

Tesis de Posgrado

El coeficiente de transferencia en la reducción electrolytica del Ion crómico

Passeron, Eduardo J.

1965

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Passeron, Eduardo J.. (1965). El coeficiente de transferencia en la reducción electrolytica del Ion crómico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1250_Passeron.pdf

Cita tipo Chicago:

Passeron, Eduardo J.. "El coeficiente de transferencia en la reducción electrolytica del Ion crómico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1965. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1250_Passeron.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

El Coeficiente de Transferencia en la Reducción
Electrolítica del Ión Crómico.

Eduardo J. Passeron

R E S U M E N

de la Tesis presentada para optar al título
de Doctor de la Universidad de Buenos Aires

1 9 6 5

Se ha estudiado la curva voltamétrica (intensidad de corriente en función del potencial del electrodo) del sistema $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$ con el objeto de encontrar una dependencia entre el coeficiente de transferencia y el sobrepotencial. Esta relación funcional, exigida por la teoría cinética de Marcus⁽¹⁾, aún no había sido observada experimentalmente.

Los datos experimentales se han corregido por los efectos de la doble capa eléctrica del electrodo⁽²⁾.

Las conclusiones que pueden extraerse de este trabajo se detallan a continuación:

A. Se ha observado que el coeficiente de transferencia es efectivamente una función lineal del sobrepotencial, y que esta dependencia no desaparece al tener en cuenta el efecto de la doble capa sobre la cinética del proceso electroquímico (Tabla IX, casos A y B).

B. La variación promedio observada en el valor del coeficiente de transferencia es del orden de magnitud y del mismo signo que la variación estimada a partir de ecuaciones derivadas de la teoría de Marcus. Por ejemplo, el valor numérico observado para $\Delta\alpha$ a un sobrepotencial de 0,25 V es de $+(7 \pm 2) \cdot 10^{-2}$ y el estimado, de $+6 \cdot 10^{-2}$.

C. La variación observada sugiere por su signo y por su orden de magnitud, la validez cualitativa de la teoría

de Marcus en cuanto al coeficiente de transferencia se refiere. El coeficiente de transferencia α_{ap}^{corr} , corregido por efecto de doble capa, obtenido en este trabajo para el sistema Cr^{III}/Cr^{II} , resultó ser una función del sobrepotencial η , dada por la ecuación :

$$\alpha_{ap}^{corr} = 0,48 + (0,30 \pm 0,09) \eta \quad (1)$$

D. El coeficiente aparente sin corregir por efecto de doble capa α_{ap} cumple la ecuación :

$$\alpha_{ap} = 0,53 \pm 0,01 + (0,31 \pm 0,09) \eta \quad (2)$$

E. El valor esperado de α , a sobrepotencial nulo, para una reacción de un sólo paso cinético de primer orden, es $\alpha_{\eta=0} = 0,50$ según la teoría de Marcus y tiene también el mismo valor en la teoría análoga de Hush⁽³⁾. Como la reacción $Cr^{III} + 1 e^{-} \longrightarrow Cr^{II}$ es cinéticamente el primer orden⁽⁴⁾, el valor obtenido para $\alpha_{\eta=0}$ coincide dentro del error experimental con lo predicho por estas teorías, confirmando resultados anteriores sobre este mismo sistema⁽⁵⁾.

F. Si bien el valor de la energía libre de activación depende en este trabajo, de la estimación del coeficiente preexponencial de la ecuación cinética (9), cap. VII, el orden de magnitud obtenido para la variación del coeficiente

aparente de transferencia, coincide con el calculado por la teoría de Marcus, aún suponiendo un error del 20 % en la estimación de la energía libre de activación.

G. El punto anterior sugiere la necesidad de una medida directa de la entropía de activación de esta reacción, para que la variación del coeficiente de transferencia predicha por Marcus pueda considerarse definitivamente comprobada desde el punto de vista experimental.

H. En el método comunmente usado para determinar el coeficiente de transferencia como pendiente de la relación $\log \bar{k} = \phi \left(n\sqrt{F}/RT \cdot \eta + \ln r \right)^{(6)}$, la curvatura de la función desaparece casi por completo debido a la escala usada, siendo la relación de los coeficientes de segundo y de primer orden igual a 0,01, aproximadamente (Tabla IX, caso C).

Esto puede explicar, quizá, que la no linealidad entre el logaritmo de la velocidad específica y el sobrepotencial, prevista por Marcus, haya pasado inadvertida hasta ahora.

Bibliografía.

1. R.A. Marcus, Ann.Rev.Phys.Chem., 15, 155-196 (1964).
2. A. Frumkin, Z. Physik. Chem., 164, 121 (1933).
3. N.S. Hush, J. Chem. Phys., 28, 962 (1958).
4. D. Aikens, y J. Ross., J.Phys. Chem., 65, 1213 (1961).
5. Morgan- Thesis, Manchester, (1953).
6. J. B. Randles, Canad. J. Chem., 37, 238 (1959).

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

El Coeficiente de Transferencia en la Reducción
Electrolítica del Ion Crómico.

Eduardo J. Passeron

Tesis presentada para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires

1250.

1 9 6 5

Deseo agradecer al Dr. Roger Parsons de la Universidad de Bristol, el tema de trabajo propuesto y sobre todo, el haberme hecho llegar, a pesar de la distancia que nos separaba, el apoyo constante de su experiencia y de su amistad.

Mi gratitud al Dr. Rodolfo H. Busch, que concibió la idea y llevó a cabo la formación de un grupo de investigación en Electroquímica.

Deseo asimismo agradecer

a mis compañeros de laboratorio Licenciados Carlos V. D'Alkaine, Roberto Lugo y Gerardo Razumney, por la confianza que depositaron en mí y el aliento que me brindaron,

al Lic. Ernesto Gonzalez y la Dra. Alicia Batana de Gonzalez por su ayuda en la confección de los programas de computación.

Este trabajo está dedicado a mi mujer.

I N D I C E

Cap. I	Introducción	1
Cap. II	Descripción de la teoría de R.A.Marcus sobre la transferencia de electrones	6
Cap. III	Teoría Polarográfica	30
Cap. IV	Teoría del efecto de la doble capa eléctrica sobre la cinética electro- química	48
Cap. V	Experiencias Preliminares	60
Cap. VI	Medidas y Resultados	76
	a. Corrección de las medidas respecto a los efectos de la doble capa eléctrica	76
	b. Ajuste de Polinomios.	78
	c. Medida de la velocidad específica patrón.	80
	d. Medida de la entalpía patrón de activación.	80
	e. Medida de los coeficientes de difusión.	81
	f. Tablas.	82- 116
Cap. VII	Discusión de los Resultados.	118
Cap. VIII	Resumen y Conclusiones	122

CAPITULO I.

INTRODUCCION.

Objetivo del trabajo.

La ley general que rige la velocidad específica de la transferencia de carga entre un metal y un ión en solución es de la forma:

$$\vec{k} = k_0 c_A^0 \exp(-\alpha nF/RT \cdot \eta) \quad (1)$$

(véase⁽¹⁾)

cuando el proceso consiste en un solo paso elemental, descrito por la ecuación:



En la ecuación (1) los símbolos significan:

\vec{k} : velocidad específica de la reacción heterogénea directa.

n : número de Faradays de carga eléctrica negativa tomados por un mol de A al transformarse en B.

A y B : respectivamente, sustancias reactivo (forma oxidada) y producto (forma reducida) de la reacción (1).

c_A^0 : concentración de A sobre la superficie del electrodo.

R : constante de los gases.

T : temperatura absoluta.

η : sobrepotencial. Por definición es $\eta = E - E_e$, donde E y E_e son, respectivamente, el potencial del electrodo y el potencial de equilibrio termodinámico con respecto al pasaje de carga por la interfase electrodo - solución medidos en una misma escala arbitraria.

k_0 : velocidad específica al potencial de equilibrio.

α : coeficiente de transferencia de la reacción
electródica⁽³⁾.

Hasta la aparición de la teoría de Marcus⁽²⁾ el coeficiente de transferencia se consideraba un parámetro de la reacción independiente del potencial del electrodo. Esto estaba avalado por los datos experimentales conocidos⁽³⁾. Las ecuaciones desarrolladas por Marcus predecían, sin embargo, una relación cuadrática entre el logaritmo de la velocidad específica y el sobrepotencial, de modo que el coeficiente de transferencia debía ser una función lineal del sobrepotencial. Con el presente trabajo se ha querido contribuir a la verificación experimental de este punto de la teoría.

Elección del Sistema y Técnica de Medida.

Ambas se determinaron a partir de las siguientes consideraciones. Primero, el mecanismo de la reacción electródica debía ser simple, es decir, constar de un solo paso elemental de transferencia de carga, que fuera, de preferencia, cinéticamente de primer orden, sin reacciones químicas asociadas. Segundo, las sustancias reactivo y producto debían ser especies conocidas y suficientemente estables como para realizar el estudio (se preveía que cada medida podía llevar dos o tres horas por las razones que se explican en el punto tercero). Tercero, debía ser amplio el intervalo de potenciales en que la transferencia de electrones fuera el paso determinante de la cinética de la reacción electródica (sujeta, como cualquier reacción heterogénea al inevitable encadenamiento de

por lo menos tres sucesos: transporte de reactivo hasta la superficie - reacción - transporte de productos). Esta condición equivalía a elegir para el estudio una reacción lenta, con velocidad específica patrón $k_s^{(4)}$ del orden o menor que 10^{-4} cm/seg. y con ello quedaban limitadas las técnicas de medida a la polarografía y la voltametría con electrodo de disco rotatorio. Ambas se adaptan bien al estudio de reacciones electroquímicas lentas (Delahay⁽¹⁾ ha dado una interesante discusión de las potencialidades relativas de cada técnica voltamétrica como instrumento de estudios cinéticos). Además, para ambas existían teorías rigurosas, experimentalmente probadas, que permitían separar del sobrepotencial medible, debido al efecto total de los pasos sucesivos:

- a) transporte hacia el electrodo,
- b) reacción sobre la superficie electródica,
- c) transporte de los productos hacia el seno de la solución,

aquellas partes asociadas a los procesos de transporte^(2,3,4,5).

El cumplimiento de la condición tercera debía permitir estudiar la velocidad específica en un intervalo de potenciales tal, que de ser cierta la teoría de Marcus, resultara evidente el incumplimiento de la ecuación (2) con $\alpha =$ constante.

Se eligió como técnica la polarografía manual. La elección del sistema recayó en el par cromo(II) - cromo(III) porque se sabía cualitativamente que cumplía la condición de lentitud de la reacción electroquímica⁽⁶⁾⁽⁷⁾.

En el intervalo de tiempo en que se realizó este tra-

bajo otros autores⁽⁸⁾ aportaron datos que justificaron la elección desde el punto de vista de la sencillez del mecanismo.

En cuanto a la condición segunda, muchas de las especies crómicas habían sido estudiadas por Elving y Zemel⁽⁹⁾ y aparentemente se podían elegir condiciones experimentales en que el único reactivo fuera el ión hexacuocrómico⁽¹⁰⁾.

Por lo que se refiere a la estabilidad del par redox, ésta dejaba mucho que desear (véanse, por ejemplo, las dificultades con que tropezaron Aikens y Ross, que no pudieron mantener en solución concentraciones polarográficas de cromo(II) por más de cuarenta y cinco minutos). La gravedad de este problema sólo se apreció cabalmente en el curso del trabajo y originó gran parte de las experiencias preliminares, destinadas a fijar condiciones experimentales en que fuese posible realizar la medida.

