y sus parámetros característicos, recogidos en la Tabla 4.8, podemos reproducir los valores experimentales de $\ln k_f$ y además extender el rango de potencial para realizar este estudio, lo cual nos va a permitir extraer las correspondientes conclusiones con una mayor claridad. Los valores estimados de α_a se muestran en la Figuras 4.29–4.32, para las distintas concentraciones de NaClO_4 investigadas.

La región delimitada por las líneas verticales muestra la zona donde se han obtenido resultados experimentalmente, mientras que fuera de esta zona se encuentran los valores extrapolados a partir de la ecuación del mecanismo de doble transferencia electrónica.

Como puede observarse en todas estas representaciones, los valores de α_a de la primera etapa electrónica parecen ser independientes de la temperatura investigada mientras que los valores de α_a de la segunda etapa electrónica son los que varían apreciablemente con la temperatura, como ya se mencionó anteriormente.

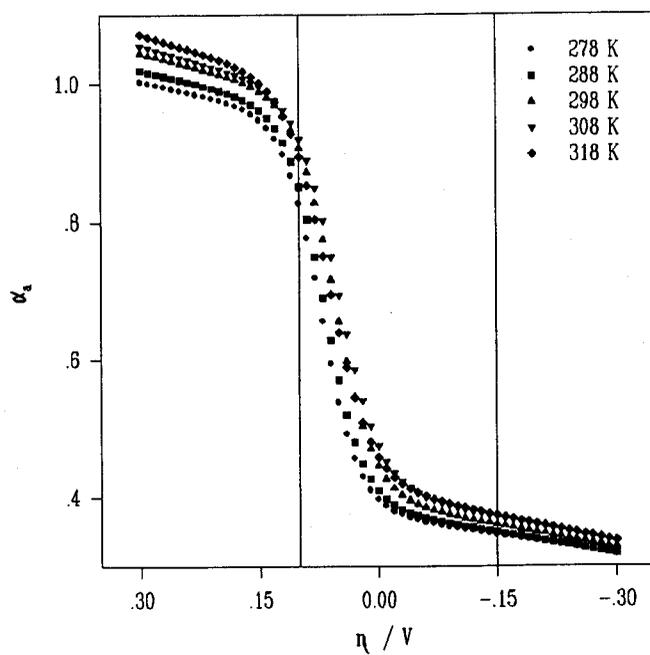


Figura 4.29 - Valores de α_a para la reacción de reducción del ion Zn^{2+} en medio $NaClO_4$ 0.5 M.

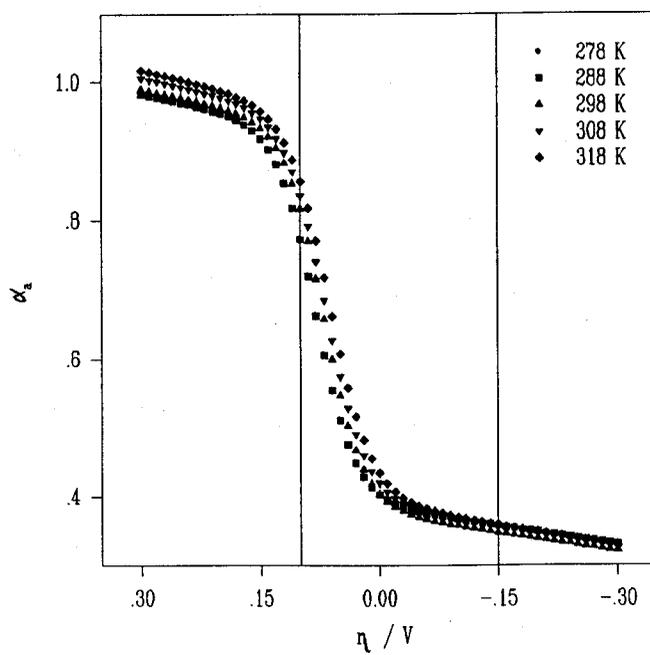


Figura 4.30 - Valores de α_a para la reacción de reducción del ion Zn^{2+} en medio $NaClO_4$ 1.0 M.

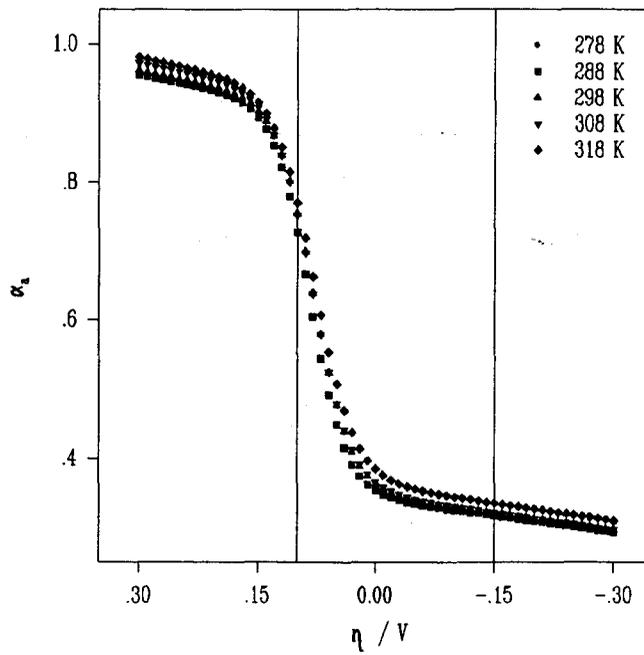


Figura 4.31 – Valores de α_a para la reacción de reducción del ion Zn^{2+} en medio $NaClO_4$ 2.0 M.

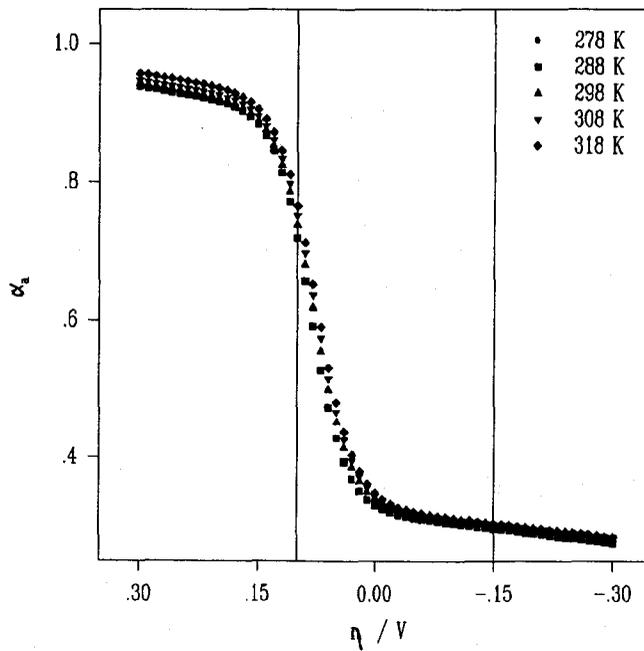


Figura 4.32 – Valores de α_a para la reacción de reducción del ion Zn^{2+} en medio $NaClO_4$ 4.0 M.

En estas representaciones se puede advertir como la magnitud de la dependencia de α_a con T para la segunda etapa de transferencia electrónica depende de la concentración de electrólito soporte presente en la disolución, decreciendo además al aumentar la concentración de NaClO₄. Este efecto es un comportamiento característico debido a la corrección de la doble capa empleando la teoría de Gouy–Chapman. Por ello, en la Figura 4.33, correspondiente a la concentración 0.5 M de NaClO₄, se han incluido las distintas contribuciones existentes en la ecuación (4.45) a los valores de α_a , siendo (a) el primer término, (b) el segundo término y (c) el denominador.

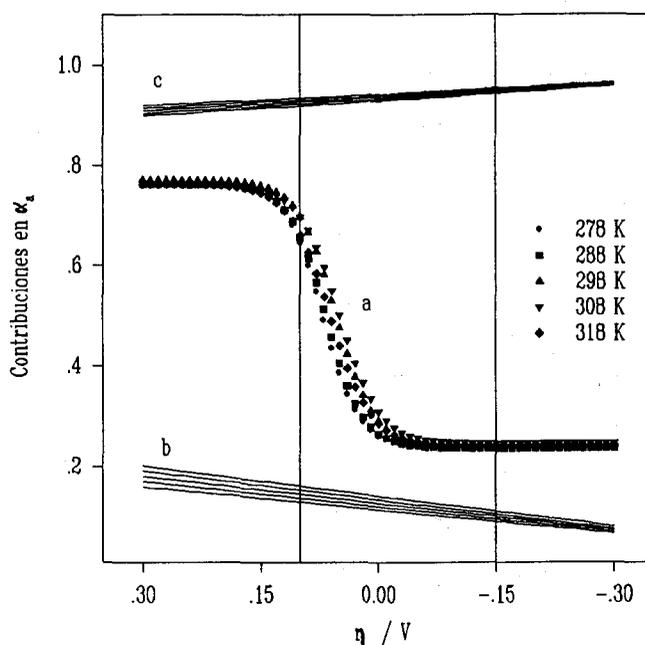


Figura 4.33 – Contribuciones existentes en α_a para la reacción de reducción del ion Zn²⁺ en medio NaClO₄ 0.5 M.

Claramente, se puede deducir de esta representación gráfica que la dependencia de α_a con T para la segunda etapa electrónica es ficticia ya que se debe única y exclusivamente a la corrección de la doble capa realizada. El primer término (a) de la ecuación (4.45) que es la principal contribución a α_a , y que se obtiene directamente de los datos experimentales, no muestra dependencia alguna de ambas transferencias electrónicas con T. Sin embargo los dos términos derivados de la teoría de Gouy–Chapman (b y c) muestran como la variación de

éstos con T son los que pueden llevar a obtener conclusiones erróneas.

La entalpía real aparente de activación, ΔH_{ar}^{\ddagger} , puede calcularse a partir de los datos cinéticos y de doble capa a sobrepotencial constante ajustando los valores de las constantes de velocidad y caída de potencial a través de la capa difusa divididos por la temperatura a una línea recta en el espacio recíproco de T, determinando la pendiente por el método de los mínimos cuadrados, de acuerdo con la expresión [61]:

$$\Delta H_{ar}^{\ddagger} = -R \left[\frac{\partial \ln k_f}{\partial (1/T)} \right]_{\eta} - (z_A - \alpha_a n) F \left[\frac{\partial (\phi_2/T)}{\partial (1/T)} \right]_{\eta} - \alpha_a n F \eta \quad (4.46)$$

ΔH_{ar}^{\ddagger} se denomina aparente porque los resultados experimentales sugieren que la reacción es compleja, es decir, los parámetros cinéticos no son los característicos de una etapa simple sino más bien una combinación de etapas cuya importancia relativa varía con el potencial aplicado. Los valores de ΔH_{ar}^{\ddagger} se muestran en las Figuras 4.34–4.37 en función de la concentración de NaClO_4 .

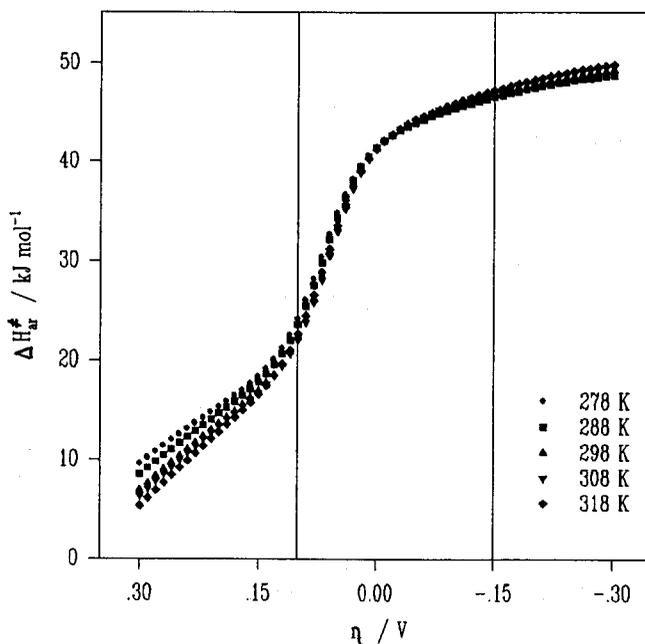


Figura 4.34 – Dependencia de la entalpía real aparente de activación con el sobrepotencial para la reducción del Zn^{2+} en NaClO_4 0.5 M.

