

Cinética electroquímica

POR

VICENTE ALMAGRO HUERTAS

Doctor en Ciencias Químicas

RESUMEN

En el presente artículo se hace un estudio fundamental de los procesos que tienen lugar en el electrodo, y se proporciona un tratamiento matemático simplificado pero suficiente para ser utilizado como instrumento en el cálculo de los parámetros cinéticos.

A continuación se realiza un estudio crítico de los procedimientos experimentales de mayor interés en el estudio de la cinética de las reacciones electródicas, precisando el rango de velocidades de reacción en el que cada uno de ellos resulta más útil.

Por lo demás se da noticia de algunos fenómenos que pueden modificar los resultados, tales como la adsorción sobre el electrodo en el que tiene lugar la reacción o la existencia de reacciones químicas previas cuya cinética controla el proceso total.

1.—INTRODUCCION

Modernamente han adquirido un gran desarrollo las técnicas electroquímicas y en los momentos actuales se viene prestando una gran atención a la naturaleza de los fenómenos que ocurren en el electrodo donde tiene lugar la reacción.

Cuando se conecta una célula a un generador de electricidad fluye a través de ella una corriente, siendo esta corriente por lo general una función del voltaje aplicado. Para un estudio cuantitativo de los fenómenos químicos que este hecho produce es necesario llevar un control de la co-



riente, el voltaje o el tiempo de la electrólisis, dando lugar según la finalidad que se persigue a las diversas técnicas conocidas, según se combine de un modo u otro las condiciones del experimento y la medida de estas variables.

Cuando la relación corriente-voltaje depende de la velocidad de la reacción en el electrodo da lugar a las técnicas llamadas Voltametría y Polarografía.

La Voltametría es un término más amplio que Polarografía, el cual significa concretamente que se utiliza el electrodo de gotas de mercurio. Según que se controle el voltaje aplicado o la corriente que fluye a través de la célula, podemos distinguir una Voltametría a potencial controlado o a corriente controlada.

Algunas técnicas utilizan un potencial que varía continuamente entre ciertos límites, en vez de ser totalmente constante, y otras hacen uso de la corriente alterna. Esta última técnica ha adquirido una gran importancia modernamente.

Antes de explicar detenidamente estas técnicas y su aplicación práctica es necesario señalar un esquema de como se llevan a cabo las reacciones en el electrodo.

Estas reacciones podemos dividir las en tres etapas consecutivas: 1) el transporte de las especies reaccionantes hacia el electrodo; 2) transferencia electrónica en el electrodo, y 3) la eliminación de aquellas sustancias que se han producido. La velocidad total de la reacción depende de la cinética de estas tres etapas, y a veces intervienen otros fenómenos de tanta importancia como la adsorción que será discutida aparte, o las reacciones puramente químicas relacionadas de un modo u otro con el proceso.

El transporte de las especies reaccionantes hacia el electrodo puede efectuarse de tres modos principalmente: difusión, convección y migración. Conviene para simplificación del cálculo matemático, limitar este transporte a uno solo de estos modos, aunque a veces como veremos, puede tener interés hacer el estudio en una disolución agitada. La migración puede ser anulada prácticamente mediante la utilización de un gran exceso de disolución fondo (inerte).

2.—REACCIONES EN EL ELECTRODO

En lo que sigue se expone una descripción matemática de los procesos que tienen lugar en el electrodo, aunque de un modo esquemático y simplificado. Para mayores detalles de este cálculo matemático pueden consultarse las referencias incluídas en (1).

La corriente de electrólisis viene dada por

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

donde n es el número de Faradays F que intervienen en la reacción, S la superficie del electrodo y v la velocidad de transporte de los iones reaccionantes hacia el electrodo. En el caso de que el experimento se realice de modo que no intervengan la migración y la convección estará contralada exclusivamente por la difusión, que a la vez es función del gradiente de concentración entre el seno de la disolución y la superficie del electrodo.

La velocidad de difusión para el caso de una *difusión lineal* viene dada por

$$v = \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2)$$

y en el caso de una *difusión esférica* viene dada por

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \quad (3)$$

La velocidad de difusión y las concentraciones son función de la distancia al electrodo y del tiempo de electrólisis. Para el cálculo de estas ecuaciones diferenciales se establecen unas condiciones en el límite. Estas son:

$$C(x, t) = C^0 \quad \text{al principio de la electrólisis} \quad (4)$$

$$C(0, t) = 0 \quad \text{cuando } t > 0 \quad (5)$$

$$C(x, t) = C^0 \quad \text{cuando } x \rightarrow \infty \quad (6)$$

La solución de la ecuación total depende también, como veremos, del estado de equilibrio en el electrodo, y de aquellas magnitudes que lo determinan como la velocidad de reacción electroquímica entre otras.

2.1.—Reacciones reversibles

Se demuestra que para el caso de difusión lineal la resolución de la ecuación (2) da

$$C(x, t) = C^0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2D^{1/2} \cdot t^{1/2}} \right) \quad (7)$$

designándose por erfz la función complementaria de la función de error.

$$\text{La corriente viene dada para } i = nFSD^{1/2} \frac{C^{\circ}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (8)$$

En el caso de difusión esférica la corriente viene dada por

$$i = nFSD^{1/2} C^{\circ} \frac{1}{\pi^{1/2} t^{1/2}} + nFSDC^{\circ} \frac{1}{r_0} \quad (9)$$

En el caso de una esfera que crece continuamente, que es el caso del electrodo de gotas de mercurio en polarografía, se obtiene después de diversas simplificaciones la ecuación de Ilkovic

$$i = 607 n m^{2/3} t^{1/6} D^{1/2} C^{\circ} \quad (10)$$

siendo m el flujo de mercurio y D el coeficiente de difusión.

Para hallar la relación intensidad-voltaje se hace uso de

$$D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = k C^{\circ} \exp(-\alpha \beta E) \quad (11)$$

donde k es la constante de velocidad, α es casi siempre $1/2$ y $\beta = \frac{nF}{RT}$

Si consideramos una reacción del tipo $A + ne = B$ (12) se cumple generalmente:

$$1.^{\circ} D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} = -D_B \left(\frac{\partial C_B}{\partial x} \right)_{x=0} \text{ en la superficie del electrodo } (13)$$

2.º El flujo en la superficie del electrodo viene dado por

$$D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = k_A C_A^{\circ} \exp(-\alpha \beta E) - k_B C_B^{\circ} \exp[(1-\alpha) \beta E] \quad (14)$$

Se deduce de las anteriores

$$C_A^{\circ} - C_A' = \left(\frac{D_B}{D_A} \right)^{1/2} (C_B^{\circ} - C_B') \quad (15)$$

siendo C' las respectivas concentraciones en la superficie del electrodo.