Bibliografía

- 1) P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry* Interscience Publ.
- 2) R.A. Marcus, *Transactions of the New York Academy of Science*, 19 123 (1951).
 - *Journal of Chemical Physics*, 24 n°5 966 (1956).
 - *Transactions of the Symposium on Electrode Processes*, Philadelphia, May 4-6 (1959).
- 3) J.O'M. Bockris, *Modern Aspects of Electrochemistry*.
- 4) J.E.B. Randles, *Journal of Canadian Chemistry*, 37 238, (1959).

- 5) V. Levich, "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice Hall, 1962.
- 6) K.J. Vetter, "Elektrochemische Kinetik", Springer Verlag, Berlin, Göttinger, Heidelberg (1961).
- 7) J.E.B. Randles y K.W. Somerton, Transactions of the Faraday Society, 48 937 (1952).
- 8) D.A. Aikens y J.W. Ross, J. Phys. Chem., 65 1213 (1961)
- 9) P.J. Elving y B. Zemel, Journal Canad. Chem., 37, 247 (1959).
- 10) J. Bjerrum, K. Poulsen, Nature 169 463 (1952).

CAPITULO II.

Teoría del Sobrepotencial de R. A. Marcus.

Marcus⁽¹⁾ ha desarrollado una teoría de la transferencia de electrones en procesos químicos y electroquímicos. Este mismo autor ha hecho también una revisión comparativa de teorías análogas⁽²⁾. A continuación se resumirán brevemente sus ideas.

Delimitación de los Alcances del Tratamiento.

- A) Marcus explica el origen y la magnitud de la energía libre de activación del proceso de transferencia de carga. Su teoría del sobrepotencial se refiere, pues, únicamente a aquella parte del mismo, llamada sobrepotencial de activación.
- B) De los numerosos mecanismos de transferencia de carga que existen, la teoría trata solamente aquellos en los cuales no se producen ni se rompen uniones químicas simultáneamente con el intercambio de carga. Quedan excluidos, pues, procesos como el depósito electrolítico de hidrógeno. De los procesos de oxidorreducción restantes, la teoría trata, pues así lo postula en una de sus hipótesis fundamentales, sólo aquellas transferencias de carga que se producen mediante una interacción débil de los orbitales dador y aceptor del electrón. Por la eficacia con que las ecuaciones desarrolladas describen cuantitativamente los aspectos cinéticos de numerosas reacciones redox electrolíticas, pareciera que esta última

condición impuesta por el modelo de la teoría no es excesivamente limitativa y que existen reacciones que la cumplen.

Modelo adoptado para describir el Complejo Activado.

El modelo es, quizá, el punto fundamental de la teoría, y se construye en base a las siguientes consideraciones:

En un sistema formado por una solución iónica y un electrodo metálico consideremos el proceso elemental de transferencia de un electrón entre un ión electroactivo y el electrodo. Al producirse el pasaje de carga, el estado del sistema ión-electrodo-solución pasará por una configuración atómica y electrónica que será diferente de la configuración inicial y de la configuración final del sistema. Este estado intermedio (aquí la palabra "intermedio" se refiere al valor de la coordenada de reacción) tendrá características que dependerán del grado de recubrimiento de los orbitales del ión y del electrodo.

Para un recubrimiento pequeño valen las siguientes consideraciones. Sea ϕ_x la función de onda de los electrones de los reactivos (electrodo e ión antes de la transferencia de carga) para una configuración atómica dada de todo el sistema y cuando no existe interacción alguna ión-electrodo (estado I). ϕ_x es la función de onda de los electrones de los productos (electrodo e ión sin interacción, después de la transferencia de carga (estado II), para la misma configuración anterior. Sea H el operador hamiltoniano para esa configuración atómica del sistema.

Para el estado I la ecuación de Schrödinger se escribirá:

$$H\phi_{\mathbf{x}} = E_{\mathbf{x}} \phi_{\mathbf{x}} \quad (1)$$

donde $E_{\mathbf{x}}$ será la energía del sistema en el estado I.

Asimismo para el estado II :

$$H\phi_{\mathbf{x}} = E_{\mathbf{x}} \phi_{\mathbf{x}} \quad (2)$$

Si el estado intermedio tuviera la misma configuración atómica que I y II, pero se diera en él una ligera interacción ión-electrodo sería lícito emplear para describirlo la combinación lineal:

$$\phi = \phi_{\mathbf{x}} + c \phi_{\mathbf{x}} \quad \text{con } c = \text{constante} \quad (3)$$

Esta función de onda del estado intermedio sólo será solución exacta de la ecuación de Schrödinger si $E_{\mathbf{x}} = E_{\mathbf{x}} = E$, como se demuestra a continuación.

$$H\phi = H(\phi_{\mathbf{x}} + c\phi_{\mathbf{x}}) = E_{\mathbf{x}}\phi_{\mathbf{x}} + cE_{\mathbf{x}}\phi_{\mathbf{x}} = E(\phi_{\mathbf{x}} + c\phi_{\mathbf{x}})$$

si $E_{\mathbf{x}} = E_{\mathbf{x}} = E$

Lo que se ha dicho hasta aquí tiene el siguiente significado: si la transferencia de electrones se produce mediante una interacción electrónica débil entre ión y

electrodo a configuración atómica constante, esta última debe ser tal que cuando el electrón esté sobre el electrodo, el sistema tenga la misma energía total que cuando el electrón se haya transferido al ión electroactivo. Dicho de otro modo la transferencia de carga a configuración atómica invariante se hace a energía total constante.

Esto ya había sido sugerido como hipótesis por Libby⁽³⁾ en base a la comparación de la velocidad del proceso de transferencia de carga y la velocidad del proceso de reorganización de las moléculas del solvente que rodean al ión. Cuando un ión reactivo se transforma en ión producto, razonaba Libby, el proceso de transferencia de carga debe ser mucho más veloz que la inevitable reorganización de moléculas de solvente alrededor del ión que ha cambiado de estado de valencia. La transferencia de carga se producirá pues a configuración atómica constante y si no hay pérdida o absorción de energía radiante, la energía total del sistema se mantendrá constante (esto puede considerarse como una aplicación del principio de Frank y Condon⁽⁴⁾ a las reacciones de oxidorreducción, o mejor aún, una aproximación tipo Born-Oppenheimer⁽⁵⁾).

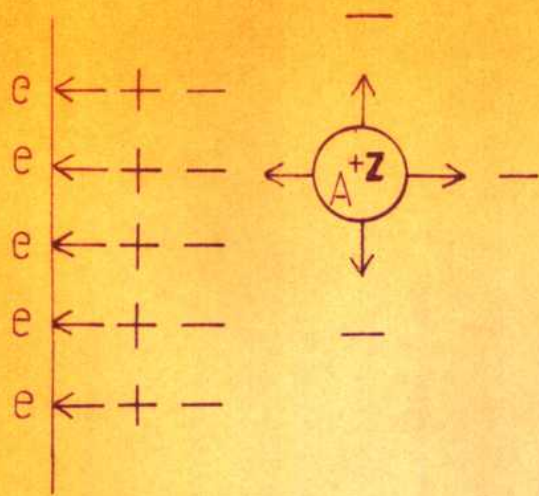
Aceptando, pues, la hipótesis de que la transferencia de carga se realiza a configuración atómica invariante y siguiendo ahora a Marcus, se llega a la conclusión que la configuración atómica en la cual se puede producir la transferencia de carga por interacción electrónica débil, no puede ser una configuración de equilibrio. Ninguna configuración atómica de equilibrio del sistema formado por el electrón en el metal y la solución puede tener igual energía que la misma disposición atómica con el electrón sobre el ión, pues

la carga ha cambiado de posición. Si el sistema estaba en equilibrio con el electrón en el metal no puede estarlo con el electrón sobre el ión manteniendo invariantes las posiciones de todos los demás átomos. Se llega pues a la siguiente imagen del complejo activado para transferencias de carga con recubrimiento mínimo : es una configuración atómica del sistema tal que la energía total para la configuración electrónica correspondiente al estado de reactivos es la misma que para la configuración electrónica correspondiente al estado de productos. A un estado con la configuración atómica que cumple con esa condición y que tenga la configuración electrónica de los reactivos lo designaremos estado X^* . A un estado con la misma configuración atómica pero con configuración electrónica correspondiente a los productos lo llamaremos estado X .

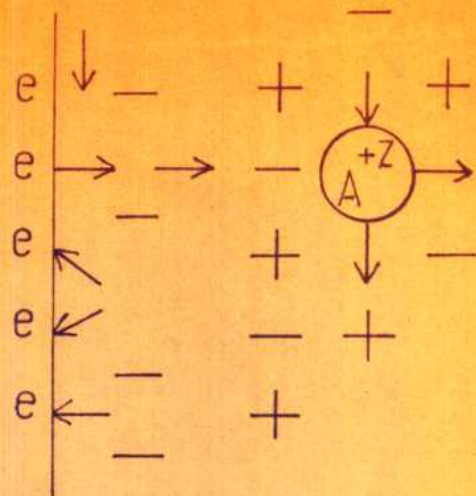
Es evidente que puede haber infinitos pares de estados X^* y X . Por otra parte X^* y X son estados en los cuales la distribución atómica, en particular en nuestro caso la distribución de moléculas de solventes y de iones no está en equilibrio con la distribución de carga.

Como las distribuciones de equilibrio son de energía libre mínima se ve que para pasar mediante un proceso de transferencia de carga de un estado de equilibrio electrodo-reactivo a un estado de equilibrio electrodo-producto habrá que pasar por un estado intermedio particular de desequilibrio cuya energía libre será mayor que la de los estados de equilibrio inicial y final.

La energía libre de activación de la reacción de trans-

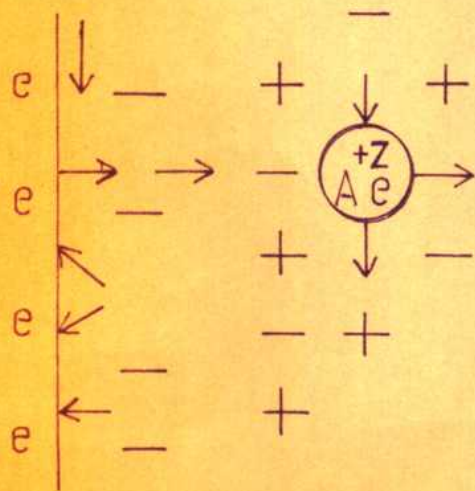


(1)

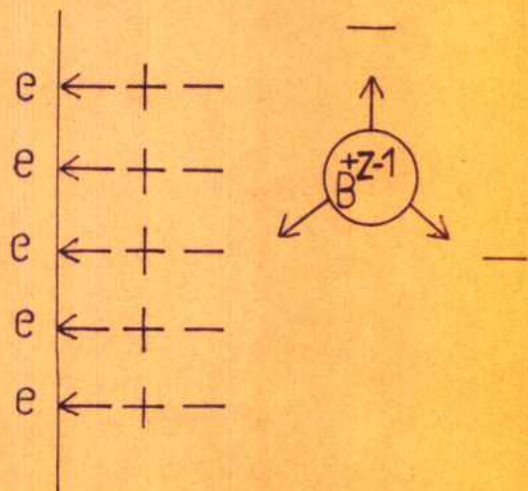


(2)

FIG. 1



(3)



(4)

ferencia de carga estará dada por el valor mínimo de la energía libre de un estado X^* que cumple con la restricción de energía total constante para X^* y X .