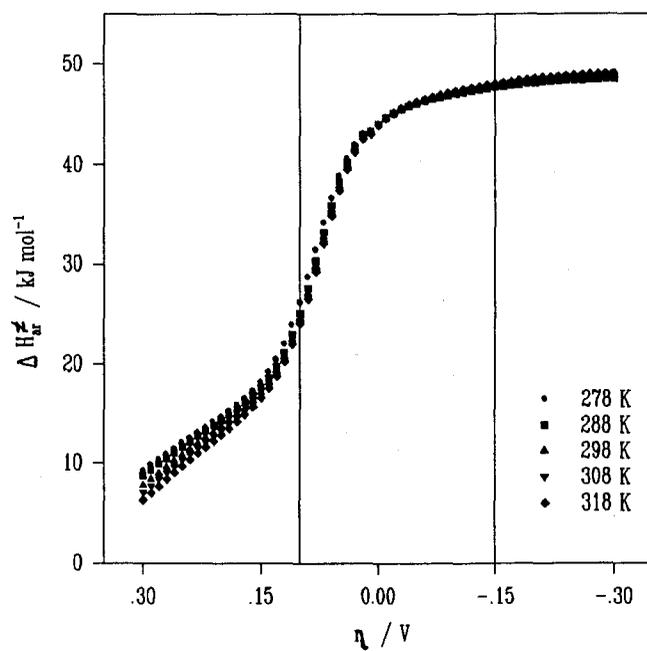


Figura 4.35 – Dependencia de la entalpía real aparente de activación con el sobrepotencial para la reducción del Zn^{2+} en NaClO_4 1.0 M.

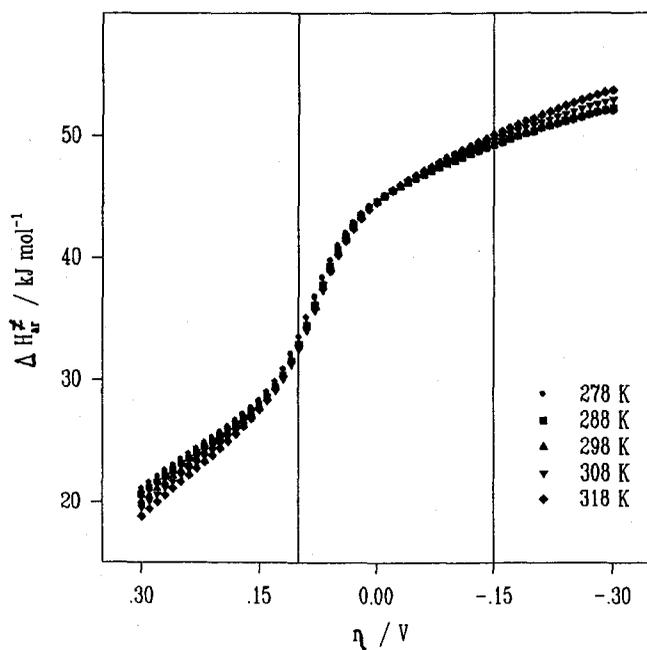


Figura 4.36 – Dependencia de la entalpía real aparente de activación con el sobrepotencial para la reducción del Zn^{2+} en NaClO_4 2.0 M.

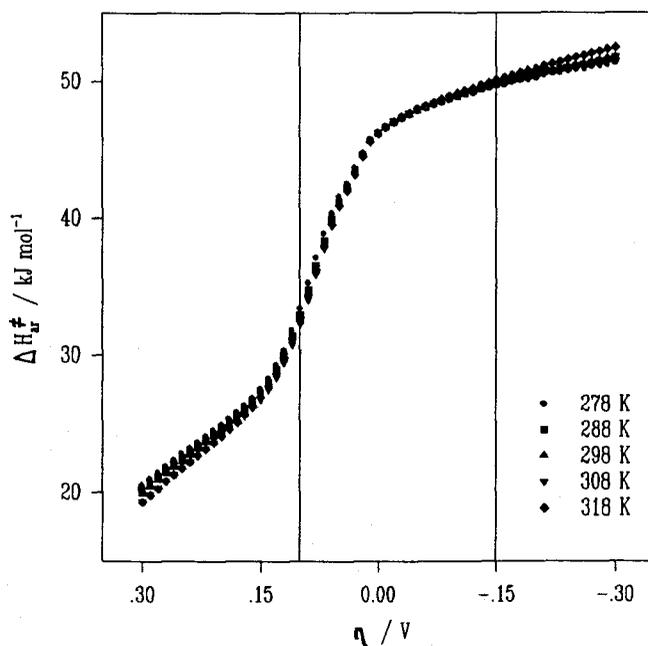


Figura 4.37 – Dependencia de la entalpía real aparente de activación con el sobrepotencial para la reducción del Zn^{2+} en $NaClO_4$ 4.0 M.

En estas figuras, también se pone de manifiesto una ligera variación de ΔH_{ar}^{\ddagger} para la segunda etapa de transferencia electrónica con T, al igual que sucedía con los valores de α_2 , ya que ambas magnitudes son proporcionales, ecuación (4.46). Esta variación es menor cuanto mayor es la concentración de electrólito soporte presente en la disolución, como se puede observar en la Figura 4.37, siendo este hecho característico de la corrección de la doble capa realizada.

Para una reacción de reducción como la del ion Zn^{2+} , estudiada en este capítulo, con un mecanismo de dos transferencias electrónicas sucesivas en la cual el coeficiente de transferencia de la primera etapa es menor que el correspondiente a la segunda, la primera transferencia es la etapa determinante a sobrepotenciales suficientemente negativos y la segunda a sobrepotenciales suficientemente positivos. Así pues, el coeficiente de transferencia varía también entre estos dos extremos de modo que refleja el control de la reacción electroquímica por las dos etapas, como se observa en las Figuras 4.29–4.32. Por tanto, es de esperar encontrar la misma dependencia de la entalpía real aparente de activación. Así pues,

esta magnitud varía de forma sigmoidea con el potencial desde un valor aproximadamente constante a sobrepotenciales positivos que refleja la entalpía real de activación de la segunda etapa del mecanismo hasta otro valor diferente y constante también a sobrepotenciales negativos que refleja la entalpía de activación de la primera etapa del mecanismo, quedando claro que la entalpía de activación de la etapa inicial es mayor que la de la etapa final.

Es interesante estimar la entalpía de activación para una transferencia electrónica de un ion Zn^{2+} en H_2O y compararla con el resultado obtenido en este trabajo. La teoría desarrollada por R.A. Marcus [20] permite calcular la entalpía de activación para una reacción de transferencia electrónica heterogénea:

$$\Delta H_e^* = \frac{1}{4z_i^2} (\Delta H_{s,op} - \Delta H_{s,th}) \quad (4.47)$$

donde $\Delta H_{s,op}$ es la entalpía de solvatación del reactivo a frecuencias ópticas y $\Delta H_{s,th}$ es la entalpía de solvatación térmica medida a frecuencia cero. Al escribir esta ecuación se supone que la contribución de las cargas imágenes a ΔH_e^* es despreciable y que no es necesario estimar por separado las entalpías de reorganización de esfera interna y externa, respectivamente. La primera suposición suele realizarse cuando se analizan reacciones de transferencia electrónica simples [62] y la segunda ofrece un método sencillo de evitar la estimación de la energía de solvatación térmica de Born. Así, a las frecuencias ópticas, es razonable emplear la siguiente expresión para calcular $\Delta H_{s,op}$:

$$\Delta H_{s,op} = -\frac{Nz_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left[1 - \frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_{op}} \left(\frac{\partial \ln \epsilon_{op}}{\partial \ln T} \right) \right] \quad (4.48)$$

donde N es el número de Avogadro, r_i el radio del ion, e_0 es la carga elemental del electrón, ϵ_{op} es la constante dieléctrica del disolvente a las frecuencias ópticas y los demás símbolos poseen su significado habitual. Calculando los valores de ϵ_{op} y su derivada con respecto a T a partir de los índices de refracción tabulados [63] y asumiendo que r_i para el caso del ion Zn^{2+} es 0.074 nm [64], se obtiene un valor estimado para $\Delta H_{s,op}$ de $-1743 \text{ kJ mol}^{-1}$. $\Delta H_{s,th}$ puede obtenerse de los valores tabulados para las entalpías de hidratación del Zn^{2+} ($-2070 \text{ kJ mol}^{-1}$ [65]). Así pues, para ΔH_e^* se obtiene un valor de 20.4 kJ mol^{-1} , un valor razonable si

se compara con los datos experimentales para reacciones de transferencia electrónica de un sólo electrón. Además, la estimación de ΔH_e^\ddagger coincide aproximadamente con los valores de ΔH_{ar}^\ddagger obtenidos para la segunda etapa de transferencia electrónica a valores positivos del sobrepotencial, como se observa en la Figuras 4.34–4.37.

Por tanto, la teoría de Marcus ofrece una estimación para la energía de activación de una reacción de transferencia heterogénea coherente con los resultados experimentales obtenidos en este trabajo. Además, las energías de activación obtenidas de los datos experimentales se encuentran dentro del intervalo característico existente en la bibliografía para esta magnitud, así como en el caso del Cr^{3+} coinciden con las determinaciones realizadas previamente para esta misma reacción.

4.6 - CONCLUSIONES.

Se han obtenido magnitudes termodinámicas, ΔS° a partir de los potenciales formales estándar y ΔH_r° a partir de las constantes de velocidad de reducción, para la reacción de reducción del catión Zn^{2+} y Cr^{3+} en medio $NaClO_4$. A partir de los resultados expuestos y en base a estas magnitudes termodinámicas, muy parecidas entre sí en ambos casos, no se puede encontrar diferencias significativas entre ambas reacciones, siendo bien distintos sus mecanismos de transferencia electrónica, el número de electrones involucrados y las interacciones de estos iones con el medio de reacción, especialmente con el disolvente.

Sin embargo, sí es muy importante para el estudio de estas reacciones con la temperatura la obtención de los coeficientes de transferencia. Ello nos ha permitido confirmar en el caso del catión Cr^{3+} que la transferencia electrónica transcurre mediante un mecanismo de esfera externa. En el caso del Zn^{2+} nos ha permitido realizar un estudio sobre la influencia que la doble capa eléctrica tiene sobre esta magnitud y verificar que la corrección del efecto Frumkin puede llevar a extraer conclusiones erróneas si los efectos de la doble capa eléctrica no se analizan con extremo cuidado.