Las reacciones reversibles se distinguen porque la velocidad de reacción el electrodo es muy grande, y el proceso total viene controlado exclusivamente (según las condiciones impuestas al principio) por la difusión de las sustancias que llegan al electrodo. En estos procesos se cumple que en el potencial de equilibrio E_e existe un flujo cero, por lo que se puede poner

$$k_A C_A^0 \exp(-\alpha \beta E_e) = k_B C_B^0 \exp[(1-\alpha) \beta E_e] \quad (16)$$

y se cumple en un intervalo muy grande alrededor de E_e . Relacionando (15) y (16) se tiene

$$\frac{C'_A}{C_A^0 - C'_A} \frac{C'_B - C_B^0}{C'_B} \left(\frac{D_B}{D_A}\right)^{1/2} = \frac{k_B}{k_A} \exp(\beta E) \quad (17)$$

y teniendo en cuenta

$$\frac{C_A^0 - C'_A}{C_A^0} = \frac{i}{(i_d)_c} \quad (18) \quad \frac{C'_A}{C_A^0 - C'_A} = \frac{(i_d)_c - i}{i} \quad (20) \quad \frac{C'_B - C_B^0}{C'_B} = \frac{i}{i - (i_d)_a} \quad (21)$$

$$\frac{C'_B - C_B^0}{C_B^0} = \frac{i}{(i_d)_a} \quad (19)$$

$$\text{se tiene } E = \frac{1}{\beta} \ln \frac{k_A}{k_B} \left(\frac{D_B}{D_A}\right)^{1/2} - \frac{1}{\beta} \ln \frac{i - (i_d)_a}{(i_d)_c - i} \quad (22)$$

Se designa también

$$E_{1/2} = \frac{1}{\beta} \ln \frac{k_A}{k_B} \left(\frac{D_B}{D_A}\right)^{1/2} \quad (23)$$

que es el potencial para $1/2 ((i_d)_a - (i_d)_c)$

Se designa por $(i_d)_c$ a la corriente límite o de difusión catódica, y por $(i_d)_a$ a la corriente de difusión anódica.

Este potencial, llamado de semi-onda o también por otros autores de onda media, puede verse afectado por la presencia de sustancias que formen diversos complejos con el ión que reacciona en el electrodo. La diferencia entre los correspondientes potenciales en el caso de la formación de un complejo y cuando no se forma éste viene dada por

$$(E_{1/2})_c - (E_{1/2})_0 = (1/\beta) \ln(D_A/D_c)^{1/2} + (1/\beta) \ln K_d - p/\beta \ln C_A^0 \quad (24)$$

siendo D_c el coeficiente de difusión del complejo, K_d constante de disociación y p el número de ligandos al ión principal.

2.2. Reacciones irreversibles

Suponíamos en el caso anterior que la reacción en el electrodo era tan rápida que se alcanzaba fácilmente el equilibrio. Si no se puede alcanzar este equilibrio hay que suponer que intervienen factores cinéticos y se dice que es un proceso irreversible. Suponemos como ya hemos dicho al principio que no hay complicaciones debidas a cinética puramente química.

Si la reacción la podemos escribir como en la ecuación (12), suponiendo que es de primer orden, la velocidad de la reacción vendrá dada por la ecuación (14).

La corriente de electrólisis vendrá dada por

$$i = nFA[C_A k_A \exp(-\alpha \beta E)] - C_B k_B \exp[(1-\alpha) \beta E] \quad (25)$$

la cual puede considerarse compuesta de

$$i_c = nFA C_A k_A \exp(-\alpha \beta E) \quad (26)$$

$$i_a = nFA C_B k_B \exp[(1-\alpha) \beta E] \quad (27)$$

En el potencial de equilibrio hay por definición equilibrio electroquímico entre las dos especies que intervienen en la reacción y por tanto $i = i_a + i_c = 0$, obteniendo

$$\frac{C_A k_A}{C_B k_B} = \exp(\beta E_e) \quad (28)$$

y de aquí obtenemos

$$E_e = \beta \ln \frac{k_A}{k_B} + \beta \ln \frac{C_A}{C_B} \quad (29)$$

El primer término puede escribirse como E° y la ecuación (25) se puede escribir

$$i = nFAK [C_A \exp(-\alpha \beta (E-E^\circ)_e)] - C_B \exp[(1-\alpha) \beta (E-E^\circ)_e] \quad (30)$$

Se demuestra que esta nueva constante K es igual para la aportación anódica como para la catódica. Es más ventajoso para los estudios cinéticos utilizar K que k_A ó k_B , ya que aquella sigue la dependencia de la corriente con $(E-E^0)$, mientras que estas últimas se debían a una relación en la que E se medía con respecto al cero de la escala de potenciales.

Si queremos hallar el valor de la corriente teniendo en cuenta las condiciones para una difusión lineal, partimos igualmente de la ecuación

$$D \left(\frac{\partial C_A(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} = k_A C_A(0,t) - k_B C_B(0,t)$$

Teniendo en cuenta todas las condiciones en el límite que se expusieron anteriormente, la corriente para la reducción de la substancia A viene dada por

$$i = nFAC^0 k_A \exp(Q^2 t) \operatorname{erfc}(Qt) \quad (31)$$

$$\text{donde } Q = \frac{k_A}{D_A^{1/2}} + \frac{k_B}{D_B^{1/2}} \quad (32)$$

Después de un cálculo para la ecuación de error $\operatorname{erfc}(Qt^{1/2})$ y teniendo en cuenta que el sobrevoltaje correspondiente a la corriente que es medida excede de 0,1 voltio, en cuyo caso el efecto del proceso inverso se puede considerar despreciable y por tanto el proceso irreversible, la cantidad Q se hace igual a $k_A/D^{1/2}$ y se llega a

$$i = nFA C^0 k_A \exp(k_A^2 t/D) \operatorname{erfc}(k_A t^{1/2}/D^{1/2}) \quad (33)$$

que también podemos poner

$$i = nFAC^0 D^{1/2} (1/t^{1/2}) \lambda \exp(\lambda^2) \operatorname{erfc}(\lambda) \quad (34)$$

$$\text{siendo } \lambda = \frac{k_A t^{1/2}}{D^{1/2}} \quad (35)$$

$$\text{y también se puede poner } \frac{i}{i_d} = \pi^{1/2} \lambda \exp(\lambda^2) \operatorname{erfc}(\lambda) \quad (36)$$