Se ve, pues, que para calcular a priori la energía libre de activación de este tipo de reacciones habrá que poseer una teoría de la energía libre de sistemas en los cuales la configuración atómica no corresponde al equilibrio con la distribución de carga^(1c).

Los dibujos de la Fig. 1 pretenden ilustrar gráficamente lo descrito sobre el complejo activado en la teoría de Marcus.

- (1) Estado inicial supuesto el ión A ya ubicado a una distancia tal que podría producirse transferencia de carga. El esquema simboliza una situación de equilibrio electrostático.
- (2) Se ha producido una fluctuación del equilibrio variando la configuración de las atmósferas dipolar e iónica del electrodo y del ión A.
- (3) Esquema de la misma configuración atómica que en (2) pero supuesto el electrón sobre A.

Si (2) y (3) tienen la misma energía total ($E_2 = E_3$), según Marcus, la transferencia electrónica puede producirse y el sistema pasará del estado (2) al (3). Si $E_2 \neq E_3$, la transferencia electrónica no se producirá.

La energía de activación es la menor energía de un estado tipo (2) compatible con el requisito $E_2 = E_3$. Los

estados (2) y (3) en esas condiciones constituyen respectivamente los estados X^* y X del complejo activado.

- (4) Estado de equilibrio electrostático después de producido el pasaje de carga. Será $E_4 \neq E_1$ en general.

Descripción esquemática del Desarrollo de la Teoría

La Velocidad global expresada en base al mecanismo supuesto.

Según lo expuesto, para una reacción elemental que responde a la ecuación



donde n es el número de electrones que pierde el electrodo y e^{\ominus} la carga del electrón, el mecanismo detallado de la transferencia de carga se podrá representar mediante las siguientes ecuaciones:



A indica el ión electroactivo en las cercanías del electrodo, en su estado inicial, B es el ión electroactivo en su estado final, $M(e^-)$ significa que el electrón a transferir está en el metal y M representa el metal sin ese electrón.

Como ya se ha hecho notar, el paso (2) involucra una adecuada reorganización del solvente y de la atmósfera iónica. Puede también incluir una penetración de ión A en la doble capa eléctrica del electrodo hasta una distancia adecuada para la transferencia electrónica. El paso (3) es el de transferencia de carga y el (4) involucra una adaptación de la configuración de las moléculas de solvente y de la atmósfera iónica a una situación de equilibrio con la nueva carga sobre el ión electroactivo. También implica un alejamiento del ión B. Por supuesto también ocurre la inversa de (4) pero esta reacción no interviene en el cálculo de \vec{k} .

Si se postula el estado estacionario para X^* y X, se puede expresar la velocidad de la reacción global directa \vec{k} en base al mecanismo propuesto:

$$dc_{X^*}/dt = k_1 c_A - k_{-1} c_{X^*} - k_2 c_{X^*} - k_{-2} c_X = 0 \quad (5)$$

$$dc_X/dt = k_2 c_{X^*} - k_{-2} c_X - k_3 c_X = 0 \quad (6)$$

$$c_A \vec{k} = k_3 c_X \quad (7)$$

De (7)

$$c_X = c_A \frac{\vec{k}}{k_3} \quad (8)$$

de (8) en (6)

$$c_{X^*} = \frac{k_{-2} + k_3}{k_3} \frac{\hat{k}}{k_3} c_A \quad (9)$$

(8) y (9) en (5) llevan a

$$k_1 c_A - (k_2 + k_{-1}) \frac{k_{-2} + k_3}{k_2} \frac{\hat{k}}{k_3} c_A + k_{-2} \frac{\hat{k}}{k_3} c_A = 0 \quad (10)$$

y operando en (10)

$$\hat{k} = k_1 / \frac{(k_2 + k_{-1})(k_{-2} + k_3/k_2) - k_{-2}}{k_3}$$

$$\hat{k} = k_1 / \left[1 + k_{-1}/k_2 \left(\frac{k_{-2}}{k_3} + k_{-2}/k_3 \right) \right] \quad (11)$$

Se demostrará a continuación que en determinadas circunstancias \hat{k} es proporcional a k_1 de modo que la energía libre de activación para la formación del estado X^* es la determinante del proceso global. Cuando ~~es~~^{no es} este el caso, deben calcularse teóricamente cada una de las demás velocidades específicas.

Estimación de las Magnitudes de k_{-1} y k_3 .

Estas velocidades específicas están asociadas a la desaparición de X^* y X como resultado de :

- (a) desorganización de la polarización de la solución,
- (b) movimiento del ión electroactivo,
- (c) producción simultánea de (a) y (b).

Para estimar k_{-1} por el mecanismo (a) consideremos cual puede ser el tiempo de vida media de un estado de polarización particular de la solución. Este estado de polarización estará determinado por una cierta disposición de los iones en la solución, una orientación dada de las moléculas polares de solvente y una polarización atómica dada de las moléculas que forman las atmósferas dipolar e iónica del ión electroactivo y del electrodo. La polarización electrónica de la solución no puede contribuir a crear el estado X^* pues éste es un estado de desequilibrio originado por la lentitud de los movimientos atómicos y moleculares respecto de los electrónicos. La polarización electrónica, por deberse a desplazamientos de electrones en los átomos y moléculas, se establece en un tiempo comparable con el período de la transferencia de carga entre el electrodo y el ión electroactivo y por consiguiente está siempre en equilibrio electrostático con la distribución instantánea de carga. Se suele decir con este significado que "la polarización electrónica está en fase con la transferencia de carga".

Es razonable suponer que el estado X^* tendrá la vida media que le permita el más rápido de los procesos de desorganización enumerados, puesto que son procesos simultáneamente posibles.

El tiempo de relajamiento de la polarización atómica es del orden de 10^{-13} seg.⁽⁶⁾, el de la polarización de orientación del solvente (agua), de 10^{-11} seg.⁽⁷⁾, y el de la atmósfera iónica de 10^{-6} seg.⁽⁸⁾.

De este modo se puede estimar $k_{-1} \sim 10^{13}$ seg⁻¹ suponiendo que el único mecanismo de desaparición del estado X^* es del tipo (a).

También se puede determinar aproximadamente la velocidad de desaparición de X^* por un mecanismo tipo (b) a partir de consideraciones de la teoría de choques. Se sabe que a temperatura ambiente la frecuencia del choque molecular es del orden de 10^{13} seg⁻¹. Por consiguiente cabe esperar que por el mecanismo (b) sea también $k_{-1} \sim 10^{13}$ seg⁻¹. Teniendo en cuenta que los mecanismos (a) y (b) son simultáneamente posibles y que cualquiera que se produzca destruirá el estado X^* resulta $k_{-1} \sim 10^{13}$ seg⁻¹.

Como k_3 tiene para el estado X el mismo significado que k_{-1} para X^* , se puede razonablemente estimar que

$$k_3 \sim k_{-1} \sim 10^{13} \text{ seg}^{-1} \quad (12)$$

Estimación de k_2 y k_{-2} .

De acuerdo a la ecuación (3) el cociente k_2/k_{-2} es la constante de equilibrio de la interconversión de los estados X^* y X por transferencia de carga entre el electrodo y el ión electroactivo. Ambos estados tienen igual energía total o sea,

muy aproximadamente, la misma entalpía, pues las variaciones del término PV en estas reacciones son despreciables. Por consiguiente los estados X^{\ddagger} y X tienen una diferencia de energía libre dada por:

$$\Delta G = - T\Delta S \quad (13)$$

Si tomamos a los estados X^{\ddagger} y X, tal cual se forman en el complejo activado, como estados patrón, podemos escribir:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} = - RT \ln K_{eq} \quad (14)$$

La diferencia de entropía sólo puede surgir de una diferencia en la degeneración de los niveles electrónicos de los dos estados \sim y \sim^{\ddagger} , pues por tener iguales configuraciones atómicas, los movimientos atómicos no pueden contribuir a ΔS .

De modo que se puede escribir:

$$\Delta S^{\circ} = \Delta S_e^{\circ} = k \ln \frac{\omega^{\ddagger}}{\omega} \quad (15)$$

Marcus toma $\Delta S_e^{\circ} = 0$. A continuación trataremos de demostrar que esta hipótesis es razonable.

Por definición es:

$$\omega^{\ddagger} = \omega_A^{\ddagger} \cdot \omega_M^{\ddagger} \quad (16)$$

y
$$\omega = \omega_A \cdot \omega_M$$

donde $\overset{x}{\sim}_M$ y $\overset{x}{\sim}_A$ significan respectivamente la degeneración del nivel electrónico que contendrá al electrón en el ión electroactivo en el estado X^x . \sim_M y \sim_A tienen significados análogos para el estado X .

Es razonable suponer que $\overset{x}{\sim}_M = \sim_M$, pues el estado del metal no varía con la pérdida del electrón. También se puede aceptar que $\sim_A = \overset{x}{\sim}_A$ pues los \sim se refieren a la degeneración del mismo nivel electrónico y en primera aproximación ésta no se verá afectada por la presencia o ausencia del electrón en un orbital de ese nivel. Por consiguiente:

$$\overset{x}{\sim} = \sim \quad (17)$$

y

$$K_{eq} = \frac{k_2}{k_{-2}} \sim 1 \quad (18)$$

Velocidad específica global.

Introduciendo los resultados (12) y (18) en (11) obtenemos:

$$\hat{k} = k_1 / (2 + k_3/k_2) \quad (19)$$

El término $1/(2 + k_3/k_2) = p$ se puede interpretar como la probabilidad de una transferencia neta de carga durante la vida del complejo activado, pues es el factor que multiplicado por la velocidad de formación del complejo activado fija la velocidad global de transferencia electrónica. El cálculo detallado de k_2 sobre un modelo de barrera de potencial ha sido realizado ⁽⁹⁾ e indica que $k_2 \gg k_3$ por lo cual

resulta $p \sim \frac{1}{2}$.

Sea cual fuere el valor de p , vale la ecuación:

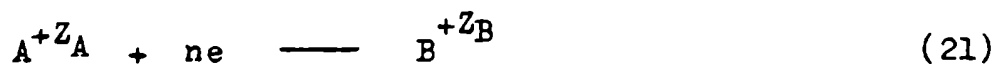
$$\dot{k} = p \cdot A \cdot e^{-\Delta G^{\ddagger}/kT} \quad (20)$$

donde A es un término preexponencial que depende de la frecuencia de choque contra un centímetro cuadrado de superficie electródica y de la distancia o el intervalo de distancias a las cuales se produce transferencia de carga. ΔG^{\ddagger} es la energía libre de activación en la formación del estado X^{\ddagger} a partir del estado inicial. Tal como surge de la ecuación (20)

ΔG^{\ddagger} rige la cinética global del proceso. La obtención de una expresión explícita de ΔG^{\ddagger} como función de los parámetros moleculares del sistema es el aporte más importante de la teoría de Marcus.

El Sobrepotencial de Activación y su relación con la Energía Libre de Activación.

Si ΔG^{\ddagger} representa la energía libre de activación para pasar del estado inicial a X^{\ddagger} y ΔG_B^X la variación de energía para pasar del estado final al estado X , la variación total de energía libre de la reacción:



será

$$\Delta G = \Delta G^{\ddagger} - \Delta G_B^X \quad (22)$$

puesto que $\Delta G_{X^{\ddagger}} = \Delta G_X$ por (18).