4.7 BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- L.D. Zusman, Chem. Phys., 49 (1980) 295.
- 2.- M.Ya. Ovchinnikova, Teoret, Eksper. Khim., 17 (1981) 651.
- 3.- D.F. Calef y P.G. Wolynes, J. Phys. Chem., 87 (1983) 3387; J. Chem. Phys., 78 (1983) 470.
- 4.- H. Sumi y R.A. Marcus, J. Chem. Phys., 84 (1986) 4894.
- 5.- J.T. Hynes, J. Phys. Chem., 90 (1986) 3701.
- 6.- E.L. Lee, R.J. Cave, K.L. Guyer, P.D. Tyma y M.J. Weaver, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 1131.
- 7.- A.J. Baranski, K. Winkler y W.R. Fawcett, J. Electroanal. Chem., 313 (1991) 367.
- 8.- W.R. Fawcett y M. Opallo, J. Electroanal. Chem., 331 (1992) 815.
- 9.- L.K. Safford y M.J. Weaver, J. Electroanal. Chem., 331 (1992) 857.
- 10.- E.F. Dalton, S. Ching y R.W. Murray, Inorg. Chem., 30 (1991) 2642.
- 11.- A.J. Klein y D.H. Evans, J. Am. Chem. Soc., 101 (1983) 1979.
- 12.- K.M. O'Connell y D.H. Evans, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 1473.
- 13.- W.J. Bowyer y D.H. Evans, J. Org. Chem., 53 (1988) 5234.
- 14.- J.E.B. Randles y K.W. Somerton, Trans. Faraday Soc., 48 (1952) 937; 48 (1952) 957.
- 15.- M. Temkin, Zh. Fiz. Khim., 22 (1948) 1081.
- 16.- R. Parsons, J. Electroanal. Chem., 21 (1969) 35.
- 17.- W.R. Fawcett, Can. J. Chem., 59 (1981) 1844.
- 18.- L.I. Krishtalik, Comp. Treatise Electrochem., 7 (1983) 87.
- 19.- W.R. Fawcett, J. Electroanal. Chem., 22 (1969) 19; J. Phys. Chem. 93 (1989) 2675.
- 20.- R.A. Marcus, J. Chem. Phys., 43 (1965) 679.
- 21.- A. N. Frumkin, O.A. Petrii y N.V. Nikolaeva-Fedorovich, Electrochim. Acta, 8 (1963) 177.
- 22.- P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*, Wiley Interscience, N.Y., 1965.
- 23.- K.M. Joshi, W. Mehl y R. Parsons, Ed. E. Yeager, *Transactions of the Symposium on Electrode Processes*, Wiley, N.Y., 1961.

- 24.- L.I. Krishtalik, *Electrochim. Acta.*, 13 (1968) 715.
- 25.- L.I. Krishtalik, *J. Electroanal. Chem.*, 35 (1972) 157.
- 26.- W.R. Fawcett y S. Levine, *J. Electroanal. Chem.*, 43 (1973) 175.
- 27.- L.I. Krishtalik, *Electrokhimiya*, 23 (1987) 1308.
- 28.- F. Burriel, S. Arribas, F. Lucena y J. Hernández, *Química Analítica Cualitativa*, Ed. Paraninfo, 11ª Edición, Madrid, 1983.
- 29.- C.N. Rao, *Espectroscopía Ultravioleta Visible*, Ed. Alhambra, Madrid, 1970.
- 30.- K.B. Oldham, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 1904; 44 (1972) 196; 44 (1972) 1121; 45 (1973) 39.
- 31.- M.G. Goto y K.B. Oldham, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 2043; 46 (1974) 1522.
- 32.- K.B. Oldham y J. Spanier, *J. Electroanal. Chem.*, 26 (1970) 1522.
- 33.- K.B. Oldham y J. Spanier, *The Fractional Calculus: Theory and Applications of Differentiation and Integration of Arbitrary Order, in Mathematics in Science and Engineering*, Ed. R. Bellman, Vol. 111, Academic Press, N.Y., 1974.
- 34.- C.P. Andrieux, L. Nadjo y J.M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, 26 (1970) 147.
- 35.- J.C. Imbeaux y J.M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, 44 (1973) 169.
- 36.- R.L. Birke, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 2292.
- 37.- K.B. Oldham, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 2296.
- 38.- *Electrochemical Methods, Fundamental and Applications*, Eds. A.J. Bard y L.R. Faulkner, John Wiley & Sons, N.Y. 1980.
- 39.- M. Zielínska-Ignaciuk y Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 50 (1974) 41.
- 40.- M.J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 1748.
- 41.- G. Diao y Z. Zhang, *J. Electroanal. Chem.*, 414 (1996) 177.
- 42.- H.Y. Chen y R. Neebs, *Fres. Z. Anal. Chem.*, 319 (1984) 240.
- 43.- M.J. Weaver y F.C. Anson, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1871.
- 44.- R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, 47 (1951) 1332.
- 45.- D.M. Mohilner y P. Delahay, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 588.
- 46.- D.M. Mohilner, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 2652.
- 47.- M.J. Weaver y F.C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, 58 (1975) 81.
- 48.- R.A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 853.

-
- 49.- W. Paik, T.N. Andersen y H. Eyring, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 1891.
 - 50.- S. Minc. y M. Jurkiewicz-Hebich, *J. Electroanal. Chem.*, 34 (1972) 351.
 - 51.- L.B. Kriksunov, O.A. Semenikhin y L.V. Bunakova, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 1761.
 - 52.- M.I. Temkin y A.V. Khoroshin, *Zh. Fiz. Khim.*, 26 (1952) 500.
 - 53.- J.E.B. Randles y K.S. Whiteley, *Trans. Faraday Soc.*, 52 (1956) 1509.
 - 54.- G.J. Hills y R. Payne, *Trans. Faraday Soc.*, 61 (1965) 326.
 - 55.- N. Cuong, C.V. D'Alcaine, A. Jenard y H. Hurwitz, *J. Electroanal. Chem.*, 51 (1974) 377.
 - 56.- S. Trasatti, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 1659.
 - 57.- J. Heyrovsky y J. Kuta, *Principles of Polarography*, Academic Press, N.Y., 1966.
 - 58.- J.J. Calvente, Tesis Doctoral, 1994, Sevilla.
 - 59.- Z. Galus, *Pure & Appl. Chem.*, 56 (1984) 635.
 - 60.- L. Koene, M. Sluyters-Rehbach y J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, 402 (1996) 57.
 - 61.- W.R. Fawcett y S. Yee, *J. Electroanal. Chem.*, 306 (1991) 271.
 - 62.- R.A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 2010.
 - 63.- A.L. Hovarth, *Handbook of Aqueous Electrolyte Solutions. Physical Properties, Estimation and Correlation Methods.*, Ellis Horwood, Chichester, 1985.
 - 64.- E.R. Nightingale Jr., *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1382.
 - 65.- Y. Marcus, *Ion Properties*, Marcel Dekker, N.Y., 1997.

CAPÍTULO 5

**ESTIMACIÓN DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DE
ELECTRÓLITOS A DISTINTAS TEMPERATURAS EMPLEANDO LA
TEORÍA MSA**

5.1 - INTRODUCCIÓN.

Las disoluciones de electrolitos muestran desviaciones apreciables del comportamiento ideal, siendo este hecho especialmente importante para altas concentraciones de soluto y/o temperaturas. Bajo estas condiciones, no se pueden encontrar muchas aplicaciones prácticas para describir el comportamiento de estas disoluciones. Para llevar a cabo esta tarea, es indispensable tener un buen conocimiento de las propiedades termodinámicas de las disoluciones.

La teoría de Pitzer ha sido ampliamente utilizada durante mucho tiempo para interpolar coeficientes osmóticos y de actividad debido a su gran precisión. Sin embargo, conviene recordar que las ecuaciones empleadas son muy complejas, especialmente si hay que tener en cuenta los efectos de mezcla y/o la temperatura [1,2]. De hecho, los coeficientes de actividad

de los electrolitos simples a una temperatura dada muestran la influencia de distintos tipos de interacciones: electrostáticas, corto alcance e interacciones iónicas múltiples. El método de Pitzer y col. [1] emplea un conjunto de ecuaciones con un máximo de 19 parámetros ajustables para reproducir los datos experimentales a distintas temperaturas de coeficientes osmóticos o de actividad.

Hoy en día, la teoría MSA (Mean Spherical Approximation) [3–5] constituye una excelente herramienta para la descripción de disoluciones no ideales de electrolitos, representadas mediante el modelo primitivo [6–8]. Desafortunadamente el modelo primitivo de electrolitos sólo ofrece una representación razonable de las soluciones reales hasta una concentración máxima de 1 o 2 M.

Sin embargo, la teoría MSA también se ha empleado para resolver una extensión del modelo primitivo en la que se tiene en cuenta la variación tanto de los tamaños iónicos como de la permitividad de la disolución con la concentración de electrolito [9–13]. Dicha mejora se ha empleado satisfactoriamente para la determinación de coeficientes osmóticos y de actividad de electrolitos simples, mezclas y con asociación iónica en un amplio rango de concentraciones [14–18]. Es importante destacar que sólo Simonin y col. [16] pusieron de manifiesto en 1996 la necesidad de emplear términos adicionales en la formulación de la MSA cuando los tamaños iónicos y/o la permitividad de la disolución son dependientes de la concentración salina.

Algunas características importantes hacen de la MSA un teoría muy interesante para la representación del comportamiento de las disoluciones de electrolitos. En primer lugar requiere un número muy pequeño de parámetros (generalmente uno por componente de la disolución) y en segundo lugar, estos parámetros poseen un significado desde el punto de vista microscópico, lo cual facilita enormemente la comprensión de cada uno de los parámetros utilizados.

El efecto de la temperatura en la termodinámica de las disoluciones de electrolitos ha sido analizado en base a la teoría de la MSA en pocas ocasiones. Lu y col. [14] emplearon una modificación de la teoría de la MSA para estimar tanto los efectos de mezcla de electrolitos como de la temperatura. Los parámetros obtenidos a 298 K se utilizaban para predecir el comportamiento a otras temperaturas con un resultado bastante pobre, como ellos

mismos reconocieron. En su modelo, la permitividad de la disolución se fijaba al valor del disolvente y tanto los radios catiónicos como aniónicos podían ser modificados con la temperatura y la concentración salina. Sin embargo, esta última contribución no fue incluida a nivel de desarrollo de la teoría en el cálculo de los coeficientes osmóticos y de actividad de las disoluciones analizadas.

También se ha descrito en la bibliografía una versión simplificada de la MSA para predecir los coeficientes osmóticos de disoluciones acuosas de electrólitos en un amplio rango de concentraciones y temperaturas [19]. En este caso, los radios catiónicos eran ajustados empleando una función polinómica de segundo orden con la concentración salina.

En este capítulo, se presenta un nuevo método para calcular e interpolar coeficientes de actividad de electrólitos simples a diferentes temperaturas empleando la teoría MSA. Todas las disoluciones se van a considerar compuestas por electrólitos fuertes, totalmente disociados, por lo que la posible asociación iónica de otros electrólitos no se va a tener en cuenta explícitamente. Los resultados obtenidos, en el análisis del efecto de la temperatura, muestran un excelente comportamiento cuando se emplea una modificación del modelo primitivo resuelto con la ayuda de la teoría MSA. Además los parámetros ajustados tienen un claro significado físico y el efecto de la temperatura puede explicarse en base a simples relaciones matemáticas.



5.2 - TEORÍA.

Como ya se ha comentado previamente, la disolución de electrólito se representa mediante el modelo primitivo sobre el cual se incorporan dos nuevas características: los radios catiónicos (r) y la permitividad de la disolución (ϵ) son variables en función de la concentración salina [18]. Estas adiciones incorporadas al modelo están basadas en la observación de datos experimentales y son un intento de ofrecer una mejor representación del comportamiento que muestran las disoluciones reales de electrólitos. El radio solvatado se espera que decrezca con la concentración salina debido a la disminución de moléculas libres de disolvente en la disolución, así pues debe existir una disminución paralela de la permitividad de la disolución.