En la figura 1 se puede ver de un modo esquemático la diferencia existente en las curvas intensidad-voltaje para un proceso reversible (I) y

otro irreversible (II). En este último caso vemos que existe una primera parte de la onda en que la velocidad de la reacción electroquímica es tan baja que apenas se aprecia corriente, va aumentando luego esta velocidad y en la parte superior puede considerarse que el proceso está regido por difusión.

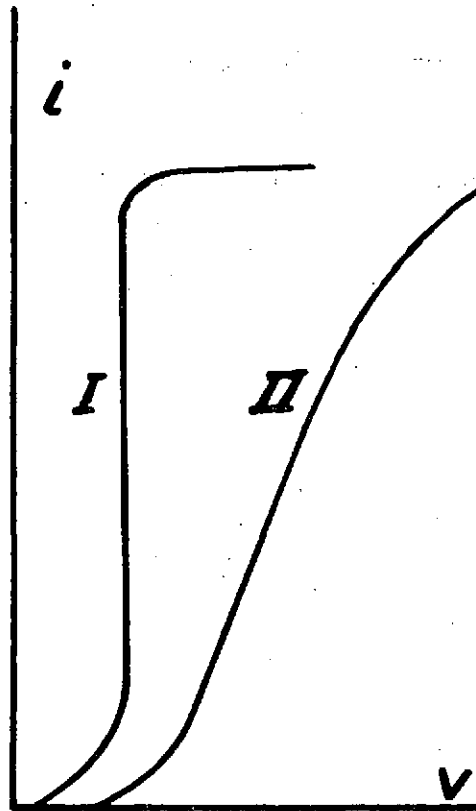


FIGURA 1

Si aplicamos los valores obtenidos con la ecuación (36) de modo que obtengamos la figura 1, se observa que para un valor de λ superior a 10 el proceso puede considerarse regido por difusión, lo cual ocurre cuando k_A es suficientemente grande o cuando ha transcurrido bastante tiempo en la electrólisis.

Por el contrario puede asegurarse que si $k_A D^{-1/2}$ es menor de 0,05 se trata esencialmente de un proceso controlado por la velocidad de la reacción electroquímica.

3. METODOS EXPERIMENTALES EN EL CALCULO DE PARAMETROS CINETICOS

La ecuación que relaciona la sobretensión con la densidad de corriente viene dada por la expresión de Tafel.

$$\eta = a + b \cdot \lg. j \quad (37)$$

donde a y b son constantes que dependen de una serie de factores entre los que se encuentran las velocidades de reacción en el electrodo. Esta ecuación es la base para el método clásico de determinación de los parámetros cinéticos de las reacciones electródica, es decir, el coeficiente de transferencia electrónica, α , y la constante de velocidad, k .

No siempre es posible utilizar el método clásico, debido generalmente a que no da buenos resultados para valores de la constante de velocidad demasiado grandes. Para estos casos se han desarrollado modernamente otros métodos llamados de «relajación», que consisten esencialmente en separar el electrodo de las condiciones de equilibrio (por variación del potencial o de la corriente) y se estudia luego el comportamiento de este electrodo durante un cierto tiempo. Los principales métodos de relajación son los siguientes: método potencioestático o a potencial controlado, método galvanostático o a corriente controlada, y método de superposición de corriente alterna.

De un modo aproximado podemos aceptar que el método clásico es útil para valores de $k < 10^{-5}$, y los métodos de relajación para $k > 10^{-5}$ cm/sg. El método de corriente alterna superpuesta es más útil para valores de $k > 10^{+3}$.

Para esta materia se han publicado numerosos trabajos de investigación y de recopilación, entre los que citamos, aparte de las sugerencias y teorías contenidas en las obras citadas en (1), los trabajos señalados en la referencia (2).

3.1.—Métodos basados en medidas de sobretensión

Este método está reservado para casos en que la constante cinética $k < 10^{-5}$ y además no existe polarización de concentración. Experimenten-

talmente se lleva a cabo utilizando la ecuación (30) o bien la modificación de GERISCHER (3).

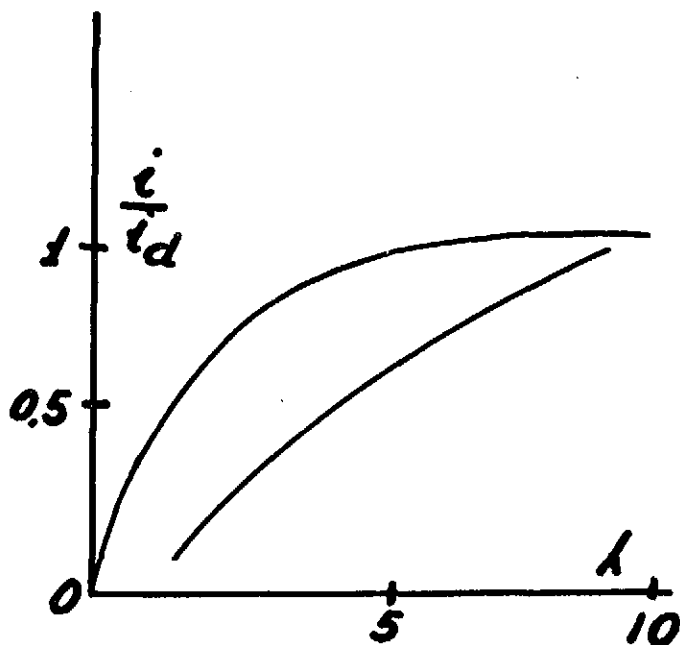


FIGURA 2

$$i = i_0 \left(\frac{C_A}{C_A^0} \right) \exp\left(- \frac{\alpha n F (E - E_e)}{RT} \right) - \frac{C_B}{C_B^0} \exp\left(\frac{(1-\alpha) n F (E - E_e)}{RT} \right) \quad (38)$$

donde $i_0 = n F K C_A^0 (1-\alpha) C_B^0 \alpha$ (39)

Se representa gráficamente $\log i$ frente a la sobretensión $(E - E_e)$ que da una línea cuya pendiente es i_0 . Representando después $\log i_0$ frente al logaritmo de la concentración de A ó B, permaneciendo la de uno de ellos constante, da una línea recta cuya pendiente nos da la constante cinética K (suponiendo $\alpha = \text{constante} = 1/2$).