Esa magnitud puede también expresarse mediante los potenciales electroquímicos⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ de las especies en cuestión.

La energía libre del miembro derecho de (21) es:

$$\Delta G_{\text{der.}} = u_B + Z_B e^{\circ} \phi_S \quad (23)$$

donde u_B es el potencial químico de la especie B en solución, Z_B su carga, e° la carga elemental y ϕ_S el potencial interno de la solución.

Para el miembro izquierdo:

$$\Delta G_{\text{izq.}} = u_A + Z_A e^{\circ} \phi_S - ne^{\circ} \phi_M$$

Por consiguiente la variación de energía libre asociada a (22) será:

$$\Delta G = u_B - u_A + Z_B e^{\circ} \phi_S - Z_A e^{\circ} \phi_S - ne^{\circ} \phi_M$$

donde $ne^{\circ} = Z_B - Z_A$, y por lo tanto,

$$\Delta G = u_B - u_A + ne^{\circ}(\phi_M - \phi_S) = u_B - u_A + ne^{\circ} \Delta \phi \quad (24)$$

Para determinados valores, ϕ'_M y ϕ'_S , de los potenciales internos de las fases habrá equilibrio electroquímico respecto de la reacción (22).

En esas condiciones valdrá:

$$-(u_B - u_A) = ne^{\circ}(\phi'_M - \phi'_S) = ne^{\circ} \Delta \phi' \quad (25)$$

De modo que (24) puede escribirse:

$$\Delta G = ne^0(\Delta \phi - \Delta \phi') \quad (26)$$

La diferencia $\Delta \phi - \Delta \phi' = \eta_a$ (27)(ver (5))

define el sobrepotencial de activación de la reacción en las condiciones dadas.

La ecuación

$$\Delta G^{\ddagger} - \Delta G_B^{\ddagger} = ne^0 \eta_a \quad (28)$$

impone una restricción termodinámica a los valores de las energías libres de los estados involucrados en el mecanismo (2), (3) y (4).

La Expresión de ΔG^{\ddagger} en base a los Parámetros Moleculares del Sistema.

Desarrollar explícitamente la expresión de ΔG^{\ddagger} es un problema complejo pues requiere:

- 1º) hallar una expresión general de la energía libre de un sistema de cargas en un medio polarizable, correspondiente a un estado de desequilibrio entre la distribución de las cargas y las polarizaciones de orientación y atómica;
- 2º) expresar en base a las mismas variables las

energías libres del estado inicial y final del sistema (que serán estados de equilibrio);

- 3°) en base a (1°) y (2°) expresar $\Delta G^{\ddagger} = G^{\ddagger} - E_{\text{inicial}}$ en forma general;
- 4°) minimizar ΔG^{\ddagger} respecto de variaciones arbitrarias de la polarización y de la distribución iónica. Esta minimización estará sujeta a la condición termodinámica expresada mediante la ecuación (28).

La expresión mínima de ΔG^{\ddagger} que se halle será la energía de activación más probable de la reacción.

Las ecuaciones halladas por Marcus son^(1d):

$$\Delta G^{\ddagger} = w^{\ddagger} + m^2 \lambda / 2 \quad (29)$$

$$- (m + \frac{1}{2}) \lambda = (e^{\ddagger} - e) \eta_a + w - w^{\ddagger} \quad (30)$$

$$\lambda = (e^{\ddagger} - e)^2 (1/a - 1/R) (1/D_{op} - 1/D_S) \quad (31)$$

donde:

w^{\ddagger} es el trabajo requerido para transportar al ión electroactivo desde el seno de la solución hasta la distancia $R/2$ del electrodo;

$e^{\ddagger} - e$ es la carga positiva transferida en la reacción al electrodo;

m satisface (30) y su significado físico es el de coeficiente de transferencia para la reacción (ld. apéndice Ip. 21 ec. 35a y, (12) y (2));

- $R/2$ es la distancia del ión electroactivo a la superficie electródica en el estado X;
- w es el trabajo necesario para transportar al ión producto desde el seno de la solución hasta $R/2$;
- a es el radio del ión y de su primera esfera de coordinación;
- D_{op} es la constante dieléctrica óptica del solvente;
- D_S es la constante dieléctrica estática del solvente.

Como se ve, la energía libre de activación queda totalmente determinada por el conocimiento de unos pocos parámetros moleculares y macroscópicos del sistema.

El Coeficiente de Transferencia en la Teoría de Marcus.

A partir de las ecuaciones (29) a (31) y (20) se puede hallar la relación explícita entre la velocidad específica de la reacción electroquímica y el sobrepotencial.

Para simplificar y colocarnos en la situación correspondiente a las condiciones que se usaron en las experiencias que se describirán más adelante supongamos $w^* = w = 0$. Esta suposición es válida en el caso de alta concentración de electrolito soporte y en ausencia de adsorción específica del mismo, (ld, p. 16). En caso contrario puede realizarse la corrección correspondiente según lo descrito en el cap. vi

De (30) se obtiene:

$$m = - (nF\eta / \lambda + \frac{1}{2}) \quad (32)$$

$$m^2 = (nF\eta/\lambda)^2 + nF\eta/\lambda + 1/4$$

y

$$\Delta G^\ddagger = nF\eta/2(nF\eta/\lambda + 1) + \lambda/8$$

$$G^\ddagger = \lambda/8 + (nF\eta/2\lambda + \frac{1}{2})nF\eta \quad (33)$$

Introduciendo (33) en (20) y teniendo en cuenta que usamos unidades molares:

$$\vec{k} = pA \cdot e^{-\lambda/8RT} \cdot e^{-(nF\eta/2\lambda + \frac{1}{2})nF\eta/RT} \quad (34)$$

de modo que:

$$\ln \vec{k} = \ln pA - \lambda/8RT - \frac{1}{2} nF\eta/RT - n^2 F^2 \eta^2 / 2 \lambda RT; \quad (35)$$

En la ecuación (35) se ve claramente que la teoría de Marcus predice una dependencia parabólica de $\ln \vec{k}$ con η . Al variar el sobrepotencial hacia valores positivos elevados la velocidad específica de la reacción de reducción (\vec{k}) debería disminuir más rápidamente que lo predicho por la ecuación de Tafel:

$$\log \vec{k} = a - b\eta. \quad (36),$$

pero hacia valores negativos elevados del sobrepotencial, \vec{k} debería aumentar más lentamente que lo predicho por (36).

Podemos definir como coeficiente de transferencia aparente de una reacción al valor:

$$\frac{RT}{nF} \frac{d \ln k}{d} = -\alpha_{ap} \quad (37)$$

La teoría de Marcus lleva a la ecuación:

$$\alpha_{ap} = \frac{1}{2} + nF\eta/\lambda \quad (38)$$

en el caso en que w y w^* sean nulos.

Dentro de esta aproximación, vale también:

$$\Delta G_{\eta=0}^* = \Delta G_S^* = \lambda/8 \quad (39)$$

donde ΔG_S^* es la energía libre de activación al potencial reversible.

En (38) se ve además que para reacciones que cumplen las condiciones exigidas por la teoría de Marcus, el coeficiente de transferencia valdrá 0,50 a sobrepotencial nulo.

Posibilidad de comprobar experimentalmente algunos Aspectos de la Teoría y Esquema del Programa experimental.

Las ecuaciones aproximadas (38) y (39) permitirán ensayar en el presente trabajo una prueba experimental de la autoconsistencia de la teoría de Marcus en cuanto al coeficiente de transferencia se refiere.

ΔG_S^* es accesible a partir de medidas de la velocidad específica patrón y su coeficiente térmico⁽¹³⁾. Hallado

ΔG_S^* , se determina λ con la ecuación (39) y con éste se

calcula el valor de nF/λ para la reacción que se estudia. Un ajuste por cuadrados mínimos de la ecuación:

$$\ln \vec{k} = b_0 + b_1 \gamma + b_2 \gamma^2 \quad (40)$$

a los datos experimentales $\ln \vec{k}, \gamma$ obtenidos a una temperatura dada, permitirá calcular los mejores valores de b_1 y b_2 . Para confirmar la teoría debe ser $b_2 = -n^2 F^2 / 2 \lambda RT$ dentro del error de las experiencias.

La Teoría Absoluta de Eyring y el coeficiente de Transferencia.

Es conveniente señalar en este punto que la teoría absoluta de los procesos cinéticos⁽¹⁴⁾ que tanto éxito ha tenido en describir los fenómenos irreversibles, no prohíbe el tipo de dependencia del potencial que prevé la teoría de Marcus, como se verá a continuación.

Supongamos una reacción cuyo mecanismo quede totalmente descrito por la ecuación:



Llamemos \vec{v} a la velocidad de reacción directa. Designemos con el signo * todas las magnitudes que se refieren al complejo activado. De acuerdo a los postulados de la teoría de Eyring, la velocidad de la reacción directa será proporcional a la concentración de complejos activados y éstos estarán en equilibrio termodinámico con los reactivos. Esto implica

que:

$$\bar{v} = x kT/h c^{\ddagger} \quad (42)$$

y

$$a^{\ddagger}/a_A = K^{\ddagger} \quad (43)$$

Además, según la teoría de Eyring, el complejo activado tiene todas las propiedades de una especie estable, salvo la particularidad de que la vibración en una determinada dirección implica la descomposición del complejo. Por consiguiente, para la constante de equilibrio de (43) vale:

$$\Delta G^{\ddagger} = - RT \ln K^{\ddagger} \quad (44)$$

donde ΔG^{\ddagger} es, por definición en esta teoría, la energía de activación de la reacción (41).

Ya hemos visto que para la reacción total vale :

$$\overline{\Delta G^{\circ}} = u_B^{\circ} - n\bar{u}_e^{\circ} - \bar{u}_A^{\circ} = \Delta G^{\circ} + ne (\phi^M - \phi^S) \quad (45)$$

donde \bar{u}° indica potencial electroquímico patrón.

La diferencia de potenciales internos $\phi^M - \phi^S$ vale

$$\phi^M - \phi^S = E + \text{const.} \quad (46)$$

donde E es el potencial del electrodo en una escala de referencia dada. La constante, const., no es determinable experimentalmente pero, a composición constante de todas las fases, vale :

$$\frac{d\overline{\Delta G^{\circ}}}{dE} = ne \quad (47)$$

Por consiguiente cabe el formalismo de Arrhenius para relacionar el cambio neto de energía con las energías de activación, y se puede descomponer $\Delta \bar{G}^0$ en dos partes según:

$$\frac{d \Delta \bar{G}^0}{dE} = ne = \frac{d \overrightarrow{\Delta G}^{\ddagger}}{dE} - \frac{d \overleftarrow{\Delta G}^{\ddagger}}{dE} \quad (48)$$

donde $\overrightarrow{\Delta G}^{\ddagger}$ y $\overleftarrow{\Delta G}^{\ddagger}$ son energías de activación atribuibles a la reacción directa e inversa respectivamente.

Es evidente⁽¹⁵⁾ que cualquiera sea la función del potencial del electrodo $f(E)$, ecuaciones del tipo :

$$\frac{d \overrightarrow{\Delta G}^{\ddagger}}{dE} = \alpha ne + f(E) \quad (49)$$

y

$$\frac{d \overleftarrow{\Delta G}^{\ddagger}}{dE} = - (1 - \alpha) ne + f(E) \quad (50)$$

donde α es independiente del potencial, cumplirán con la ecuación termodinámica (47).