Aunque existen medidas recientes de ϵ para disoluciones acuosas obtenidas con una gran precisión [20], el problema es que los valores de ϵ sólo están disponibles para algunas sales, en un cierto rango de concentración y normalmente a una temperatura constante de 298 K. Sin embargo, estos valores experimentales de ϵ han sido empleados por Fawcett y col. [21] para investigar los efectos del medio en la cinética de reacciones en disolución que involucran especies iónicas, usando para ello la MSA.

Por los motivos previamente expuestos, en el presente trabajo la dependencia de ϵ con la concentración salina ha sido tratada como un parámetro, cuyo valor se obtiene por ajuste de los datos experimentales.

En el modelo primitivo, el cálculo de los coeficientes iónicos medios en la escala de concentraciones molares (γ) puede dividirse en dos contribuciones principales, electrostática (γ^{el}) y de esferas duras (HS):

$$\ln \gamma = \Delta \ln \gamma^{el} + \Delta \ln \gamma^{HS} \quad (5.1)$$

Para estimar la parte electrostática emplearemos la teoría MSA mientras que la contribución de esferas duras se calcula mediante la aproximación de Carnahan–Starling (CS) [22,23].

La dependencia de r y ϵ con la concentración salina introduce una serie de términos adicionales en los coeficientes de actividad:

$$\Delta \ln \gamma^{el} = \Delta \ln \gamma^{MSA} = \Delta \ln \gamma_0^{MSA} + \Delta \ln \gamma_r^{MSA} + \Delta \ln \gamma_\epsilon^{MSA} \quad (5.2)$$

y

$$\Delta \ln \gamma^{HS} = \Delta \ln \gamma^{CS} = \Delta \ln \gamma_0^{CS} + \Delta \ln \gamma_r^{CS} \quad (5.3)$$

donde los subíndices 0 hacen referencia a las cantidades propias del modelo primitivo puro, los subíndices r a los términos debido a la dependencia de los tamaños catiónicos con la concentración y el subíndice ϵ al término debido al cambio de la permitividad de la disolución con la concentración salina. Las expresiones matemáticas para cada uno de los términos presentados en las ecuaciones (5.2) y (5.3) se han tomado de la bibliografía [16,17].

La conversión de la escala de McMillan–Mayer (MM) a la escala de Lewis–Randall (LR) se ha realizado tal y como viene siendo habitual en este tipo de trabajos [17] para poder comparar los resultados ofrecidos por la teoría con los obtenidos experimentalmente:

$$\ln \gamma^{LR} = \ln \gamma^{MM} - C_s \bar{v}_s \phi^{MM} \quad (5.4)$$

donde v_s es el volumen molar parcial, C_s la concentración salina y ϕ^{MM} es el coeficiente osmótico en la escala MM, calculado empleando la MSA.

La conversión desde la escala molal a la escala molar se ha realizado del siguiente modo:

$$\ln \gamma = \ln \gamma + \ln \frac{c}{\rho_o m} \quad (5.5)$$

siendo γ el coeficiente de actividad en la escala molal, c y m las concentraciones molares y molales respectivamente, y ρ_o la densidad del disolvente puro.

A efectos prácticos, las densidades de las disoluciones analizadas se han calculado como una función de la concentración salina y la temperatura con la ecuación:

$$\rho_s(T) = \rho_o(T) + d_1(T) C_s + d_2(T) C_s^{3/2} \quad (5.6)$$

donde para una temperatura dada (T), $\rho_o(T)$ es la densidad del agua pura, $\rho_s(T)$ es la densidad de la disolución a una concentración de sal fija (C_s) y $d_i(T)$ son coeficientes que dependen de la temperatura [24].

Como punto de partida, la variación del radio catiónico y la permitividad de la disolución se han considerado como una función de la concentración salina. Los radios aniónicos ($\text{Cl}^- = 1.81 \text{ \AA}$, $\text{Br}^- = 1.95 \text{ \AA}$ y $\text{OH}^- = 1.76 \text{ \AA}$) se han supuesto constantes, fijados a su valor de radio cristalográfico ofrecido por Nightingale [25]. Esta suposición ya se ha empleado en la bibliografía [10] y está apoyada en evidencias experimentales en el caso del anión cloruro [26].

El procedimiento seguido para ajustar los radios del ClO_4^- y CO_3^- ha sido el siguiente: el radio del catión Na^+ se obtuvo del ajuste de los coeficientes de actividad de disoluciones de NaCl . Después, el valor así obtenido se mantuvo fijo y se empleó para obtener el mejor

ajuste para los coeficientes de actividad de NaClO_4 y Na_2CO_3 , modificando para ello el radio del anión. Un procedimiento similar a este se ha descrito para la estimación de tamaños iónicos empleando la MSA [27]. Los valores obtenidos para los radios de estos aniones fueron 1.98 Å para el anión ClO_4^- y 2.00 Å para el anión CO_3^{2-} .

Las relaciones matemáticas empleadas para analizar el efecto de la concentración iónica tanto en el radio catiónico como en la permitividad de la disolución son las siguientes:

$$r_+ = r_+^\infty + \beta C_s \quad (5.7)$$

y

$$\epsilon^{-1} = \epsilon_0^{-1} (1 + \alpha C_s) \quad (5.8)$$

donde r_+^∞ , β y α se obtienen como parámetros ajustables. ϵ_0 es el valor de la permitividad de la disolución a dilución infinita, cuyos valores para el agua se tomaron de la bibliografía [28]. r_+^∞ se considera que es el radio hidratado del catión a dilución infinita. Estos parámetros ajustables (r_+^∞ , β y α) son dependientes de la temperatura, siguiendo las siguientes relaciones:

$$r_+^\infty = r_{+,298}^\infty + r_1 \tau \quad (5.9)$$

$$\beta = b_0 + b_1 \tau + b_2 \tau^2 \quad (5.10)$$

$$\alpha = a_0 + a_1 \tau + a_2 \tau^2 \quad (5.11)$$

donde $\tau = T - 298$ y $r_{+,298}^\infty$, b_0 y a_0 hacen referencia a los valores de esos parámetros para una temperatura de 298 K.

Así pues, se requiere el ajuste de tres parámetros ($r_{+,298}^\infty$, β y α) para cada electrólito de los estudiados a una temperatura dada.

5.3 - RESULTADOS.

Para realizar un análisis lo más extenso posible se ha intentado disponer de la mayoría de datos existentes de coeficientes de actividad de electrólitos simples a distintas temperaturas. Los conjuntos de datos estudiados para cada sal a distintas temperaturas se han seleccionado, en la medida de lo posible, del mismo autor y referencia bibliográfica, buscando con ello la mejor homogeneidad posible en los datos experimentales. Además, los datos disponibles, para un mismo electrólito a todas las temperaturas, se han recortado al máximo valor común de concentración salina, buscando con ello que los parámetros ajustables a obtener no se vean afectados por el rango de concentración empleado en cada caso.

Con estas condiciones, las sales estudiadas en un rango de temperaturas de aproximadamente 273–350 K han sido las siguientes, mostrándose entre paréntesis la máxima concentración molal de cada una de ellas: HCl (4.0m) [29], LiCl (6.0m) [30], NaCl (4.0m) [29], KCl (4.0m) [31], CsCl (6.0m) [30], NaOH (17.0m) [32], HBr (5.5m) [33], NaBr (4.0m) [34], KBr (1.2m) [35], CaCl₂ (0.1m) [36], SrCl₂ (0.3m) [37], BaCl₂ (1.5m) [38], Na₂CO₃ (1.5m) [39] y HClO₄ (6.0m) [40]. Pueden encontrarse pequeñas desviaciones de los parámetros determinados en este trabajo, para algunas de las sales a 298 K, con aquellos publicados previamente [18] debido al diferente rango de concentraciones usados en el proceso de ajuste.

La Figura 5.1 muestra la influencia que tiene cada uno de los tres parámetros, ya mencionados anteriormente, en el valor de los coeficientes de actividad empleando la MSA para el caso del LiCl a 298 K. Las líneas discontinuas se han calculado manteniendo los valores de dos de los parámetros y variando el tercero en un rango característico: $r_{+,298}^{\infty} = 2.5 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $\beta = -0.0350 \pm 0.025 \text{ \AA} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ y $\alpha = 0.0912 \pm 0.025 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas tienen el siguiente significado: discontinua superior $r_{+,298}^{\infty} = 2.55 \text{ \AA}$ e inferior $r_{+,298}^{\infty} = 2.45 \text{ \AA}$, discontinua media superior $\beta = -0.060 \text{ \AA} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ e inferior $\beta = -0.010 \text{ \AA} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$, discontinua superior larga $\alpha = +0.1162 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ e inferior $\alpha = 0.0662 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$. Como puede observarse, β y α poseen una gran importancia, especialmente a altas concentraciones salinas, por lo que son muy sensibles al rango máximo de concentraciones a ajustar.

En un primer paso, el ajuste de los parámetros r_{+}^{∞} , β y α se realizó minimizando las desviaciones al cuadrado de los logaritmos neperianos de los coeficientes de actividad, empleando para ello el radio cristalográfico del anión, la densidad de la disolución y la permitividad del disolvente puro. Sin embargo, los valores que se obtenían para r_{+}^{∞} para sales con diferentes aniones y catión común no eran constantes, e incluso en alguna ocasión su valor se hacía incluso negativo.

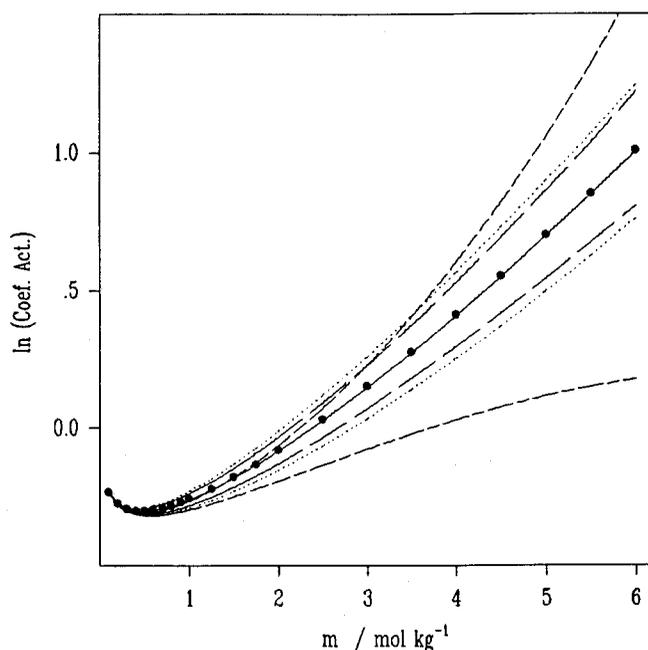


Figura 5.1 – Influencia de los parámetros ajustables (r_{+}^{∞} , β y α) en el cálculo de los coeficientes de actividad con la MSA, para el caso del LiCl a 298 K.

Así pues, este procedimiento no ofrecía ni desde el punto de vista microscópico ni tampoco de los valores de los parámetros obtenidos un método válido para analizar el efecto de la temperatura en los coeficientes de actividad. Es bien conocido que las distancias interiónicas en sólidos y disoluciones son generalmente aditivas. Por ello, el valor de r_{+}^{∞} obtenido por el procedimiento debería ser constante para una determinado catión a una temperatura dada e independiente del anión que lo acompañe.