Podemos hallar otras relaciones interesantes relacionadas con la sobretensión a partir de los potenciales formales, es decir, en los que se utiliza las concentraciones de equilibrio en la ecuación de NERNST (4).

$$E = E_o^i + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_A^0}{C_B^0} \quad (40)$$

En el potencial de equilibrio se cumple $k_A C_A^o = k_B C_B^o$, donde k es la correspondiente constante de velocidad de reacción en el potencial de equilibrio. Para un potencial distinto del de equilibrio.

$$E - E' = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k'_A}{k'_B} \cdot \frac{k_B}{k_A} \quad (41)$$

de donde
$$\frac{k'_B}{k_A} = \frac{k_B}{k_A} \exp n \beta \eta \quad (42)$$

donde η = sobretensión, y $\beta = nF/RT$. Los valores k' , son las correspondientes constantes a potenciales distintos del de equilibrio.

La corriente neta viene dada por

$$i = nF (k_A C_A - k_B C_B) \quad (43)$$

que después de las correspondientes transformaciones se hace

$$-\log nFkC_A^o = \log \left[\left(\frac{1}{i} - \frac{1}{i_A} \right) - \left(\frac{1}{i} - \frac{1}{i_B} \right) \exp n \beta \eta \right] \quad (44)$$

según la cual si colocamos en una gráfica el miembro de la derecha frente a $n \beta \eta$ nos da una línea recta cuya pendiente viene dada por

$$\frac{d(\log k_A)}{d(n\beta\eta)} = - \frac{\alpha}{2.303} \quad (45)$$

lo que nos permite conocer el coeficiente de transferencia electródico, α .

Existen diversas modificaciones que tienen en cuenta las características de esfericidad, etc., del electrodo de gotas (4) y que permiten hallar los parámetros con una gran exactitud, del orden de $\pm 5\%$ y aun mejor.

3.2.—Método potenciométrico o a potencial controlado

Este método consiste esencialmente en cambiar bruscamente el potencial del electrodo que inicialmente se encuentra en el potencial de equilibrio, y se registra la corriente resultante de esta perturbación. Se suele utilizar como aparato de medida un oscilógrafo debido a que esta variación es muy rápida e interesa además las primeras fracciones de la misma. Este método fue desarrollado primeramente por H. GERISCHER y colaboradores (5).

Inmediatamente después de esta perturbación, la corriente que fluye

está controlada casi exclusivamente por la velocidad de reacción en el electrodo, y conforme aumenta el tiempo se va haciendo mayor la influencia de la polarización de concentración hasta que finalmente resulta controlada principalmente por la difusión.

Para tiempos suficientemente cortos y para sobretensiones que no excedan de unos pocos milivoltios, el desarrollo de la fórmula (38) en serie y la adopción de los dos primeros términos da

$$i = \frac{i_0 V}{i_0 R_t + RT/nF} (1 - 2\lambda t^{1/2}/\pi^{1/2}) \quad (46)$$

donde V es la variación de tensión, R_t la resistencia total del circuito y

$$\lambda = \frac{i_0}{nF} \cdot \frac{RT/nF}{i_0 R_t + RT/nF} \left(\frac{1}{D_A^{1/2} C_A^0} + \frac{1}{D_B^{1/2} C_B^0} \right) \quad (47)$$

Las demás letras tienen el significado ya conocido.

Si ponemos en una gráfica los valores de la corriente para los correspondientes valores de $t^{1/2}$ obtenemos una línea recta cuya intersección con el eje $t = 0$ da directamente la densidad de corriente de intercambio, i_0 .

Para hallar el coeficiente α se hace uso de la fórmula (39) representando gráficamente $\log i_0$ frente a la concentración de la sustancia A ó B, permaneciendo la concentración de la otra constante. Del valor de la pendiente se halla el coeficiente α ; el parámetro K se puede hallar de la misma ecuación (39).

3.3.—Método galvanostático o a corriente controlada

Una técnica en cierto modo opuesta a la anterior consiste en realizar la electrólisis manteniendo constante la corriente y midiendo la variación del potencial con el tiempo; esta variación tiene la forma dada en la figura 3. El potencial se mide por medio de un electrodo auxiliar. Se entiende aquí también que no hay agitación y que existe un gran exceso de disolución fondo.

Para un proceso reversible en el que la sustancia oxidada y la reducida son solubles, el potencial se puede calcular a partir de la ecuación de Nernst teniendo en cuenta la ecuación que da la concentración en fun-

ción de la densidad de corriente, número de equivalentes, coeficiente de difusión, tiempo de electrólisis, y distancia al electrodo

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_A D_B^{1/2}}{f_B D_A^{1/2}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_A - Pt^{1/2}}{Pt^{1/2}} \quad (48)$$

$$\text{siendo } P = \frac{2 i_0}{\pi^{1/2} nFD_A^{1/2}} \quad (49)$$

$$\text{o lo que es lo mismo } E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^0 - Pt^{1/2}}{Pt^{1/2}} \quad (50)$$