Si $f(E) = 0$, se llega a partir de estas ecuaciones a relaciones exponenciales entre la corriente y el potencial del electrodo, que en representación logarítmica se conocen como rectas de Tafel.

Si $f(E)$ es una ~~constante~~ característica de la reacción, dada por $\tilde{\eta}E/\lambda$ donde $\lambda \sim 8 \Delta G_{\eta=0}^{\ddagger}$ se llega a la expresión del coeficiente aparente de transferencia dada por la teoría de Marcus dentro de la aproximación $w^{\ddagger} = w = 0$, ecuación (38).

BIBLIOGRAFIA.

- 1) R.A. Marcus - a) Trans.N.York Acad.Sci., 19 423 (1951)
b) J.Chem.Phys., 24 966 (1956).
c) J.Chem.Phys., 24 979 (1956).
d) 132nd Meeting of the Am.Chem.Soc.,
Sept. 1957.
- 2) R.A. Marcus, Ann.Rev.Phys.Chem., 15 155-196 (1964).
- 3) W.F. Libby, J.Phys.Chem., 56 863 (1952).
- 4) J. Frank, Trans.Faraday Soc., 21 536 (1926).
E.U. Condon, Phys.Rev., 22 1182 (1926); 32 858 (1928).
- 5) M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann.d.Phys., 84 457 (1927).
- 6) C.J.F. Bottcher, "Theory of Electric Polarization",
Elsevier Publ.Co., (1952) p.381 y sig.
- 7) Collie, Hasted, Ritson, Proc.Phys.Soc., 60 145 (1948).
- 8) R. Fuoss, F.Accassino, "Electrolytic Conductance",
Interscience Publ. (1959).
- 9) R.J. Marcus, Zwolinski, Eyring, J.Phys.Chem., 58 432 (1954).
- 10) R. Parsons, Cap. 3, p. 104 en "Modern Aspects of Electro-
chemistry", Ed. J.O'M Bockris, Butterworth
Scientific Publ., (1959).
- 11) P. Rysselberghe, "Thermodynamics of Irreversible Processes",
Ed. Hermann, Paris VI (1963), p.78-81 y 83.
- 12) N. S. Hush, Trans.Faraday Soc., 57 557 (1961), p.580.
- 13) J.B. Randles, Canad. J.Chem., 37 238 (1959).
- 14) S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring, "The Theory of
Rate Processes", McGraw-Hill Book Co. Inc.,
N.York, (1941).
- 15) R. Parsons, Curso de Electroquímica (1961), UBA,
(Profesor visitante).

CAPITULO III.

TEORIA POLAROGRAFICA.

Introducción.

Resumiremos aquí los problemas que presenta la interpretación de la relación entre la corriente y el potencial del electrodo, cuando éste último es la variable controlada por el dispositivo experimental y se mantiene constante en el tiempo. Además expondremos muy brevemente los principios del análisis cuantitativo de una onda polarográfica tal como ha sido desarrollado por la escuela checoslovaca, en especial por Koutecky⁽¹⁾.

Una de las características más importantes de las reacciones electroquímicas es la de ser heterogéneas, es decir, la de realizarse sobre la superficie de una interfase y no en el volumen de una fase. Esto hace que la velocidad de reacción sea proporcional al área de la superficie sobre la cual se produce (frecuentemente igual al área del electrodo). Si una misma reacción se realiza sobre dos electrodos idénticos pero de distinta área, a una misma velocidad total, la velocidad por unidad de superficie deberá ser mayor sobre el electrodo más pequeño, lo cual implica que estará más alejado de las condiciones de equilibrio que el electrodo de área mayor. Esto último se debe a que el equilibrio respecto de una reacción heterogénea implica la igualdad de las velocidades de las reacciones directa e inversa sobre cada ele-

mento de área. Las razones dadas explican el uso de microelectrodos para el estudio cinético de las reacciones electroquímicas, pues permiten alejarse mucho de las condiciones de equilibrio aún para velocidades totales (o sea intensidades de corriente) relativamente pequeñas.

Intensidad de Corriente y Velocidad de Reacción
Electroquímica.

Una característica exclusiva de las reacciones electroquímicas es que el pasaje de corriente continua por la interfase electrodo-solución implica necesariamente la desaparición o aparición de un equivalente de sustancia por cada 96.500 Coulombios que circulan, de acuerdo a las leyes de Faraday. Esto implica la proporcionalidad entre la velocidad de la reacción electroquímica y la intensidad de la corriente continua que pasa por el electrodo en cuestión, como se demuestra a continuación.

Sea una hemirreacción generalizada, donde ν_i es el coeficiente estequiométrico de la sustancia X_i , ξ el grado de avance⁽²⁾ de la reacción y F el Faraday; la ecuación estequiométrica de la hemirreacción de reducción será:

$$- nF + \sum_i \nu_i X_i = 0 \quad (1)$$

(ν_i tendrá signo positivo o negativo de acuerdo a que X_i sea producto o reactivo respectivamente).

La primera ley de Faraday expresa que la cantidad de

electricidad que ha circulado es proporcional a la masa de sustancia que ha reaccionado electroquímicamente, o sea:

$$q = k\xi \quad (2)$$

donde k es constante.

Para $\xi = 1$ es

$$q_1 = k = nF \quad (3)$$

Según la segunda ley de Faraday:

$$n = \Delta v_i \nu_i \quad (4)$$

donde Δv_i es el cambio de valencia sufrido por la sustancia i y F vale 96.500 Coulombios.

De modo que:

$$q = nF\xi \quad (5)$$

$$I = \frac{dq}{dt} = nF \frac{d\xi}{dt} = nF \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (6)$$

Si A es el área del electrodo, será:

$$i = \frac{I}{A} = \frac{nF}{A} \frac{dn_i}{dt} \quad (7)$$

donde i es la densidad de corriente. Si (7) se multiplica y divide por el espesor ρ de la capa de solución en la cuál se produce la reacción heterogénea, resulta:

$$i = \frac{nF\rho}{\nu_i A \rho} \frac{dn_i}{dt} = \frac{nF\rho}{\nu_i} \left(\frac{dc_i}{dt} \right) \rho \quad (8)$$

donde el subíndice ρ en el paréntesis indica que debe tomarse la variación de concentración que se produce en la capa ρ .

Se ve pues, por (6) y (8) que la velocidad de la reacción superficial, medida por (dn_i/dt) o por (dc_i/dt) , es proporcional a la corriente que circula por el electrodo.

Cualquier instrumento que mida intensidad de corriente colocado en serie con el electrodo en estudio, es, pues, un "velocímetro" de la reacción electroquímica que el paso de corriente continua produce sobre ese electrodo. De modo que estudiar la dependencia de la corriente con otras variables de un sistema electroquímico equivale a realizar un estudio cinético de las reacciones electroquímicas que se están produciendo. Se puede evitar así, en el estudio de la cinética electroquímica, la determinación independiente de (dc_i/dt) a partir de la variación temporal de c_i .

Como toda reacción heterogénea, las reacciones electroquímicas responden a la ley de acción de masas y a todas las demás leyes de la cinética química. Sin embargo, aquí pondremos especial énfasis en la dependencia de la velocidad con el potencial del electrodo, dejando de lado el problema de órdenes de reacción, mecanismo cinético, números estequiométricos, etc.,⁽³⁾ que no hacen a lo fundamental del presente trabajo.

Distintas Clases de Sobrepotencial.

Por definición se llama sobrepotencial η de un electrodo por el cual circula una corriente de intensidad I , a la

diferencia:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (8)$$

donde E es el potencial del electrodo cuando por él circula I y E_{eq} el potencial del electrodo cuando se halla en equilibrio termodinámico con respecto al pasaje de carga por la interfase electrodo-solución. Ambos potenciales deben estar medidos en una misma escala de referencia.

El apartamiento de la variable E de su valor de equilibrio es el que determina que la reacción electroquímica se produzca a una velocidad neta no nula.

Por ser heterogénea, la reacción electroquímica involucra, cuando menos, tres pasos cinéticos en serie (es decir consecutivos en el tiempo para una dada partícula reaccionante). Ellos son:

- a) transporte de la especie electroactiva hasta el electrodo,
- b) transferencia de carga con el electrodo,
- c) transporte de la especie producto hacia el seno de la solución.

Por estar dichos pasos en serie, la velocidad del proceso global esquematizado por la ecuación (9)



estará determinada por la velocidad del proceso intrínsecamente más lento, siendo la "velocidad intrínseca" la velocidad de un paso dado supuestos en equilibrio todos

los que lo preceden.

Postulando el estado estacionario para las concentraciones sobre el electrodo de todas las sustancias reactivas, resulta:

- 1°) que la velocidad global y la de cada uno de los pasos consecutivos son iguales entre sí:
- 2°) que la velocidad global sólo será aproximadamente igual a la velocidad intrínseca del proceso de transferencia de carga en condiciones tales que los procesos de transporte sean intrínsecamente mucho más veloces que el paso (b).

En general habrá un control mixto y dos o más pasos fijarán la velocidad global. En ese caso, si se quiere hallar la relación entre la velocidad de uno de ellos y el sobrepotencial, se puede a veces desglosar el valor total del sobrepotencial en las fracciones del mismo atribuibles a cada uno de los procesos enunciados.

Otra forma de interpretar la relación I-E en el caso de control mixto es haciendo uso de una teoría exacta del proceso de transporte e imponiéndole a las ecuaciones diferenciales que lo describan, condiciones de contorno que incluyan explícitamente la expresión cinética de la velocidad de la reacción electroquímica.

Este segundo procedimiento ha sido seguido en dos casos importantes en que el proceso de transporte, debido al dispositivo experimental con el cual se realiza la electrólisis, tiene características definidas y responde a ecuaciones diferenciales relativamente simples. Un caso es el electrodo de disco rotatorio, tratado exhaustivamente por

Levich⁽⁴⁾. El otro caso es el del electrodo gotero tratado por numerosos autores⁽¹⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾. El trabajo de Koutecky incluye una extensa bibliografía sobre tratamientos teóricos de electrólisis con electrodo gotero.

Teoría de la Polarografía.

La Ecuación de Transporte de Masa.

A continuación describiremos brevemente el planteo y significado de las ecuaciones diferenciales fundamentales y el significado y uso de la solución de Koutecky.

Para su tratamiento teórico el electrodo gotero se asimila al modelo que se describe a continuación. El electrodo es una gota esférica de mercurio que crece a una velocidad volumétrica (ml/seg) constante en un medio esféricamente simétrico y semi-infinito. La solución contiene los iones electroactivos y otro electrolito, llamado soporte, que es inactivo en el intervalo de potenciales que se estudia y que se encuentra a una concentración 50 a 100 veces superior a la del electrolito activo. El electrolito soporte hace que el flujo migratorio de los iones electroactivos hacia o desde el electrodo sea completamente despreciable frente a otros mecanismos de transporte, pues reduce prácticamente a cero el número de transporte del ión activo. Además, la electrólisis se hace en condiciones tales que el transporte por movimientos de la solución es despreciable. Esto se logra evitando toda agitación durante la vida de cada gota, que

debe ser del orden de 3 a 12 segundos. Esta última limitación sobre la duración de la gota es para evitar que electrólisis prolongadas generen cerca del electrodo zonas demasiado amplias de concentración diferente a la concentración de volumen. Si esto se produjera, las diferencias de densidad resultantes originarían corrientes hidrodinámicas de convección natural.