Así pues, se modificó la estrategia de optimización y se realizó del siguiente modo: para una determinada sal se empleó un valor inicial de r_{+}^{∞} y se optimizaron los otros dos parámetros, β y α . Este procedimiento se repitió para distintos valores de r_{+}^{∞} , seleccionando el conjunto de valores r_{+}^{∞} , β y α que minimizaron el valor de desviación relativa ponderada o promediada, AARD(%), definida del siguiente modo:

$$AARD(\%) = \frac{100}{N} \sum_{k=1}^N ABS \left(\frac{\ln \gamma_{\text{exp}}(k) - \ln \gamma^{LR}(k)}{\ln \gamma_{\text{exp}}(k)} \right) \quad (5.12)$$

donde N es el número de puntos experimentales para un conjunto de datos. Es interesante destacar que cambios de $\pm 0.025 \text{ \AA}$ en r_{+}^{∞} hacían variar los valores de AARD(%) en menos de un 0.4% para todas las sales estudiadas, una vez que se habían optimizados los parámetros β y α . Este tipo de optimización jerárquica ha sido empleada en varias ocasiones en la bibliografía con otros propósitos: por ejemplo el método de ajuste, empleado en esta memoria, de las admitancias electrónicas al circuito equivalente de Randles [41].

Los valores de r_{+}^{∞} para sales con diferentes aniones y mismo catión a una temperatura dada, son muy cercanos si se calculan siguiendo este procedimiento, siendo las diferencias menores de 0.02 \AA .

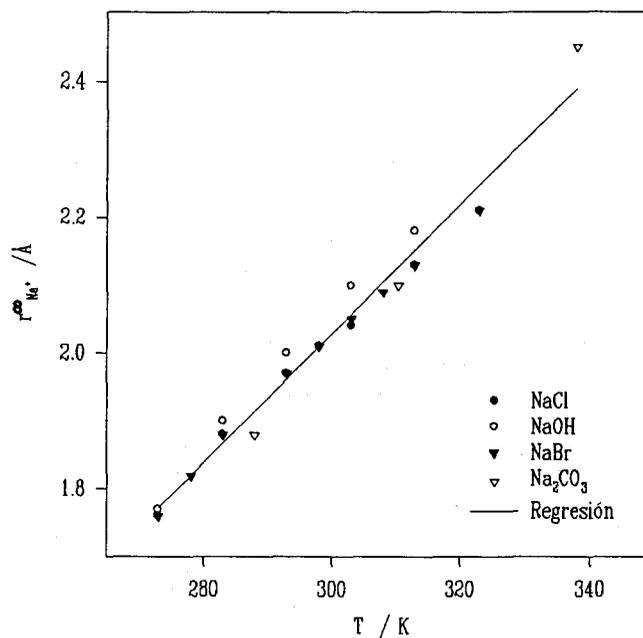


Figura 5.2 – Regresión lineal obtenida para todas las sales sódicas analizadas en este trabajo.

Así pues, podemos seleccionar el mismo valor de r^{∞}_+ para todas las sales que poseen el mismo catión común, a una temperatura dada.

En la Figura 5.2 se puede observar la buena relación existente entre los valores de r^{∞}_+ y la temperatura para todas las sales sódicas estudiadas en este trabajo. Este método sacrifica un poco la precisión del procedimiento de interpolación, pero sin embargo ésta se invierte en aumentar el sentido físico y la coherencia de los resultados.

Tikanen y col. [27] han estudiado los coeficientes de actividad de algunos electrólitos 1:1 (NaCl, LiCl, CsCl, KBr y KCl) en función de la constante de asociación iónica para obtener buenos ajustes, especialmente a muy altas concentraciones salinas. En el presente trabajo, se ha obtenido un buen acuerdo entre los datos experimentales (símbolos) y los calculados teóricamente con la MSA (líneas), a distintas temperaturas como se muestra en las Figuras 5.3–5.16. Para cada figura, los símbolos corresponden con los datos experimentales recopilados de la bibliografía y las líneas a los resultados obtenidos con la MSA, indicándose en cada una de ellas los valores de las temperaturas analizadas. En nuestro caso, no ha sido necesario considerar el efecto de la asociación iónica, como ya se mencionó anteriormente, para obtener buenos resultados.

Merece la pena destacar dos casos especiales de todos los estudiados: NaOH (Figura 5.8) y Na₂CO₃ (Figura 5.15). En el caso de NaOH, es bien conocido el comportamiento anómalo que poseen los coeficientes de actividad de los hidróxidos si se comparan, por ejemplo, con los cloruros de los mismos cationes. En este caso, se puede comprobar como se obtienen unos resultados bastante satisfactorios en todo el rango de temperaturas estudiados, hasta concentraciones bastante elevadas, sin tener que hacer ninguna suposición adicional sobre el comportamiento de esta sal. En cuanto al caso del Na₂CO₃, se suele admitir la formación de pares iónicos para explicar el comportamiento de los coeficientes de actividad de las sales que contienen anión carbonato. Sin embargo, puede observarse como se obtienen unos resultados bastante buenos hasta unas concentraciones relativamente elevadas de electrólito en disolución. El procedimiento desarrollado en esta memoria nos ha permitido obtener una razonable estimación de los coeficientes de actividad de ambos electrólitos en un amplio rango de concentraciones, siendo bien conocido su atípico comportamiento en relación a los electrólitos fuertes.

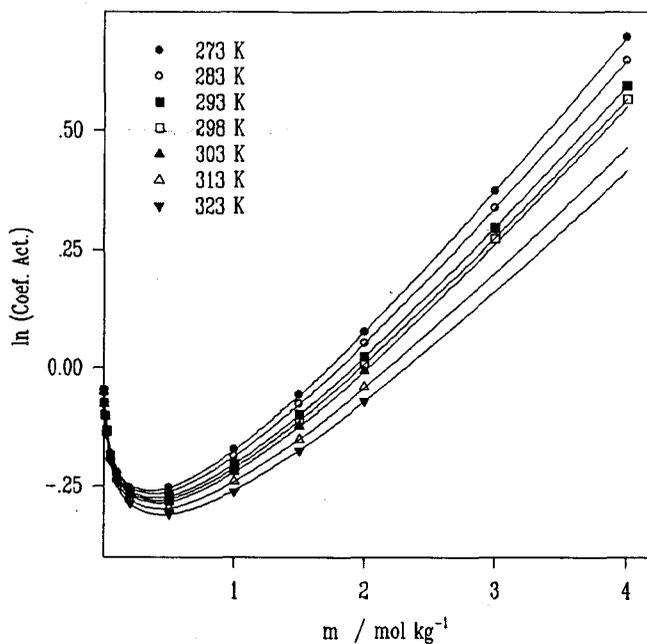


Figura 5.3 – Resultados obtenidos con la MSA para HCl [29].

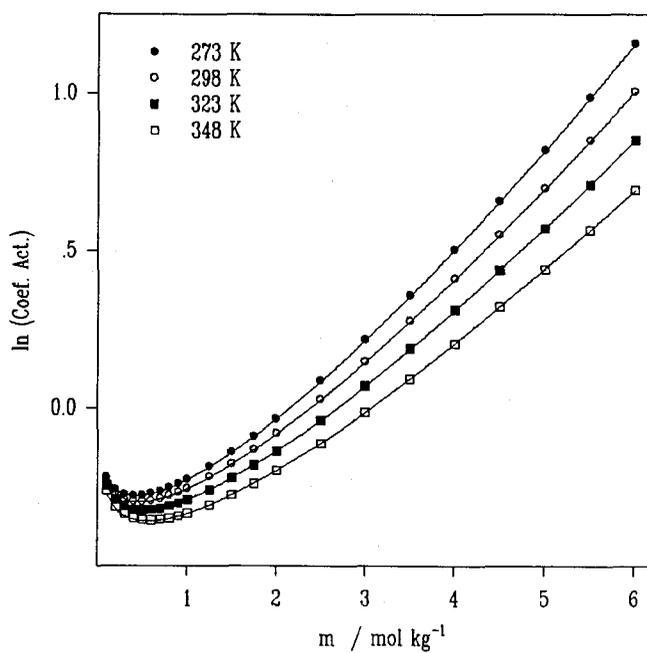


Figura 5.4 – Resultados obtenidos con la MSA para LiCl [30].

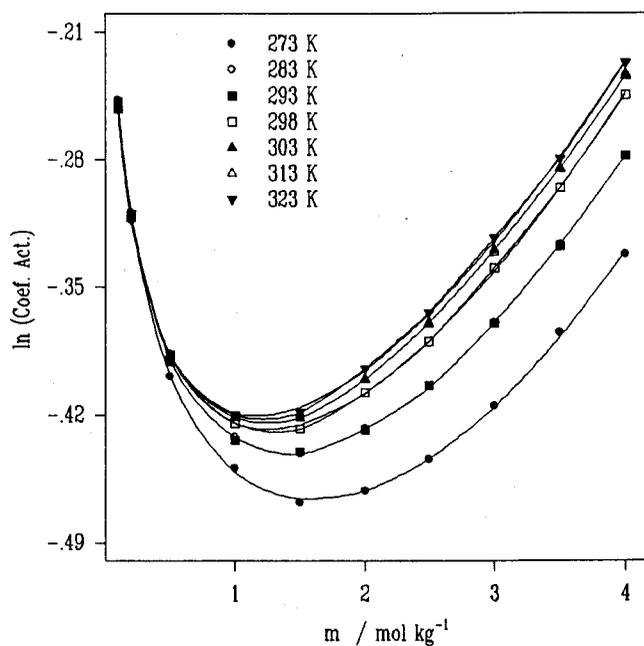


Figura 5.5 – Resultados obtenidos con la MSA para NaCl [29].

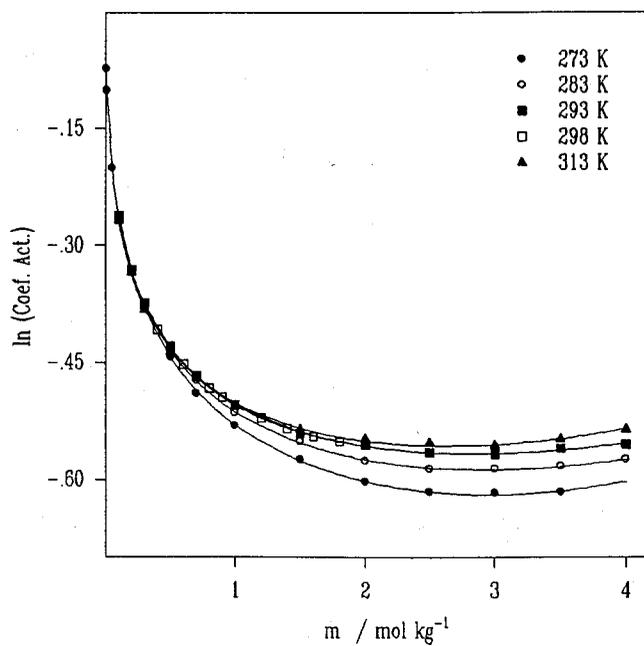


Figura 5.6 – Resultados obtenidos con la MSA para KCl [31].

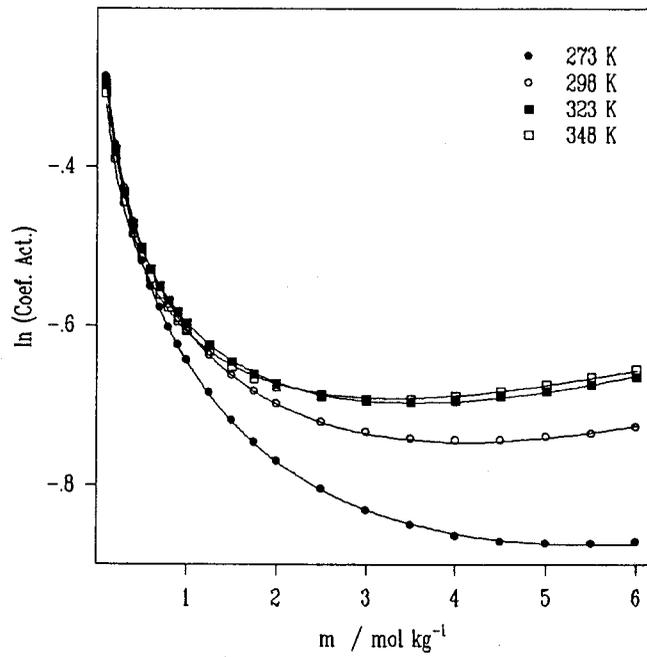


Figura 5.7 – Resultados obtenidos con la MSA para CsCl [30].