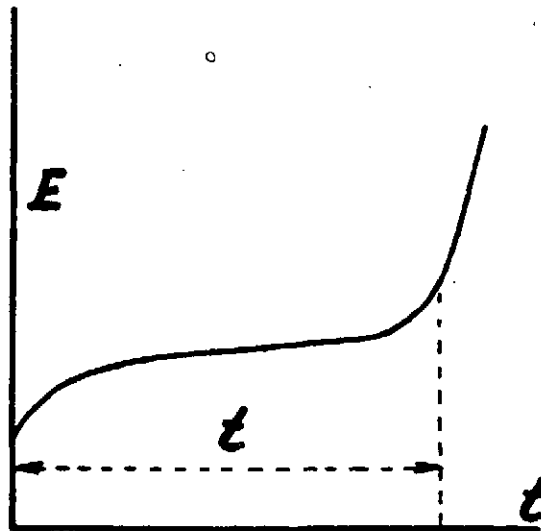


FIGURA 3

e introduciendo el valor de tiempo de transición

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \quad (51)$$

$$\text{en el que } \tau^{1/2} = C^0/P \quad (52)$$

La velocidad del proceso del electrodo en este caso está relacionada a la densidad de corriente por

$$i_0/nF = K_0 A C_0 (o, t) \exp(-\alpha n_\alpha FE/RT) \quad (53)$$

y teniendo en cuenta el valor del tiempo de transición dado en (52) y la condición $C_0(o, t) = O$ nos queda

$$E = \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \ln \frac{nFC_0^o k^o_A}{i_0} + \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \ln (1 - (t/\tau)^{1/2}) \quad (54)$$

Esta fórmula puede ser utilizada para el cálculo de los parámetros cinéticos, poniendo en una gráfica $\log (1 - (t/\tau)^{1/2})$ frente a E , lo cual nos da una recta cuya pendiente nos da el valor αn_α . Una vez conocido este valor sustituimos en la ecuación (54) y podemos conocer k^o_A . El valor de α puede conocerse de la gráfica $\log i_0 - \log C_0^o$ como en el método potencioestático.

Este método ha sido desarrollado por DELAHAY y BERZINS (6).

3.4.—Métodos que utilizan corriente alterna superpuesta

Este método ha sido desarrollado principalmente por RANDLES, ERSHLER, GERISCHER y GRAHAM (7).

Para llevar a cabo un estudio con esta técnica se dispone de un sistema como el de la figura 4. La componente de alterna se mide con un instrumento M, pero en vez de determinar la corriente alterna suele ser más conveniente medir las características de la célula por medio de un puente para medidas de impedancia.

Si se supone que el electrodo auxiliar de la célula no está polarizado las propiedades de la célula están determinadas por las características del electrodo polarizado y por la resistencia de la célula.

La relación entre las amplitudes del voltaje de alterna y la corriente alterna puede caracterizarse por una impedancia de la célula y la capacitancia debida a la doble capa en las proximidades del electrodo.

Las propiedades de la célula electrolítica pueden ser estudiadas considerando un circuito equivalente. Cuando tiene lugar en el electrodo una reacción química aparecen combinadas con los anteriores elementos una nueva impedancia Z para la que Graham propuso el término de «impedancia farádica». La totalidad de los elementos se encuentran combinados como en la figura 5 que es en realidad el circuito equivalente de la célula electrolítica cuando ocurre reacción en el electrodo.

Como las impedancias se determinan por un puente de C. A. cuyos elementos ajustables son resistencias y capacidades variables, la totalidad de la impedancia para C. A. de la célula se obtiene experimentalmente como una resistencia y una capacidad R y C , bien en serie o en para-

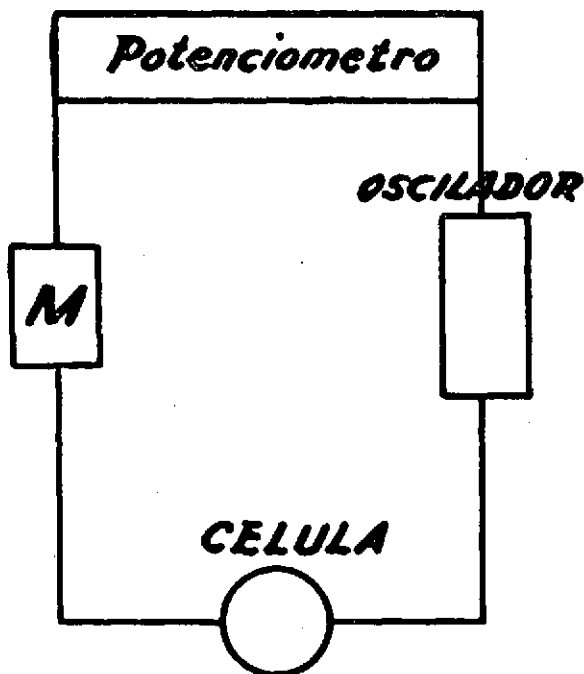
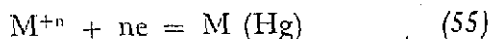


FIGURA 4

lelo, aunque el primer caso es el más práctico y utilizado. En la figura 6 se dan las sucesivas transformaciones para pasar de las medidas experimentales obtenidas con el puente de impedancias a las componentes características de la célula (8).

Si consideramos la reacción



que tiene lugar en un electrodo de gotas de mercurio, y suponemos que se encuentra en equilibrio, se puede tomar este potencial como cero. Si se

aplica ahora un potencial de corriente alterna $v = V \cos \omega t$ tenemos una corriente

$$i = I \cos(\omega t + \Phi) \quad (56)$$

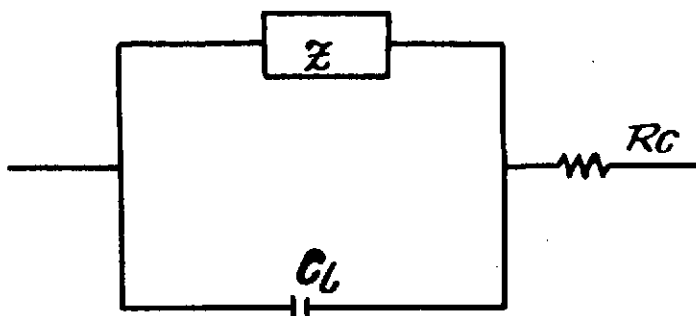


Figura 5

Se puede suponer que como un resultado de esta corriente hay una variación harmónica en las concentraciones de M^{+n} y M en la interfase. Para la concentración de C_1 de M en el mercurio podemos escribir

$$C_1 = C + \delta C_1 \text{ y en la interfase } C_1^0 = C + \delta C_1^0 \quad (57)$$

$$\text{donde } C_1^0 = \Delta C_1^0 \cos(\omega t + \Phi) \quad (58)$$

Se puede calcular δC por los procedimientos explicados en apartados anteriores haciendo la suposición de que se trata de un proceso regido por difusión. Se llega de este modo a la expresión [J. E. B. RANGLES, ref (7)].

$$i = nFS \Delta C_1 \sqrt{\frac{\omega D}{2}} \cos(\omega t + \Phi) \quad (59)$$

Se supone en lo que sigue que $D_1 = D_2$ y $\Delta C_1^0 = \Delta C_2^0$

La corriente también se puede expresar

$$i = nFS [k_B C_B^0 \exp \alpha v nF/RT - k_A C_A^0 \exp [-(1-\alpha) v nF/RT]] \quad (60)$$

donde v es el potencial de la disolución acuosa relativa al mercurio, y es cero para el potencial de equilibrio cuando $C_A^0 = C_B^0 = C$, siendo también $k_A = k_B = K$.