Se supone además (aunque esto no es totalmente cierto, ver (7)), que cada gota al caer agita suficientemente la solución circundante como para que la concentración en las cercanías del electrodo vuelva a tomar, al nacer cada nueva gota, la concentración que existe en el volumen.

Se supone despreciable todo movimiento del mercurio que no sea radial desde el centro de la gota. Esto también deja de ser cierto en determinadas condiciones, en las cuales movimientos periféricos del mercurio generan corrientes elevadas llamadas máximos polarográficos (ver una teoría de los máximos y una revisión bibliográfica sobre los mismos en (8)).

En base al modelo descrito, la primera ley de Fick puede escribirse:

$$\vec{f}_r = \vec{v}_r c_r - D \frac{dc}{dr} r \quad (10)$$

Esto significa que el flujo radial \vec{f}_r de ión electroactivo a través de una superficie esférica de radio r , concéntrica con la gota, está compuesta por el flujo difusional a través de la misma y por el flujo de arrastre. \vec{v}_r es la

velocidad del medio exterior a la gota a la distancia r , medida como la variación temporal del radio vector de una partícula solidaria al medio; D es el coeficiente de difusión del ión electroactivo y c_r es la concentración del mismo a la distancia r .

El equivalente a la segunda ley de Fick se obtiene tomando la divergencia de (10).

$$\operatorname{div} \vec{f}_r = - \left(\frac{dc}{dt} \right)_r = c_r \cdot \operatorname{div} \vec{v}_r + \vec{v}_r (\operatorname{grad} c)_r - D (\operatorname{div} \operatorname{grad} c)_r \quad (11)$$

donde se ha supuesto que D es independiente de la concentración de ión electroactivo.

Como la solución líquida se supone incompresible, es:

$$\operatorname{div} \vec{v} = 0 \quad (12)$$

Si se reemplaza (12) en (11) y se escribe la expresión de $\operatorname{div} \operatorname{grad} \equiv \nabla^2$ en coordenadas polares teniendo en cuenta la simetría esférica del problema, resulta:

$$- \left(\frac{dc}{dt} \right)_r = v_r \frac{dc}{dr} - D \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dc}{dr} \right) = v_r \frac{dc}{dr} - D \frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc}{dr} \quad (13)$$

Las siguientes consideraciones permiten simplificar la ecuación anterior. El espesor de la región donde se produce el gradiente de concentración es muy pequeño comparado al radio de la gota durante la mayor parte de la vida de la gota y, especialmente, hacia el final de la misma. Esto

significa que la película de difusión puede considerarse prácticamente plana. Se puede, pues, escribir:

$$r \sim a(t) + x \quad (14)$$

donde $a(t)$ es el radio de la gota y x la distancia normal a la superficie de la gota desde un punto en la zona de difusión.

Por consiguiente, dentro de la zona de difusión es:

$$x \ll a(t) \quad (15)$$

$$\frac{1}{r} \frac{dc}{dr} \sim \frac{1}{a} \frac{dc}{dr} = \frac{1}{a} \frac{dc}{dx} \quad (16)$$

y

$$\frac{d^2c}{dr^2} \sim \frac{d^2c}{dx^2} \quad (17)$$

Además

$$\frac{d^2c}{dx^2} \sim \frac{c^0 - c}{d'^2} \gg \frac{1}{a} \frac{dc}{dx} \sim \frac{1}{a} \frac{c^0 - c}{d'} \quad (18)$$

donde c^0 y c son las concentraciones, sobre el electrodo y en el volumen, de la especie electroactiva, y d' el espesor de la capa difusional.

Por ser el fluido incompresible, el caudal a través de cualquier superficie concéntrica con la gota es constante:

$$v_r \rho \cdot 4\pi r^2 = v_{r'} \rho \cdot 4\pi r'^2 \quad (19)$$

donde ρ es la densidad de la solución.

Haciendo $r' = a$ queda expresada la velocidad en r en función del radio de la gota:

$$v_r = v_a \frac{a^2}{r^2} \quad (20)$$

El radio de la gota y su velocidad de variación están relacionados con la velocidad u^0 del mercurio en el capilar y el tiempo de vida de la gota t por las ecuaciones que siguen.

El aumento de volumen de la gota por segundo, ΔV , es:

$$\Delta V = \frac{\pi d^2 u^0}{4} \quad (21)$$

donde d es el diámetro del capilar por el que fluye el mercurio.

Al tiempo t de su nacimiento, el volumen de la gota será:

$$V(t) = \Delta V \cdot t = \frac{\pi d^2 u^0 t}{4} \quad (22)$$

El radio al tiempo t será:

$$a(t) = \left[\frac{3}{4\pi} V(t) \right]^{1/3} = \left[\frac{3d^2 u^0}{16} \right]^{1/3} t^{1/3} \quad (23)$$

y la velocidad radial al tiempo t sobre la superficie de la gota:

$$v_a = \frac{da}{dt} = \frac{1}{3} \left[\frac{3}{16} d^2 u^0 \right]^{1/3} \frac{1}{t^{2/3}} \quad (24)$$

si

$$Y \equiv \left[\frac{3d^2 u^0}{16} \right]^{1/3} \quad (25)$$

introduciendo (24) y (23) en (20) y recordando que es $x \ll a$ queda:

$$v_r = v_a \frac{a^2}{r^2} \sim v_a \frac{1}{1 + 2x/a} \sim v_a - 2v_a \frac{x}{a} = \frac{Y}{3t^{2/3}} - \frac{2Y}{3t^{2/3}} \frac{x}{Yt^{1/3}}$$

$$v_r \sim \frac{Y}{3t^{2/3}} - \frac{2}{3} \frac{x}{t} \quad (26)$$

Realicemos ahora en el miembro de la izquierda de (13) el cambio de variables indicado en la ecuación (14) :

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_r = \left(\frac{dc}{dt}\right)_x + \left(\frac{dc}{dx}\right)_t \frac{dx}{dt} = \left(\frac{dc}{dt}\right)_x - \left(\frac{dc}{dx}\right)_t \frac{da}{dt} = \left(\frac{dc}{dt}\right)_x - \frac{Y}{3t^{2/3}} \frac{dc}{dx}$$

(27)

Si a continuación se introduce (26) y (27) en (13) teniendo en cuenta (18) :

$$-\left(\frac{dc}{dt}\right)_x + \frac{Y}{3t^{2/3}} \frac{dc}{dx} = \frac{Y}{3t^{2/3}} \frac{dc}{dx} - \frac{2}{3} \frac{x}{t} \frac{dc}{dx} - D \frac{d^2c}{dx^2}$$

que se puede escribir:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} + \frac{2}{3} \frac{x}{t} \frac{dc}{dx} \quad (28)$$

(28) es la ecuación fundamental del transporte de masa hacia el electrodo gotero.

Planteo de las Ecuaciones Diferenciales para
una Reacción Electroquímica lenta.

Consideremos ahora que sobre la superficie electródica se produce una reacción electroquímica lenta (en el sentido explicado al hablar de velocidades intrínsecas) representada por la ecuación:



donde suponemos a A y B solubles en solución.

Queremos plantear las ecuaciones diferenciales y las condiciones de contorno que definen la electrólisis cuando sobre el electrodo gotero se produce la reacción (29).

Es evidente que la ecuación (28) valdrá para el transporte de A y B hacia el electrodo. Tendremos, pues:

$$\frac{dc_A}{dt} = D_A \frac{d^2 c_A}{dx^2} + \frac{2}{3} \frac{x}{t} \frac{dc_A}{dx}$$

$$\frac{dc_B}{dt} = D_B \frac{d^2 c_B}{dx^2} + \frac{2}{3} \frac{x}{t} \frac{dc_B}{dx}$$

(30)

La condición inicial del problema es que las concentraciones de todas las sustancias electroactivas son uniformes al iniciarse la electrólisis (es decir al nacer una nueva gota).

Para

$$t = 0, \quad x > 0 \quad \text{será} \quad c_A^0 = c_A^\infty, \quad c_B^0 = c_B^\infty \quad (31)$$

Las condiciones de contorno para las cuales debe resolverse el sistema, están dadas por las siguientes consideraciones. Sobre la superficie electródica el flujo de A es de la misma magnitud pero de dirección opuesta al flujo de B, es decir que todo A que llega al electrodo se transforma en B. Dicho de otro modo, se postula el estado estacionario para las concentraciones superficiales de A y B.

Para

$$x = 0, \quad t > 0 \quad \text{será} \quad D_A \frac{dc_A}{dx} + D_B \frac{dc_B}{dx} = 0; \quad (32)$$

Además, para mantener estacionaria la concentración superficial de A, la velocidad neta de la reacción electroquímica en sentido directo debe igualar al flujo de A sobre la superficie electródica, o sea que para

$$x = 0, \quad t > 0 \quad \text{es} \quad -D_A \frac{dc_A}{dx} = \bar{k}c_A^0 - \bar{k}c_B^0 \quad (33)$$

Por último, en el seno de la solución la concentración de ambas especies electroactivas se mantendrá constante e igual a la concentración inicial de volumen. Es decir, para:

$$t > 0, \quad x \rightarrow \infty \quad \text{es} \quad c_A = c_A^\infty, \quad c_B = c_B^\infty \quad (34)$$

Esquema de Resolución.

Planteado el problema, se busca ahora la solución de (30) sujeta a las condiciones (31) a (34). Con ello se hallan las funciones $c_A(x,t)$ y $c_B(x,t)$ en las que estarán incluidas las velocidades específicas de la reacción electroquímica.

A continuación se halla $(dc_A/dx)_{x=0}$ que determina el flujo de A sobre el electrodo. Teniendo en cuenta que el flujo de A multiplicado por la carga que intercambia con el electrodo es la densidad de corriente, se tiene la función:

$$i = i(\bar{k}, \bar{k}, c_A^\infty, c_B^\infty, D_A, D_B, t)$$

La solución hallada por Koutecky está dada por las ecuaciones (35) a (38).

$$I = nF A \left(\frac{7D_A}{12t} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{D_A^{\frac{1}{2}}} \left[\frac{\bar{k}c_A - \bar{k}c_B}{\frac{\bar{k}}{D_A^{\frac{1}{2}}} + \frac{\bar{k}}{D_B^{\frac{1}{2}}}} \right] \frac{2}{\sqrt{\pi}} F(X) \quad (35)$$

donde

$$X = \left[\frac{\bar{k}}{D_A^{\frac{1}{2}}} + \frac{\bar{k}}{D_B^{\frac{1}{2}}} \right] \left[\frac{12t}{7} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (36)$$

y

$$F(X) = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \nu_i X_i \quad (37)$$

donde los v_i cumplen la relación de recurrencia:

$$\frac{v_i}{v_{i+1}} = - \frac{1}{P^{3/7j}} \quad (38)$$

La función $F(X)$ fué tabulada por Koutecky para valores de X desde 0,1 hasta 20.