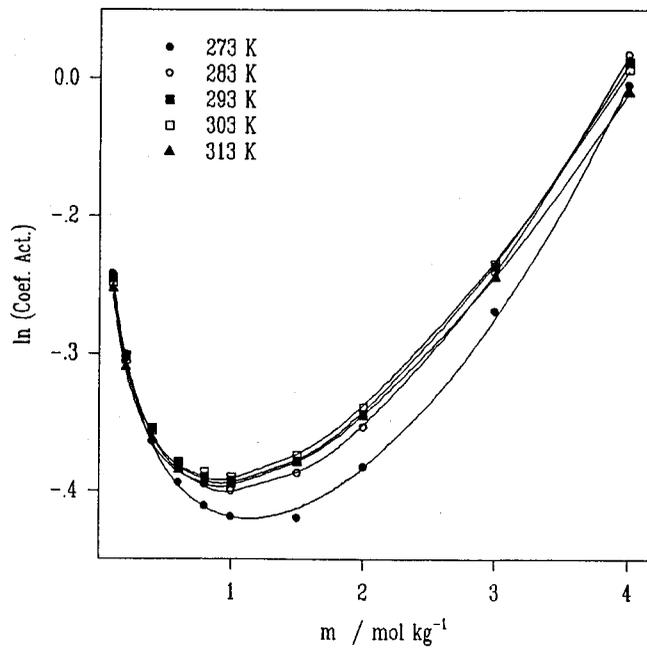


Figura 5.8 – Resultados obtenidos con la MSA para NaOH [32].

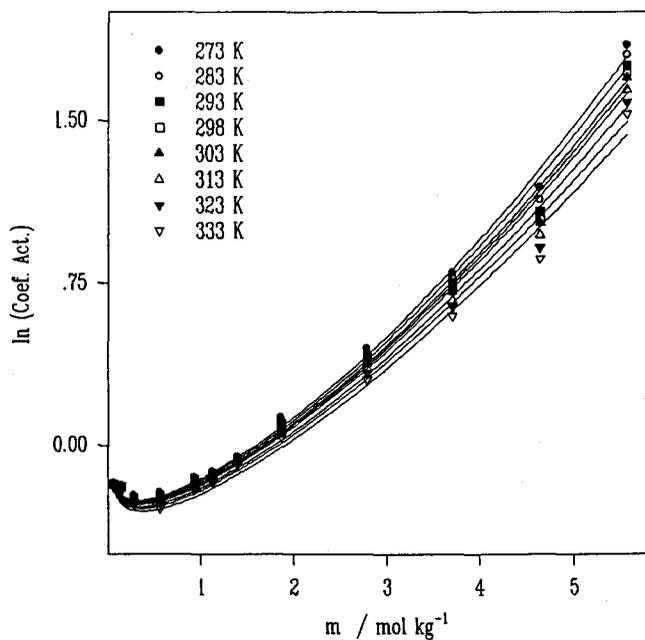


Figura 5.9 - Resultados obtenidos con la MSA para HBr [33].

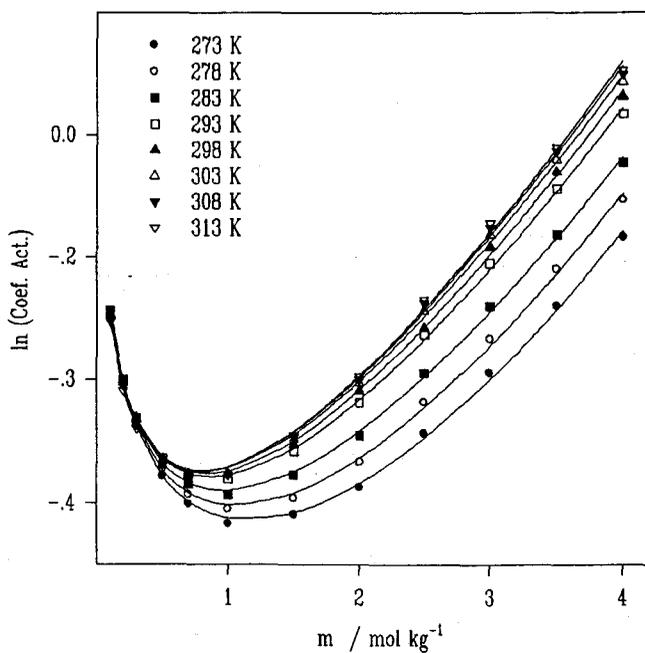


Figura 5.10 - Resultados obtenidos con la MSA para NaBr [34].

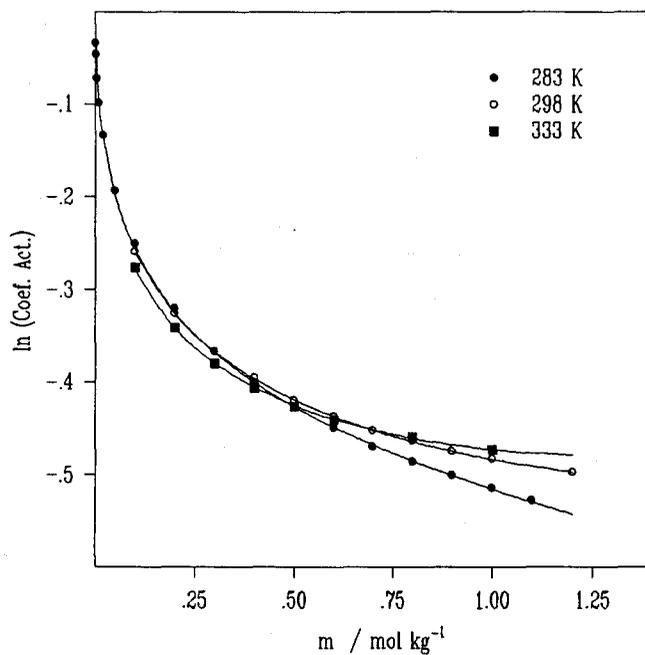


Figura 5.11 – Resultados obtenidos con la MSA para KBr [35].

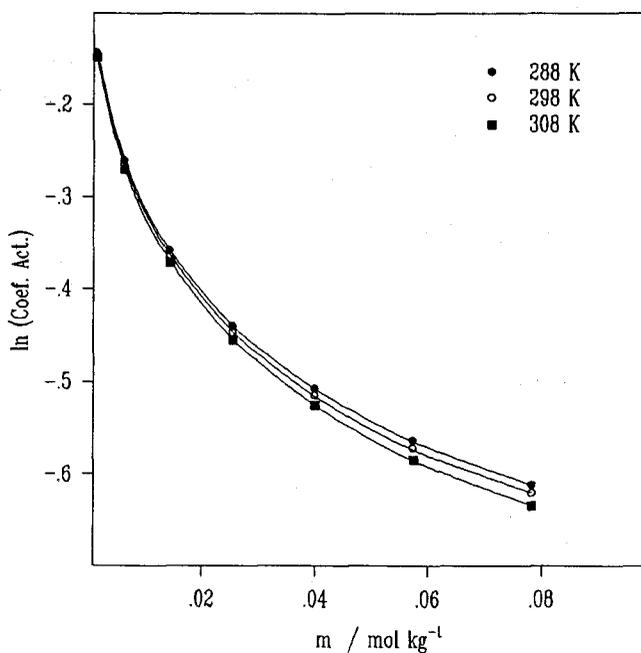


Figura 5.12 – Resultados obtenidos con la MSA para CaCl_2 [36].

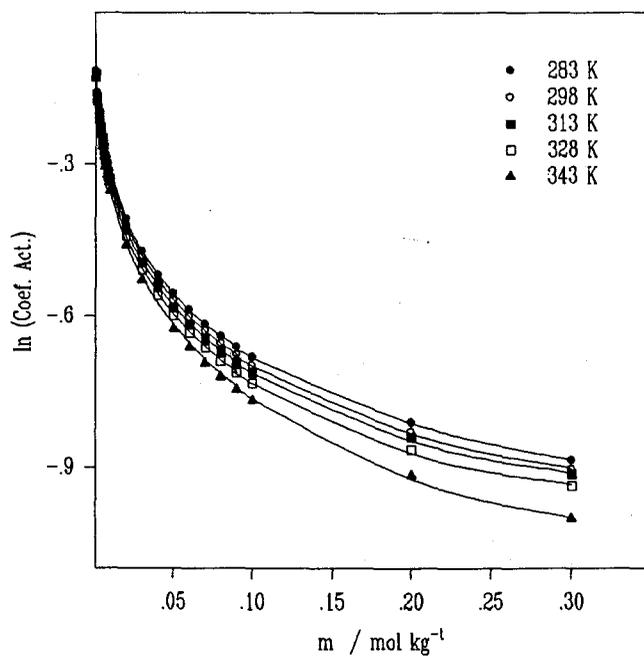


Figura 5.13 – Resultados obtenidos con la MSA para SrCl_2 [37].

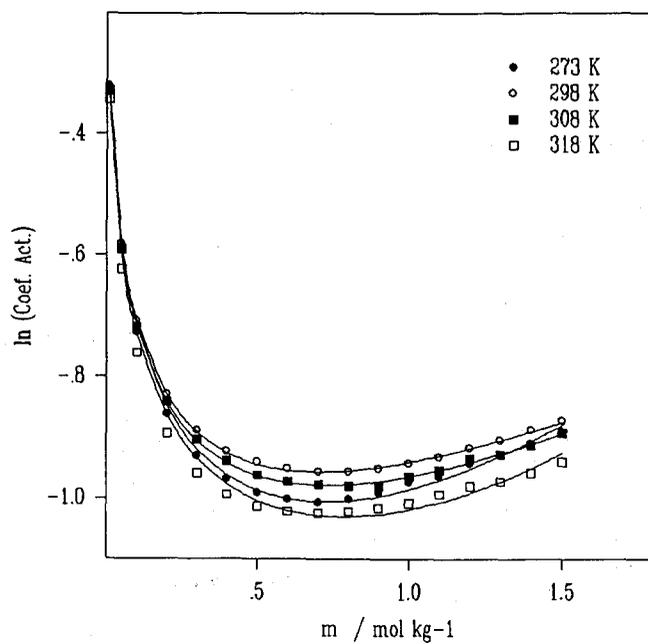


Figura 5.14 – Resultados obtenidos con la MSA para BaCl_2 [38].

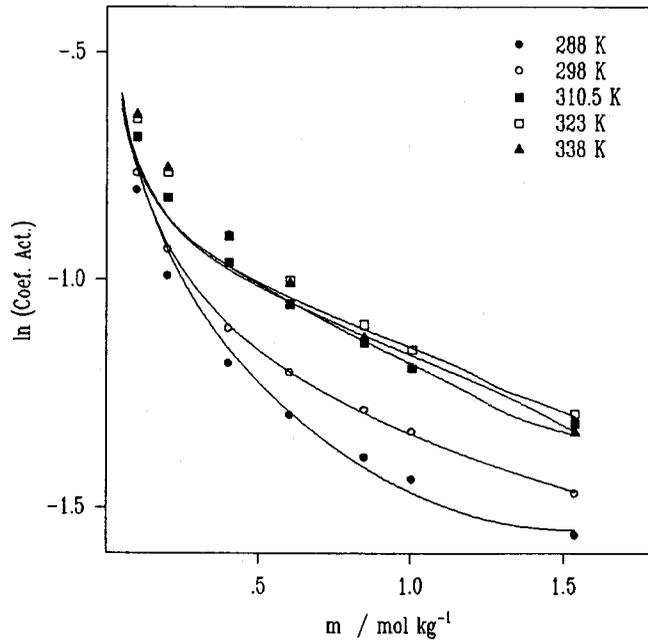


Figura 5.15 – Resultados obtenidos con la MSA para Na_2CO_3 [39].