Sustituyendo los valores contenidos en (60) según los deducidos de las condiciones límites, hallando el valor di/dt , y haciendo un cálculo que puede seguirse en la referida referencia (7) se llega a las expresiones

$$R_r = \frac{RT}{n^2 F^2 SC} \left(\sqrt{\frac{2}{wD}} + 1/K \right) \quad (61)$$

$$C_r = \frac{n^2 F^2 SC}{RT} \sqrt{\frac{D}{2w}} \quad (62)$$

$$R_r = \frac{1}{wC_r} = \frac{RT}{n^2 F^2 SC} \cdot \frac{1}{K} \quad (63)$$

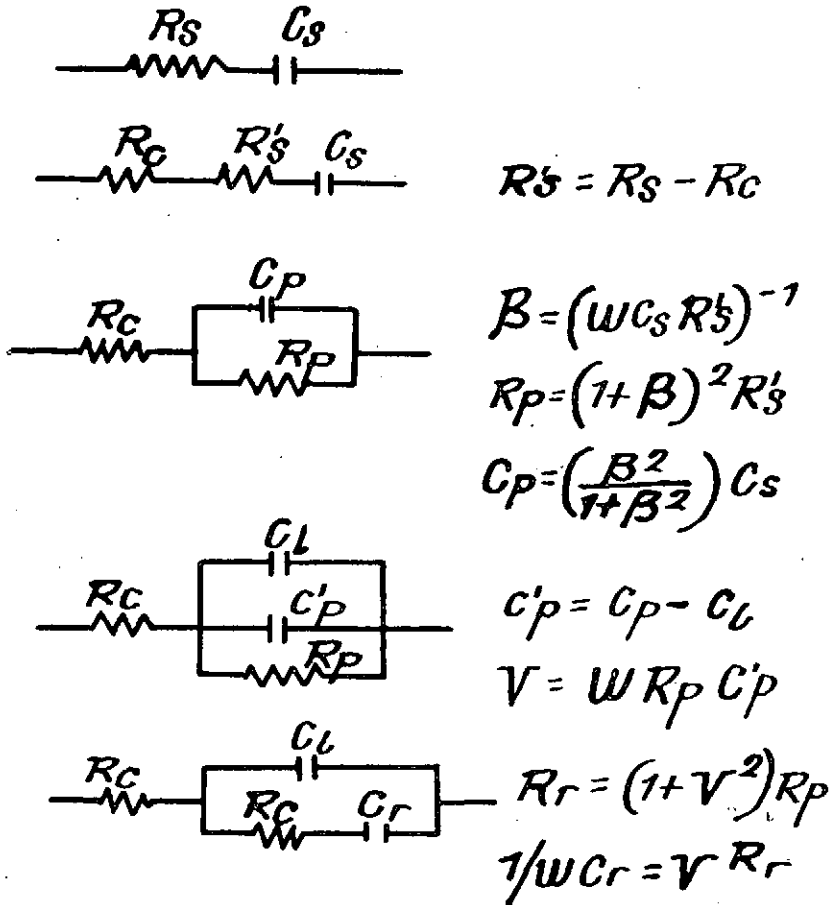


Figura 6



Donde C_r y R_r son la capacidad y la resistencia del equivalente eléctrico de la célula, supuestos en serie; S es la superficie del electrodo, de gotas de mercurio.

De la ecuación (63) por tanto se puede hallar la constante de velocidad K .

Experimentalmente se realiza la medida en un puente como el de la figura 7, y como aparato de medida se utiliza un oscilógrafo que se toma como instrumento de cero.

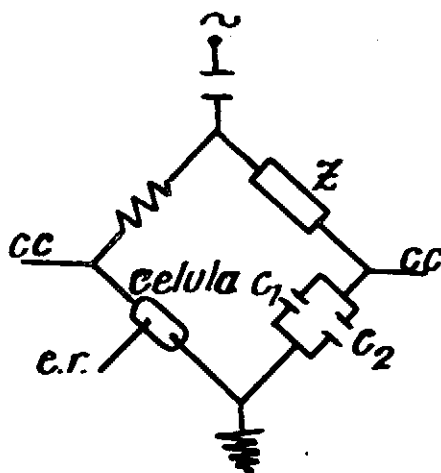


Figura 7

Valores típicos se dan en la tabla siguiente sobre $V^{+2} - V^{+3}$ (15).

frecuencia	R_s	C_s	R_r	$1/w C_r$	$R_r - 1/w C_r$	k
87,5 c/s	440 Ω	8,8 μA	535 Ω	144	391	$1,5 \cdot 10^{-3}$
62,5	460	11,9	567	181	386	
37,5	500	18,0	693	312	381	
25	530	22,2	819	409	410	

R_s y S_s son los valores experimentales obtenidos con el puente.

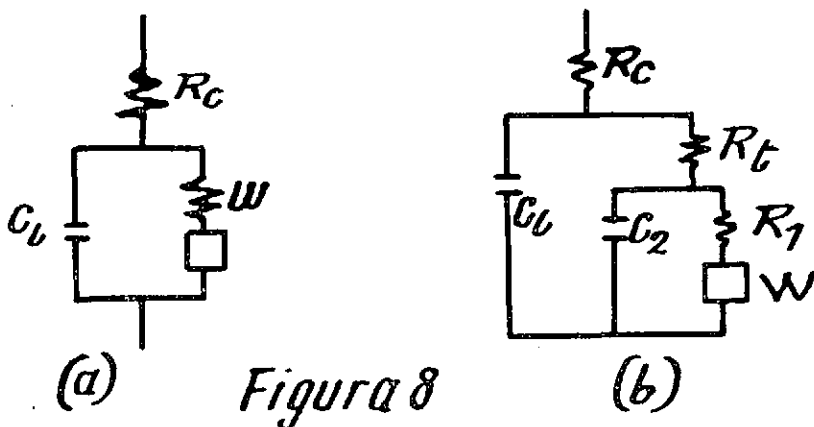
Modernamente LLOPIS, FERNÁNDEZ BIARGE y PÉREZ FERNÁNDEZ (9) han realizado una serie de trabajos que les han llevado a interpretar el mecanismo de reacción en el electrodo como determinados por la velocidad de adsorción sobre el electrodo. El esquema eléctrico de la célula está

alterado también respecto al esquema utilizado por Randles, al cual tiene de cuando el fenómeno de adsorción desaparece (fig. 8).