Mediante una transformación algebraica sobre (35) y usando la relación:

$$\frac{\overleftarrow{k}}{\overrightarrow{k}} = \frac{\overleftarrow{k}_r}{\overrightarrow{k}_r} \exp. \frac{nF}{RT} \eta \quad (39)$$

donde k_r indica el valor de equilibrio de la velocidad específica, Randles⁽⁹⁾ expresa la corriente al tiempo τ como:

$$I_\tau = I_\tau^\infty F(X) \quad (40)$$

donde

$$I_\tau^\infty = nF A c_A^\infty \left[\frac{7D_A}{3\pi\tau} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1 - \exp. nF\eta/RT}{1 + \exp. nF\eta/RT} \quad (41)$$

$$y \quad r = \frac{\overrightarrow{i}_{lím}}{\overleftarrow{i}_{lím}} \quad (42)$$

Como se vé, comparando con la ecuación de la corriente límite de Ilkovic, es:

$$I_\tau^\infty = \overrightarrow{I}_{lím} \frac{1 - \exp. nF\eta/RT}{1 + \exp. nF\eta/RT} \quad (43)$$

de modo que I_c^∞ es calculable para cada valor del sobre-potencial. Su significado físico es el de una corriente hipotética que pasaría por el electrodo en condiciones de transporte idénticas a las dadas, si \vec{k} y \overleftarrow{k} se hicieran infinitas, manteniendo su relación constante.

Uso de las Ecuaciones.

Con las ecuaciones (40), (42) y (43) puede hacerse un análisis cinético de la reacción electroquímica.

Para ello, a partir del polarograma experimental se calcula el valor de r , y con (43) el de I_c^∞ . El cociente I_c/I_c^∞ dá el valor de la función $F(X)$, cuyo argumento X se busca en la tabla mencionada.

La función:

$$\begin{aligned} \phi &= \log X/2 - \log \left[1 + \exp.(nF\eta/RT + \ln r) \right] \\ &= \log \left(\frac{3\tau}{7D_A} \right)^{\frac{1}{2}} \vec{k} \end{aligned} \quad (44)$$

se representa en función de $nF\eta/RT + \ln r$

La pendiente es:

$$\frac{d \log \vec{k}}{d nF\eta/RT} = - \frac{\alpha}{2.303} \quad (45)$$

y la intersección con la abscisa $nF\eta/RT + \ln r = \frac{1}{2} \left[\ln D_A/D_B \right]$ tiene el valor $\log \left[\frac{3\tau}{7D_A} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot k_s$; donde k_s es la velocidad patrón definida por:

$$k_s = \vec{k}_r = \overleftarrow{k}_r \quad \text{cuando} \quad c_A^\infty = c_B^\infty \quad (46)$$

BIBLIOGRAFIA

- 1) J. Koutecky, Coll. Czechoslov.Chem.Communs., 18 597 (1953).
- 2) I. Prigogine, R. Defay, "Thermodynamique Chimique", Liege, Desoer. Vol. I (1950).
- 3) J.O'M Bockris, "Modern Aspects of Electrochemistry", Butterworth Scientific Publ., (1959).
- 4) Veniamin G. Levich, "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice Hall Inc., (1962).
- 5) D. Ilkovic, Coll. Czechoslov. Chem.Comm., 6 498 (1934).
- 6) D MacGillavry, E.K. Rideal, Rec.Trav.Chim., 18, 1013 (1937).
- 7) J. Kuta, I. Smoler, Cap. 3, p.46 en "Advances in Polarography", Ed. Zuman, Kolthoff, Interscience Publ., (1962).
- 8) R. de Levie, J. Electroanal. Chem., 9, 311 (1965).
- 9) J. E. B. Randles, Canad. J. Chem., 37 238 (1959).

CAPITULO IV.

EL EFECTO DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA SOBRE LA
CINETICA DE LOS PROCESOS ELECTRODICO .Formulación general de la Ecuación cinética de
la Transferencia de carga.

Frumkin⁽¹⁾ fué el primero en postular que la doble capa eléctrica de la interfase electrodo-solución ejercería una influencia sobre la velocidad de los procesos electroquímicos. Parsons⁽²⁾ resumió el estado actual de la teoría y sus aplicaciones y Delahay⁽³⁾ ha realizado una reciente revisión del tema. A continuación se esbozarán los rasgos generales de la teoría de Frumkin siguiendo los lineamientos de los desarrollos de Delahay y de Parsons. La teoría de la doble capa eléctrica puede verse en⁽⁴⁾. La idea central de Frumkin es que la doble capa ejerce sobre la velocidad de una electrólisis un efecto originado en dos causas:

- a) la doble capa altera la concentración interfacial de la sustancia electroactiva debido a que genera un potencial eléctrico diferente al que impera en el seno de la solución;
- b) El ión electroactivo debe penetrar la doble capa para intercambiar cargas con el electrodo. Como el potencial eléctrico ϕ^P que impera en el lugar en que se produce la transferencia de carga es en general diferente del potencial en el seno de la

solución ϕ^S , la diferencia de potencial entre el metal y la zona donde está reaccionando el ión electroactivo, $\phi^M - \phi^P$, es diferente de la caída de potencial total entre el metal y la solución, $\phi^M - \phi^S$. Pero es razonable suponer que es la primera y no la segunda la que puede influir sobre la velocidad de una reacción electroquímica.

Estas ideas se pueden volcar en las ecuaciones cinéticas de la siguiente manera:

Sea la reacción



cuyo paso determinante coincide con la reacción global, y sean las especies O y R solubles en la solución. Supondremos que la transferencia de masa hacia y desde el electrodo es suficientemente rápida, de tal modo que en toda circunstancia las concentraciones superficiales c^0 y las de volumen c^∞ son iguales para ambas especies salvo los gradientes de concentración que se originen por efecto de la doble capa eléctrica. Distinguiremos los siguientes estados en cada paso elemental (1) :

- I - La sustancia O en el seno de la solución, fuera de la doble capa difusa⁽⁴⁾ y n electrones en el metal que forma el electrodo.
- II- La sustancia O en la zona donde se produce la transferencia de carga. Esta zona se asimila a un plano geométrico P paralelo al plano del electrodo y su potencial eléctrico se designa ϕ^P .

≠ Estado de transición⁽⁵⁾.

III - La sustancia R en el plano P.

IV - La sustancia R en el seno de la solución más allá de la doble capa eléctrica.

Expresaremos la velocidad neta de la reacción electroquímica como la diferencia de las velocidades directa e inversa, aplicando a cada de estas el formulismo de la teoría absoluta de Eyring⁽⁵⁾. Para ello se requieren las energías de activación.

$$\overrightarrow{\Delta G_{\neq}^{\circ}} = G_{\neq}^{\circ} - G_{I}^{\circ} \quad (2)$$

y

$$\overleftarrow{\Delta G_{\neq}^{\circ}} = G_{\neq}^{\circ} - G_{IV}^{\circ} \quad (3)$$

Frente a este problema existen dos alternativas:

- 1) hacer una teoría detallada del estado de transición y hallar una expresión para G_{\neq}° , como lo hace Marcus, Gerischer o Hush,
- 2) relacionar G_{\neq}° mediante una ecuación semiempírica, con las energías libres de los demás estados involucrados.

Aquí seguiremos este último camino.

Se expresan, pues, las energías libres patrón G° de los estados I, II, III y IV en base a su potencial químico u_i y el potencial interno ϕ ⁽⁴⁾ al cual están sometidos. Luego se expresa G_{\neq}° como una combinación tal de los valores

anteriores que se obtengan ecuaciones que describen adecuadamente los hechos.

Si z es la carga de O y z' la de R, obtendremos:

$$\begin{aligned} G_I^o &= u_O^o + n u_e^o - n F \phi_M \\ G_{II}^o &= u_O^o + n u_e^o + z F \phi_P - n F \phi_M \\ G_{III}^o &= u_R^o + z' F \phi_P \\ G_{IV}^o &= u_R^o \end{aligned} \quad (4)$$

En (4) ϕ_M y ϕ_P son respectivamente el potencial interno del metal M y del plano de reacción P medidos con respecto al potencial interno de la solución que se toma como nulo.

Definimos al coeficiente de transferencia α por la ecuación:

$$\begin{aligned} (G_{\neq}^o)_{el} - (G_{II}^o)_{el} &= \alpha \left[(G_{III}^o)_{el} - (G_{II}^o)_{el} \right] \\ 0 < \alpha &= \text{const.} < 1 \end{aligned} \quad (5) \quad *$$

(5) es la formulación de la hipótesis por la cual la parte de G_{\neq}^o dependiente del potencial es una fracción de las contribuciones eléctricas G_{el}^o de los estados posterior y anterior de la transferencia de carga.

De acuerdo a (5) y (4) es:

* NOTA: Por otra definición de α como fracción de $G_{\neq}^o - G_{II}^o$, y no solamente de parte eléctrica de esa diferencia, ver (3).

$$\begin{aligned}
 (G_{\neq}^{\circ})_{el} - (G_{II}^{\circ}) &= \alpha \left[(z' - z) F \phi_P + n F \phi_M \right] \\
 &= \alpha n F (\phi_M - \phi_P)
 \end{aligned} \tag{6}$$

pues

$$z' = z - n.$$

Análogamente a (5) escribiremos:

$$\begin{aligned}
 (G_{\neq}^{\circ})_{el} - (G_{III}^{\circ})_{el} &= (1-\alpha) \left[(G_{II}^{\circ})_{el} - (G_{III}^{\circ})_{el} \right] \\
 &= (\alpha-1) \left[(G_{III}^{\circ})_{el} - (G_{II}^{\circ})_{el} \right]
 \end{aligned} \tag{7}.$$

Con las ecuaciones (4), (6) y (7) se expresan las energías de activación

$$\begin{aligned}
 \overrightarrow{\Delta G_{\neq}^{\circ}} &= G_{\neq}^{\circ} - G_I^{\circ} \\
 &= (G_{\neq}^{\circ})' - (G_I^{\circ})' + (G_{\neq}^{\circ})_{el} - (G_I^{\circ})_{el} \\
 &= \overrightarrow{(\Delta G_{\neq}^{\circ})}' + (G_{\neq}^{\circ})_{el} - (G_{II}^{\circ})_{el} + (G_{II}^{\circ})_{el} - (G_I^{\circ})_{el} \\
 &= \overrightarrow{(\Delta G_{\neq}^{\circ})}' + nF(\phi_M - \phi_P) + z F \phi_P
 \end{aligned} \tag{8}$$

$$\begin{aligned}
 \overleftarrow{\Delta G_{\neq}^{\circ}} &= G_{\neq}^{\circ} - G_{IV}^{\circ} \\
 &= (G_{\neq}^{\circ})' - (G_{IV}^{\circ})' + (G_{\neq}^{\circ})_{el} - (G_{IV}^{\circ})_{el} \\
 &= \overleftarrow{(\Delta G_{\neq}^{\circ})}' + (G_{\neq}^{\circ})_{el} - (G_{III}^{\circ})_{el} + (G_{III}^{\circ})_{el} - (G_{IV}^{\circ})_{el}
 \end{aligned}$$

$$= \overline{(G^{\circ})'} + (\alpha-1) nF(\phi_M - \phi_P) + z'F\phi_P \quad (9)$$