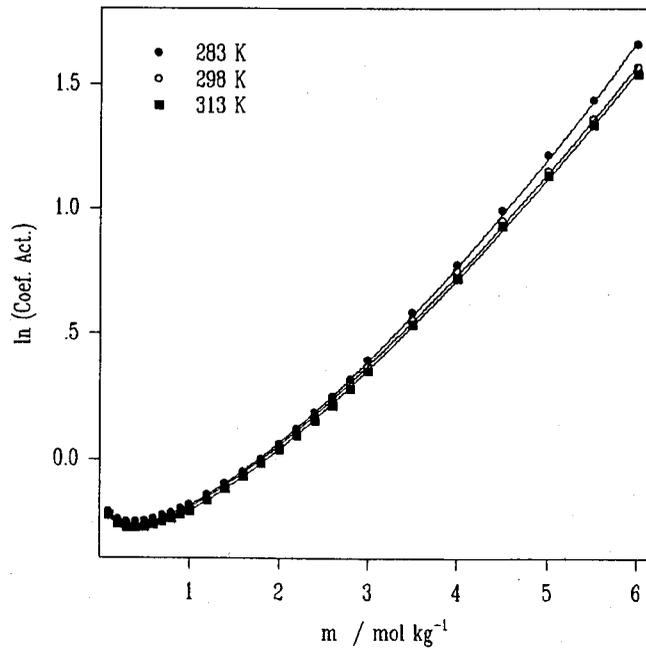


Figura 5.16 – Resultados obtenidos con la MSA para HClO_4 [40].

Siguiendo el esquema mencionado anteriormente para la optimización, hemos analizado el efecto de la temperatura sobre los coeficientes de actividad. En el caso particular del HBr se han obtenido unas desviaciones relativamente altas para lo que es habitual en este tipo de análisis, lo cual puede explicarse en base a la baja precisión que muestran los datos experimentales en todo el rango de concentraciones y temperaturas estudiadas, como puede apreciarse en la Figura 5.9.

5.4 - DISCUSIÓN.

En la Tabla 5.1 se muestran los valores de $r_{+,298}^{\infty}$ y r_1 para los cationes individuales analizados en este trabajo. Es importante reseñar que solo los valores correspondientes a H^+ , Na^+ y K^+ se han obtenido a partir de una regresión lineal de diferentes sales.

Como ya se ha mencionado anteriormente, el efecto de la temperatura sobre r_+^{∞} está de acuerdo con el concepto de radio catiónico individual a dilución infinita. Así pues, para cada catión se ha calculado un valor específico de r_+^{∞} y su coeficiente de temperatura (r_1) que resulta ser independiente del anión que lo acompaña, así como de la estequiometría de la sal.

| Catión | $r_{+,298}^{\infty} /$ Å | $r_1 10^4 /$ Å K ⁻¹ |
|------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| H ⁺ | 2.57 | 14.7 |
| Li ⁺ | 2.52 | 26.4 |
| Na ⁺ | 2.01 | 94.7 |
| K ⁺ | 1.76 | 116 |
| Cs ⁺ | 1.03 | 103 |
| Ca ²⁺ | 2.90 | 225 |
| Sr ²⁺ | 2.75 | 139 |
| Ba ²⁺ | 2.50 | 105 |

Tabla 5.1 – Parámetros ajustados para los radios catiónicos individuales a dilución infinita ($r_{+,298}^{\infty}$) y su coeficiente de temperatura (r_1).

La influencia de la temperatura sobre $r_{+,298}^{\infty}$ puede describirse en todos los casos por una relación lineal, posiblemente debido al rango relativamente pequeño de temperaturas estudiadas, aproximadamente de 80 grados.

En la bibliografía pueden encontrarse algunos parámetros cuyo comportamiento es similar al obtenido para $r_{+,298}^{\infty}$. Krestov [42] estudió la influencia de la temperatura en los radios cristalinos a través del coeficiente de temperatura isobárico, expresado como una función del radio de Goldsmidt. De esta función se puede deducir que cuanto mayor es el radio cristalino de un ion mayor es su coeficiente de temperatura. Es bien conocido que los radios cristalográficos e hidratados para los cationes de un mismo grupo se ordenan de forma inversa según el tamaño de éstos. Así, este comportamiento es similar al observado para el coeficiente r_1 , como se recoge en la Tabla 5.1. Los valores de r_1 son característicos de cada catión y siguen la misma secuencia que los coeficientes de temperatura isobáricos y, además, son del mismo orden de magnitud.

Las medidas experimentales de viscosidad también pueden ofrecer información adicional sobre las distintas interacciones que tienen lugar en disolución: electrostáticas, tamaño y estructurales [43,44]. Así, el coeficiente B de Jones–Dole [45] puede relacionarse

directamente con los volúmenes parciales iónicos estándar a dilución infinita. Este hecho puede explicarse en base a la contribución predominante del volumen del ion sobre el coeficiente B. Para todas las sales estudiadas, $r_{+,298}^{\infty}$ y el coeficiente B de Jones-Dole a 298 K están altamente correlacionados. De este modo, tanto el coeficiente B, como su derivada (dB/dT) y r_1 muestran la misma secuencia: CsCl > KCl > NaCl > LiCl [46,47].

Por otra parte, la variación del coeficiente β con la temperatura podría asociarse con el cambio en la capa de hidratación de los cationes con la concentración salina y puede describirse por medio de una función parabólica, cuyo valor disminuye cuando aumenta T, Figura 5.18, y cuyo descenso es más pronunciado cuanto mayor son los radios hidratados de los cationes.

La influencia de la temperatura en α también puede describirse mediante una relación parabólica, Figura 5.19. En este caso, el valor de dicha función aumenta cuando lo hace T. Este es el comportamiento esperado ya que un descenso de la permitividad de la disolución cuando aumenta la temperatura está de acuerdo con los estudios tanto teóricos como experimentales existentes [20]. Además, los valores de ϵ estimados a 298 K a partir de a_0 muestran la misma tendencia con la concentración salina y son del mismo orden de magnitud. En la Tabla 5.2 se recogen todos los parámetros optimizados para los electrolitos estudiados.

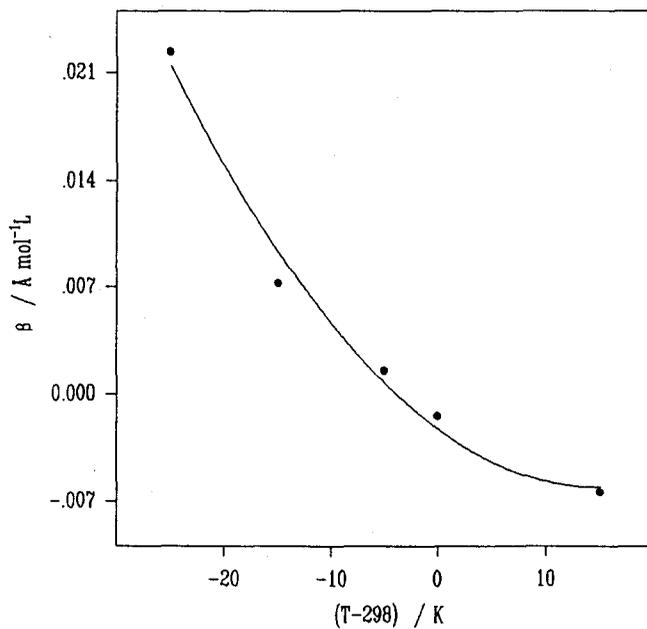


Figura 5.17 – Influencia de la temperatura en el parámetro β para el KCl.

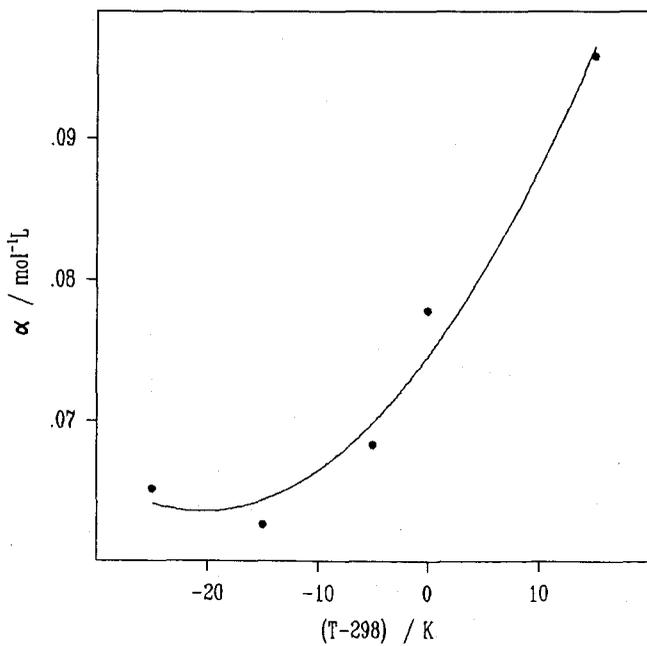


Figura 5.18 – Influencia de la temperatura en el parámetro α para el KCl.

| Sal | $b_0 /$ $\text{Å mol}^{-1} \text{ L}$ | $b_1 10^4 /$ $\text{Å mol}^{-1} \text{ L K}^{-1}$ | $b_2 10^6 /$ $\text{Å mol}^{-1} \text{ L K}^{-2}$ | $a_0 /$ $\text{mol}^{-1} \text{ L}$ | $a_1 10^4 /$ $\text{mol}^{-1} \text{ L K}^{-1}$ | $a_2 10^6 /$ $\text{mol}^{-1} \text{ L K}^{-2}$ | MAARD (%) |
|---------------------------------|--|--|--|--|--|--|--------------|
| HCl | -0.044 | -1.39 | +2.19 | 0.076 | 8.32 | 1.82 | 1.77 |
| LiCl | -0.035 | -1.98 | -1.07 | 0.095 | 7.55 | 3.69 | 0.42 |
| NaCl | -0.0092 | -6.64 | +3.02 | 0.085 | 6.18 | 15.1 | 0.34 |
| KCl | -0.0023 | -5.14 | +17.4 | 0.075 | 10.7 | 26.1 | 0.36 |
| CsCl | +0.027 | -6.12 | 1.90 | 0.018 | 0.757 | 0.576 | 0.36 |
| NaOH | -0.011 | -7.32 | 18.3 | 0.080 | 9.32 | 28.6 | 0.48 |
| HBr | -0.028 | -1.93 | -0.437 | 0.091 | 2.40 | 1.26 | 11.2* |
| NaBr | -0.018 | -6.28 | 13.4 | 0.069 | 6.34 | 30.4 | 1.43 |
| KBr | -0.0044 | +42.3 | -108 | 0.083 | 17.4 | -2.78 | 0.42 |
| HClO ₄ | -0.024 | -1.91 | 8.89 | 0.077 | -0.998 | 6.99 | 1.63 |
| CaCl ₂ | +3.650 | +2250 | -17000 | 0.386 | 370 | -1920 | 0.40 |
| SrCl ₂ | +0.348 | +340 | -355 | 0.185 | 93.1 | 37.5 | 1.16 |
| BaCl ₂ | -0.132 | +6.48 | 282 | 0.0044 | 19.8 | 114 | 0.58 |
| Na ₂ CO ₃ | -0.320 | -5110 | 581 | 0.054 | -163 | 239 | 2.01 |

Tabla 5.2 – Efecto de la temperatura sobre los parámetros β y α . Se ha supuesto una relación parabólica, ecuaciones 5.10 y 5.11, con la temperatura. MAARD(%) representa la media de los valores AARD obtenidos para las diferentes temperaturas de cada electrólito en el procedimiento de ajuste. * Ver texto para su explicación.