Para estos autores la densidad de corriente viene dada por

$$J = J_0 \left(\frac{\theta_B}{\theta_A} \exp(\alpha \beta \eta) - \frac{\theta_A}{\theta_A} \exp[-(1-\alpha)\beta \eta] \right) \tag{64}$$

donde los valores θ son las respectivas fracciones de superficie cubierta para $j = 0$.



(a) Randles (b) Liopis y cols.

La impedancia farádica viene dada por

$$Z_f = \frac{1}{nF\beta} \left(\frac{1}{J_0} + \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_B} \right) \frac{1}{1-\theta^0} \right) \cdot \frac{1}{1/\left[\frac{1}{k_a} + \frac{(1-\theta^0)(1-i)}{\sqrt{2wD}} \right] (k_a/k_d)kwi} \tag{65}$$

donde k_a es la constante de adsorción, k_d la constante de velocidad de desorción y k un coeficiente dimensional.

En el caso límite en que la adsorción no tiene efecto, porque las constantes de velocidad k_a y k_d se hacen infinitas y la constante de equilibrio k_a/k_d se hace nula, aquella expresión (65) se convierte en la expresión de Randles



$$Z_t = \frac{i}{nFJ_0\beta} + \frac{1-i}{nF\beta\sqrt{2wD}} \left(\frac{1}{C_B} + \frac{1}{C_A} \right) \quad (66)$$

Otros trabajos interesantes con respecto al cálculo de los parámetros cinéticos se pueden encontrar en la referencia (10).

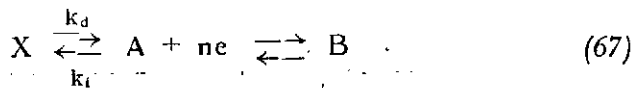
4.—FENOMENOS QUE AFECTAN A LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN ELECTRODICA

Los fenómenos que principalmente afectan a la cinética de las reacciones en el electrodo son la existencia de reacciones químicas que controlen la existencia de la sustancia reducible u oxidable en la superficie del electrodo, la existencia de iones complejos que es un caso directamente relacionado con el anterior, y principalmente los fenómenos de adsorción.

4.1.—Procesos con reacción química previa

Este caso ha sido estudiado principalmente por DELAHAY y BERZINS (11). En general se acepta que existe un control mixto por reacción química y por difusión, acentuándose ésta conforme se prolonga el tiempo de electrólisis. La técnica experimental utilizada suele ser casi siempre la de corriente controlada, y si se utiliza un electrodo de gotas de mercurio puede adquirir importancia el control por difusión; por ello se utiliza más un método de relajación.

El esquema de la reacción es



en la cual la sustancia X no se reduce en el electrodo.

Si utilizamos el método de corriente controlada observamos que después de un cierto tiempo se modifica el potencial, por producirse una nueva reacción en el electrodo cuando no tiene ya en su superficie sustancia A, y este tiempo llamado de transición viene dado por

$$i \tau^{1/2} = i \tau_0^{1/2} - \frac{\pi^{1/2}}{2K(k_d + k_t)} \quad (68)$$

donde τ_0 es el tiempo de transición que se detectaría si no hubiera reacción química previa, K la constante de equilibrio para la reacción $X \rightleftharpoons A$, k_d y k_i las constantes directa e inversa de velocidad de dicha reacción e i la densidad de corriente.

El caso de reducción de algunos iones complejos suele ser semejante a éste, ya que con frecuencia la existencia de este complejo desplaza los potenciales a valores fuera del rango de experimentación; si existe una forma de este ión en equilibrio con el anterior el cual puede reaccionar en el electrodo se produce dicha reacción controlada por la velocidad de transformación, y su estudio puede hacerse por un procedimiento semejante al explicado.

4.2.—Fenómenos de adsorción

Es sabido que todas las sustancias superficialmente activas tienden a ser adsorbidas en la superficie del electrodo. Los problemas que este hecho nos presenta son los siguientes: 1) adsorción de sustancias en el caso de que no exista ninguna reacción electródica; 2) influencia de las sustancias adsorbidas sobre la cinética de las reacciones en el electrodo; 3) reacciones en el electrodo de sustancias que previamente han sido adsorbidas sobre él.

El primer caso ha sido estudiado por diversos autores (12) y se ha comprobado que existe una adsorción máxima en el potencial de máxima electrocapilaridad; a potenciales más catódicos el disolvente desplaza generalmente a la sustancia adsorbida, y a potenciales suficientemente anódicos es desplazada por aniones.

La cinética de adsorción viene controlada también por la difusión, cumpliéndose

$$\frac{\Gamma_t}{\Gamma_e} = 1 - \exp(-Dt/k^2) \operatorname{erfc}(D^{1/2}t^{1/2}/K) \quad (69)$$

donde Γ_e y Γ_t son las concentraciones de la sustancia adsorbida en el equilibrio y al tiempo t respectivamente, D el coeficiente de difusión y K una constante de linealidad de la isoterma de adsorción.

Para la medida del recubrimiento de electrodo por la sustancia adsorbible suelen utilizarse medidas de la capacidad diferencial de la doble capa (13).

El segundo problema planteado, la influencia de las sustancias adsorbidas sobre el electrodo en las constantes cinéticas de las reacciones

electrónicas, ha sido también estudiado por diversos autores (14). De un modo general puede decirse que la presencia de estas sustancias adsorbidas sobre la superficie del electrodo determina una disminución de la corriente límite, las curvas intensidad-voltaje se hacen más irreversibles, y a veces se desdoblán en dos, debido a que se alcanza primero un equilibrio con la película adsorbida que da lugar a una corriente límite, y posteriormente se alcanza otra corriente límite una vez que la película ha sido completamente desorbida.