Desde otro punto de vista e independientemente de la explicación física de los parámetros optimizados, la MSA ofrece un método sencillo para interpolar coeficientes osmóticos y de actividad dentro de un amplio rango de temperaturas y concentraciones salinas. Este método requiere un número relativamente bajo de parámetros, seis, mientras que el tratamiento de Pitzer [1,2] requiere como mínimo nueve parámetros.

El método de interpolación ha sido comprobado con los datos experimentales correspondiente al HCl. De todos los conjuntos disponibles [29] se eliminaron los correspondientes a las temperaturas de 283 y 313 K. Después, se realizó la optimización, siguiendo el procedimiento antes mencionado, con el resto de los conjuntos experimentales.

Los parámetros así obtenidos se emplearon para estimar teóricamente los valores de las temperaturas eliminadas. La desviación relativa obtenida en $\ln \gamma$ fue menor al 2% en ambos casos.

Como última aplicación del método desarrollado, se han obtenido los coeficientes de actividad del NaClO_4 a distintas temperaturas. Ya que sólo existen datos experimentales a dos temperaturas diferentes, 283 K [48] y 298 K [35], la interpolación se ha realizado sobre regresiones lineales de los distintos parámetros con la temperatura, siendo este un caso especialmente desfavorable para aplicar el método. De todas formas y a la luz de los resultados obtenidos, puede considerarse que los coeficientes de actividad calculados para esta sal pueden ser de gran utilidad, especialmente si se considera que no existen datos publicados, a excepción de los dos conjuntos que nos han servido como base del cálculo.

Puesto que tanto los radios hidratados a distintas temperaturas del catión Na^+ a dilución infinita, como el radio cristalográfico de anión ClO_4^- ya se han determinado sólo resta aplicar estos valores al caso del NaClO_4 . En la Figura 5.19 se muestra el buen acuerdo existente entre los coeficientes de actividad experimentales (símbolos) y los calculados teóricamente con la MSA (líneas). Con los parámetros ajustables así calculados podemos generar coeficientes de actividad para este electrólito en un rango de 273–303 K y hasta una concentración máxima de 1.2 mol kg^{-1} . Los coeficientes de actividad generados con la MSA para estas temperaturas se muestran en la Figura 5.20.

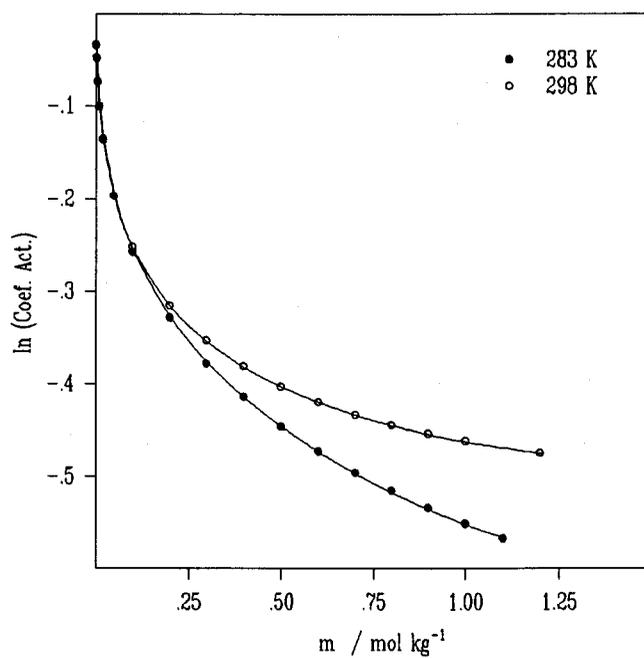


Figura 5.19 - Coeficientes de actividad experimentales y calculados con la MSA para el NaClO_4 .

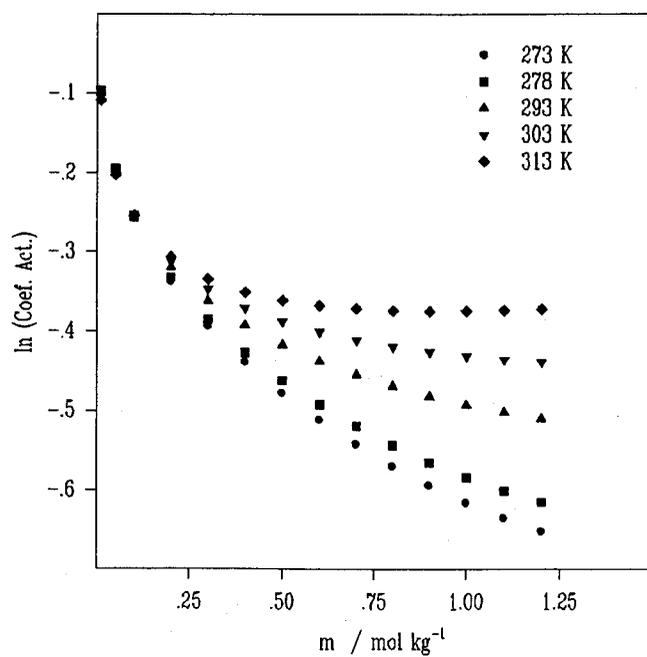


Figura 5.20 - Coeficientes de actividad calculados teóricamente usando la MSA para NaClO_4 a distintas temperaturas.

5.5 - CONCLUSIÓN.

Este capítulo muestra como la MSA permite estimar el efecto de la temperatura en los coeficientes de actividad de electrolitos mediante una modificación del modelo primitivo que tiene en cuenta tanto la variación del radio hidratado del catión como la permitividad de la disolución con la concentración salina, mediante relaciones matemáticas simples. Algunos de los parámetros ajustables pueden ser interpretados desde un punto de vista microscópico, lo cual simplifica enormemente la comprensión del modelo. Además, la MSA ofrece la posibilidad de interpolar de un modo preciso datos de coeficientes de actividad a distintas temperaturas con un número relativamente bajo de parámetros.

5.6 - BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- L.F. Silvester y K.S. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, 81 (1977) 1822.
- 2.- K.S. Pitzer, *Activity Coefficients en Electrolyte Solutions*, 2nd Edn., CRC Press, Boca Raton, FL, 1991.
- 3.- E. Waisman y J.L. Lebowitz, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 4307; 56 (1972) 3086.
- 4.- L. Blum, *Mol. Phys.*, 30 (1975) 1529.
- 5.- L. Blum y J.S. Hoye, *J. Phys. Chem.*, 81 (1977) 1311.
- 6.- C.W. Outhwaite, *Equilibrium Theory of Electrolyte Solutions*, en *Statistical Mechanics (Specialist Periodical Report)*, Vol II, The Chemical Society, London, 1975.
- 7.- J.P. Valleau y K. Cohen, *J. Chem. Phys.*, 72 (1980) 5935.
- 8.- M.C. Abramo, C. Caccamo, G. Malescio, G. Pizzimenti y S.A. Rodge, *J. Chem. Phys.*, 80 (1984) 4396.
- 9.- R. Triolo, L. Blum y M.A. Floriano, *J. Chem. Phys.*, 67 (1977) 5956.
- 10.- R. Triolo, L. Blum y M.A. Floriano, *J. Phys. Chem.*, 82 (1978) 1368.
- 11.- H.R. Corti, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 686.
- 12.- J.P. Simonin y L. Blum, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92 (1996) 1533.
- 13.- W.R. Fawcett y L. Blum, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88 (1992) 3339.
- 14.- J-F. Lu, Y. Yang-Xin y Y-G. Li, *Fluid Phase Equilibria*, 85 (1993) 81.
- 15.- W. Sheng, N. Kalogerakis y P.R. Bishnoi, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 5403.
- 16.- J-P. Simonin, L. Blum y P. Turq, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 7704.
- 17.- J-P. Simonin, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 4313
- 18.- J-P. Simonin, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 4411.
- 19.- T. Sun, J.L. Lènard y A.S. Teja, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 6870.
- 20.- J. Barthel, R. Buchner, M. Münstered, *DECHEMA Chemistry Data Series.*, Vol 12, Part 2, Frankfurt, Germany, 1995.
- 21.- W.R. Fawcett, A.C. Tikanen y D.J. Henderson, *Can. J. Chem.*, 75 (1997) 1649.
- 22.- G.A. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling y W.T. Leland, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971) 1523.

- 23.- W. Ebeling y K. Scherwinski, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 264 (1983) 1.
- 24.- O. Söhnel y P. Novotny, *Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances*, Physical Sciences Data 22, Elsevier, Amsterdam, 1985.
- 25.- E.R. Nightingale Jr., *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1382.
- 26.- J.F. Hinton y E.S. Amis, *Chem. Rev.*, 71 (1971) 627.
- 27.- A.C. Tikanen y W.R. Fawcett, *J. Electroanal. Chem.*, 439 (1997) 107.
- 28.- *Handbook of Chemistry and Physics*, 71th Edition, Ed. David R. Lide, CRC Press, 1977-1978.
- 29.- R.A. Robinson y H.S. Harned, *Chem. Rev.*, 28 (1941) 419.
- 30.- H.F. Holmes y R.E. Mesner, *J. Phys. Chem.*, 87 (1983) 1242.
- 31.- H.S. Harned y M.A. Cook, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 1290.
- 32.- G. Akerlöf y G. Kegeles, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 620.
- 33.- G. Faita, T. Mussini y R. Oggioni, *J. Chem. Eng. Data*, 11 (1966) 162.
- 34.- H.S. Harned y C.C. Crawford, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 1903.
- 35.- W.J. Hamer y Y.-C. Wu, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1 (1972) 1047.
- 36.- R.A. Robinson y R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 5th edition, revised (1970), Butterworths, London.
- 37.- P. Longhi, T. Mussini y E. Vaghi, *J. Chem. Thermodynamics*, 7 (1975) 767.
- 38.- E.A. Tippetts y R.F. Newton, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 1675.
- 39.- C.E. Taylor, *J. Phys. Chem.*, 59 (1955) 653.
- 40.- R. Haase, K.-H. Dücker y H.A. Küppers, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 69 (1965) 97.
- 41.- C.P.M. Bongenaar, Thesis, Utrecht, 1980.
- 42.- G.A. Krestov, *Thermodynamic of the Solvation*, Chichester, Ellis-Horwood, 1991.
- 43.- A.L. Horvath, *Handbook of Aqueous Electrolyte Solutions*, Ellis Horwood, N.Y., 1985.
- 44.- R.H. Stokes y R. Mills, *The international Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics Vol. 3*, Ed. Guggenheim E.A., Mayer, J.E. and Tompkins, Pergamon Press, 1965.
- 45.- G. Jones y M. Dole, *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929) 2950.
- 46.- Y. Marcus, *J. Solution Chem.*, 23 (1994) 831.
- 47.- H.D.B. Jenkins y Y. Marcus, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 2695.

48.- G. Scatchard, S.S. Prentiss y P.T. Jones, J. Am. Chem. Soc., 56 1934 (805).

GERMAN LOPEZ PEREZ
ESTUDIO DE REACCIONES DE TRANSFERENCIA ELECTRONICA
HETEROGENEA

SOBRESALIENTE CON LAUDE

9

JULIO

99

M. S. y

P. Sub.

~~GERMAN LOPEZ PEREZ~~