El tercero de los problemas planteados al principio ha sido estudiado por LLOPIS y colaboradores, tal como se ha indicado en el final del apartado anterior.

5.—BIBLIOGRAFIA

- (1) P. DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Pub., N. Y., 1954.
 G. W. C. MILNER, *The Principles and Applications of Polarography*, Longmans, 1957.
 A. ARÉVALO, *Fundamentos y Posibilidades del Método Polarográfico*, Universidad de La Laguna, 1958.
 J. E. B. RANGLES, *Contributi teorici e sperimentali di polarografia*, 1958.
 I. M. KOLTHOFF y J. J. LINGANE, *Polarography*, Interscience Pub. 1952.
 G. CHARLOT, J. BADOZ-LAMBLING y B. TREMILLON, *Les reactions Electrochimiques*, Masson et Cie. 1959.
 GLASSTONE, LAIDLER y EYRING, *The Theory of Rate Processes*, McGraw 1941.
 C. TANFORD y S. WAWZONEK, *An. Rev. Phys. Chem.*, 3, 247 (1952).
 H. GERISCHER, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 12, 227 (1961).
 A. A. VLCEK, *Progress in Polarography*, Vol. I, p. 269, Interscience Pub. 1962.
- (2) J. O. M. BOCKRIS, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Butterworths, 1954.
 P. DELAHAY, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 8, 229 (1957); *J. Chim. Phys.* 54, 369 (1957); *Contributi teorici e sperimentali di Polarografia*, (1957); *Progress in Polarography*, Vol. I, p. 65. Interscience Pub. 1962.
 D. C. GRAHAM, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 6, 337 (1955).
 A. FRUMKIN, J. V. VAGOCKY, Z. A. IOFA y B. N. KABANAS, *Cinética de las reacciones electródicas* (en ruso), Press. Univ. Moscú, 1952.
 H. GERISCHER, *Z. Elektrochem.*, 55, 98 (1951); 59, 604 (1955); *Angew. Chem.*, 68, 20 (1956).
 P. DELAHAY, *Ed. Advanced in Electrochemistry*, Interscience Pub. 1961.
 R. J. VETTER, *Trans. Symp. Electrode Processes*, p. 47, J. Wiley 1961.
 J. O'M. BOCKRIS, *An. Rev. Phys. Chem.*, 6, 337 (1955).
 J. E. B. RANGLES, *Progress in Polarography*, Vol. I, p. 123. Interscience Pub. 1962.
- (3) H. GERISCHER, *Z. Elektrochem.*, 55, 98 (1951).
 (4) J. E. B. RANGLES, *Canadian J. of Chem.*, 37, 238 (1959).
 (5) H. GERISCHER y VIELSTICH, *Z. Physik. Chem.*, 3, 16 (1955); 4, 12 (1955); H. GERISCHER, *Z. Elektrochem.*, 57, 605 (1953).
 (6) P. DELAHAY y T. BERZINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2486 (1953); 77, 6448 (1955).
 (7) J. E. B. RANGLES, *Faraday Soc. Discussion*, 1, 11 (1947).
 ERSHELER, *J. Phys. Chem. Soc. Russ.*, 22, 683, 1344 (1948).
 H. GERISCHER, *Z. Physik. Chem.*, 198, 286 (1951).
 D. C. GRAHAM, *J. Electrochem. Soc.*, 99, 2700 (1952).
 (8) H. A. LAINTINEN y J. E. B. RANGLES, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 54 (1955).
 (9) J. LLOPIS, J. FERNÁNDEZ-BIARGE y M. PÉREZ FERNÁNDEZ, *Electrochimica Acta*, 1, 130 (1959); *Trans. Symp. Electrode Processes*, 221 (1961).
 J. LLOPIS y F. COLOM, *Proc. Intern. Comm. Electrochem. Thermodynam. and kinetics*, 8th meeting, 1958.
- (10) J. E. B. RANGLES, *Progress in Polarography*, p. 123, Interscience 1961.
 R. BRDICKA, *Progress in Polarography*, p. 145, Interscience, 1961.
 K. J. VETTER, *Trans. Symp. Electrode Processes*, J. Wiley, 1961.
 L. GERST, *Trans. Symp. Electrode Processes*, J. Wiley, 1961.
 P. DELAHAY, *Trans. Symp. Electrode Processes*, J. Wiley, 1961, p. 183.
 L. I. ANTPOV, *Societ Electrochemistry, Consultants Bureau*, 1961.



- (11) P. DELAHAY y T. BERZINS, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2486 (1953).
- (12) A. N. FRUMKIN y V. I. MELIK-GAIKAZIAN, *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, **77**, 855 (1951).
- T. BERZINS y P. DELAHAY, *J. Phys. Chem.*, **59**, 906 (1955).
- H. A. LAITINEN y B. MOSIER, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2363 (1958).
- R. S. HANSEN, R. E. MANTURN y D. A. HICKSON, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1185 (1956).
- R. S. HANSEN y B. H. CLAMPITT, *J. Phys. Chem.*, **58**, 908 (1954).
- P. DELAHAY, *Trans. Symp. Electrode Processes*, p. 291, J. Wiley, 1961.
- J. A. V. BUTLER, *Electrical Phenomena at Interfaces*, Methuen, 1951.
- (13) D. C. GRAHAM, *Soviet Electrochemistry*, p. 5, Consultants Bureau, 1961.
- (14) H. A. LAITINEN y W. J. SUBCASKY, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2623 (1958).
- P. DELAHAY y I. TRACHTENBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2094 (1958).
- J. M. KOLOTYRKIN, *Trans. Symp. Electrode Processes*, p. 191, J. Wiley, 1961.
- A. FRUMKIN, *Trans. Symp. Electrode Processes*, p. 1, J. Wiley, 1961.
- L. GIERST, *Trans. Symp. Electrode Processes*, p. 109, J. Wiley, 1961.
- C. N. RELLEY y W. STUMM, *Progress in Polarography*. Vol. 1, p. 81, Interscience Pub., 1962.
- (15) V. ALMAGRO, Memoria presentada a la Comisaría de Protección Escolar, M. E. N., 1959.