Usando la teoría absoluta para expresar las densidades de corriente \underline{i} será:

$$\hat{i} = n F \hat{x} \frac{kT}{h} e^{-\overrightarrow{\Delta G^{\circ}}'/RT} \cdot \frac{a_O}{\hat{Y}_{\neq}} \quad (10)$$

$$\hat{i} = n F \hat{x} \frac{kT}{h} e^{-\overleftarrow{\Delta G^{\circ}}'/RT} \cdot \frac{a_R}{\hat{Y}_{\neq}} \quad (11)$$

donde a_O y a_R son las actividades de O y R en el seno de la solución, \hat{Y}_{\neq} y \hat{Y}_{\neq} los coeficientes de actividad de los complejos activados de la reacción directa e inversa y \hat{x} y \hat{x} los coeficientes de transmisión de cada reacción parcial. Introduciendo ahora las expresiones de las energías de activación, resulta :

$$\begin{aligned} \hat{i} &= n F \frac{\hat{x}}{\hat{Y}_{\neq}} \frac{kT}{h} a_O e^{-\overrightarrow{(\Delta G^{\circ})}'/RT} \cdot e^{-\alpha n f(\phi_M - \phi_P)} \cdot e^{-z' f \phi_P} \\ &= n F \frac{\hat{x}}{\hat{Y}_{\neq}} \frac{kT}{h} a_O e^{-\overrightarrow{(\Delta G^{\circ})}'/RT} \cdot e^{-\alpha n f \phi_P} \cdot e^{(\alpha n - z) f \phi_P} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\hat{i} = n F \frac{\hat{x}}{\hat{Y}_{\neq}} \frac{kT}{h} a_R e^{-\overleftarrow{(\Delta G^{\circ})}'/RT} \cdot e^{(1-\alpha) n f(\phi_M - \phi_P)} \cdot e^{-z' f \phi_P}$$

$$\begin{aligned}
&= nF \frac{\vec{x}}{\vec{Y}} \frac{kT}{h} a_R e^{-\frac{(\Delta G^\circ)'}{RT}} \cdot e^{(1-\alpha)nf\phi_M} \cdot e^{(\alpha n - n - z')f\phi_P} \\
&= nF \frac{\vec{x}}{\vec{Y}} \frac{kT}{h} a_R e^{-\frac{(\Delta G^\circ)'}{RT}} \cdot e^{(1-\alpha)nf\phi_M} \cdot e^{(\alpha n - z)f\phi_P}
\end{aligned} \tag{13}$$

Introduzcamos ahora en (12) la definición de sobrepotencial de transferencia de carga

$$\phi_M - \phi_{II}^{eq} = \eta \tag{14}$$

donde ϕ_M^{eq} significa el potencial de equilibrio del electrodo metálico.

$$\hat{i} = nF \frac{kT}{h} e^{(\alpha n - z)f\phi_P} \cdot \frac{a_0 \vec{x}}{\vec{Y}} \cdot e^{-\frac{(\Delta G^\circ)'}{RT}} \cdot e^{-\alpha nf(\phi_M^{eq} + \eta)} \tag{15}$$

La corrección por doble capa y el coeficiente de transferencia de carga.

Por otra parte por definición de velocidad específica, es:

$$\hat{i} = \vec{k} nFa_0 \tag{16}$$

de modo que

$$\vec{k} = \frac{\vec{x}}{\vec{Y}} \frac{kT}{h} e^{(\alpha n - z)f\phi_P} \cdot e^{-\frac{(\Delta G^\circ)'}{RT}} \cdot e^{-\alpha nf\eta} \cdot e^{-\alpha nf\phi_M^{eq}} \tag{17}$$

Definimos \vec{k}_t , la velocidad específica catódica corregida por efecto de doble capa, mediante la ecuación:

$$\vec{k} = \vec{k}_t \cdot e^{(\alpha n - z) f \phi_P} \quad (18)$$

De acuerdo a la ecuación (26) de Randles (7), el análisis de una curva polarográfica correspondiente a la ecuación (1) corregido por transferencia de masa con la ecuación de Koutecky, lleva a

$$\log X/2 - \log [1 + \exp.(nf + \ln r)] = y = \log\left(\frac{3z_0}{7D_0}\right)^{\frac{1}{2}} \vec{k} \quad (19)$$

donde los términos han sido explicados en el cap. 3.

Será pues, de acuerdo a (18)

$$y = \log\left(\frac{3z_0}{7D_0}\right)^{\frac{1}{2}} \vec{k}_t + \frac{(\alpha n - z) f \phi_P}{2,303} \quad (20)$$

Definiendo:

$$y_t = y - \frac{\alpha n - z}{2,303} f \phi_P \quad (21)$$

resulta y_t una medida de la velocidad específica catódica corregida por efecto de doble capa. Explícitamente:

$$y_t = \log\left(\frac{3z_0}{7D_0}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\frac{z}{\gamma} kT}{\vec{Y}_h} - \left[\frac{(\Delta G^\ddagger)^\ddagger}{RT} + \alpha n f \phi_M^{eq} + \alpha n f \gamma \right] \frac{1}{2,303} \quad (22),$$

de modo que $y_t = f(\gamma)$ debería ser una recta si α es independiente del potencial:

$$\frac{dy_t}{d\gamma} = - \frac{\alpha n f}{2,303} \quad (23)$$

En la teoría de Marcus es

$$\alpha = \alpha_0 + \text{const.} \cdot \gamma \quad (24)$$

de modo que en este caso debería ser $y_t = f(\gamma)$ un polinomio de segundo grado de la forma

$$y_t = y_t^0 - b_1 \gamma - b_2 \gamma^2 \quad (25)$$

donde b_1 y b_2 son positivos.

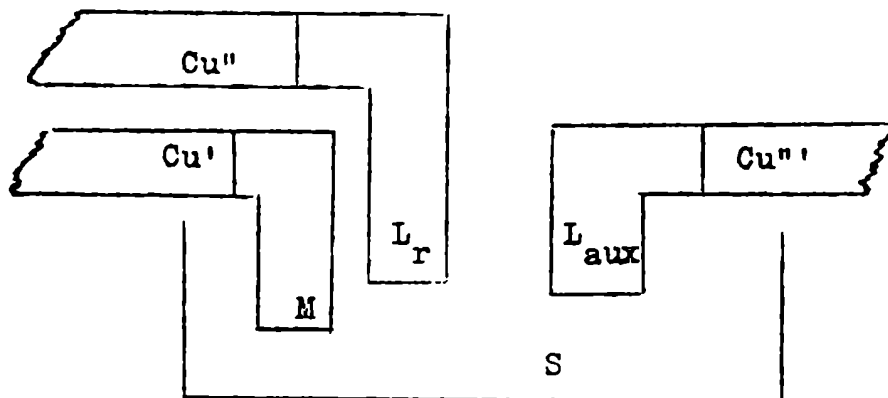
La Relación entre los Potenciales Internos
y los "Potenciales de Electrodo".

Para justificar la aplicación de la ecuación (21) a los valores medidos de \vec{k} y η , es necesario demostrar que la definición de η dada por la ecuación (14) en términos de los potenciales internos ϕ , es equivalente a la definición operacional:

$$E - E^{eq} \cong \eta \quad (26)$$

(ver (8), Cap. III).

Para ello consideremos la cuba de tres electrodos,



donde Cu', Cu'' y Cu''' son sendos trozos de cobre unidos a cada electrodo, M es el electrodo en estudio, L_r el electrodo de referencia contra el cual se mide el potencial de M a circuito abierto, E_{Lr}^M ; L_{aux} el electrodo auxiliar por el cual circula la misma corriente que por M.

En la escala del electrodo de referencia L_r, es en general

$$E_{Lr}^M = \phi_{Cu'} - \phi_{Cu''} = (\phi_{Cu'} - \phi_M) + (\phi_M - \phi_S) + (\phi_S - \phi_{Lr}) + (\phi_{Lr} - \phi_{Cu''}) \quad (27)$$

y en el equilibrio será:

$$(E_{Lr}^M)_{eq} = \phi_{Cu'}^{eq} - \phi_{Cu''}^{eq} = (\phi_{Cu'}^{eq} - \phi_M^{eq}) + (\phi_M^{eq} - \phi_S) + (\phi_S - \phi_{Lr}^{eq}) + (\phi_{Lr}^{eq} - \phi_{Cu''}^{eq}) \quad (28)$$

Como por la interfase L_r/Cu'' no circula corriente, es

$$\phi_{Lr}^{eq} - \phi_{Cu''}^{eq} = \phi_{Lr} - \phi_{Cu''} \quad ($$

$$\phi_{\text{Lr}}^{\text{eq}} = \phi_{\text{Lr}} \quad (29)$$

Si se supone que la unión Cu'/M no es polarizable, o sea que la corriente de intercambio de electrones a través de esa interfase es enormemente mayor que la corriente que circula por el electrodo en estudio M, será

$$\phi_{\text{Cu}}^{\text{eq}} - \phi_{\text{M}}^{\text{eq}} = \phi_{\text{Cu}'} - \phi_{\text{M}} = [u_{e(\text{Cu}')} - u_{e(\text{M})}] / F \quad (30)$$

donde los u_e^0 se refieren al potencial químico del electrón en la fase Cu' y en la fase M respectivamente.

Con esto, restando (28) de (27) teniendo en cuenta (29) y (30) :

$$E_{\text{Lr}}^{\text{M}} - (E_{\text{Lr}}^{\text{M}})_{\text{eq}} = (\phi_{\text{M}} - \phi_{\text{S}}) - (\phi_{\text{M}}^{\text{eq}} - \phi_{\text{S}})$$

Si se toma $\phi_{\text{S}} = 0$, se tiene

$$E_{\text{Lr}}^{\text{M}} - (E_{\text{Lr}}^{\text{M}})_{\text{eq}} = \phi_{\text{M}} - \phi_{\text{M}}^{\text{eq}} \quad (31)$$

La ecuación (31) demuestra que el sobrepotencial medido es la diferencia de potenciales internos a que se refiere la ecuación (14).

BIBLIOGRAFIA.

- 1) A. Frumkin, Z. Physik.Chem., 164 121 (1933).
- 2) R. Parsons, Cap. 1, "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Vol. I, Ed., P. Delahay, Interscience Publ., (1961).
- 3) P. Delahay, "Double Layer and Electrode Kinetics", Interscience, (1965).
- 4) R. Parsons, Cap. III "Modern Aspects in Electrochemistry", Vol. I, Ed., J.O'M. Bockris, Elsevier (1959).
- 5) Glasstone, Laidler, Eyring, "Theory of Rate Processes".
- 6) P.van Rysselberghe, Electroch. Acta, 8 709 (1963).
- 7) J.E.B. Randles, Canad. J. Chem., 37 242 (1959).

CAPITULO V.

DESCRIPCION DEL EQUIPO EXPERIMENTAL.

Cuba y Electrodo.

Se utilizó una cuba electrolítica de tres compartimientos termostatizados hecha íntegramente en vidrio Pyrex con uniones esmeriladas "standard". Fué construída por el Taller de Vidrio de la Facultad de acuerdo al esquema de la Fig. 1.

El compartimento central lleva el electrodo gotero cuyo esquema se da en la Fig. 2. Se usó un manómetro de rama abierta unido a un sistema de vasos comunicantes, lleno de mercurio, para medir y mantener constante la presión aplicada a la gota.

El electrodo gotero se lava después de cada medida con agua bidestilada y se guarda inclinado en una vaina de vidrio de modo que el capilar quede siempre lleno de mercurio. El codo del gotero es tal que girándolo dentro del compartimento central se puede colocar la gota a una fracción de milímetro del capilar de Luggin.

El compartimento lateral conectado al central por el tubo terminado en pico fino (capilar de Luggin) lleva el electrodo de referencia. Se usaron como referencias electrodos tipo lápiz, de Hg, SO_4Hg_2 . También se usó un electrodo de hidrógeno consistente en una chapa de platino platinada sobre la cual se burbujea hidrógeno purificado. El electrodo auxiliar es generalmente del mismo tipo que el de refe-

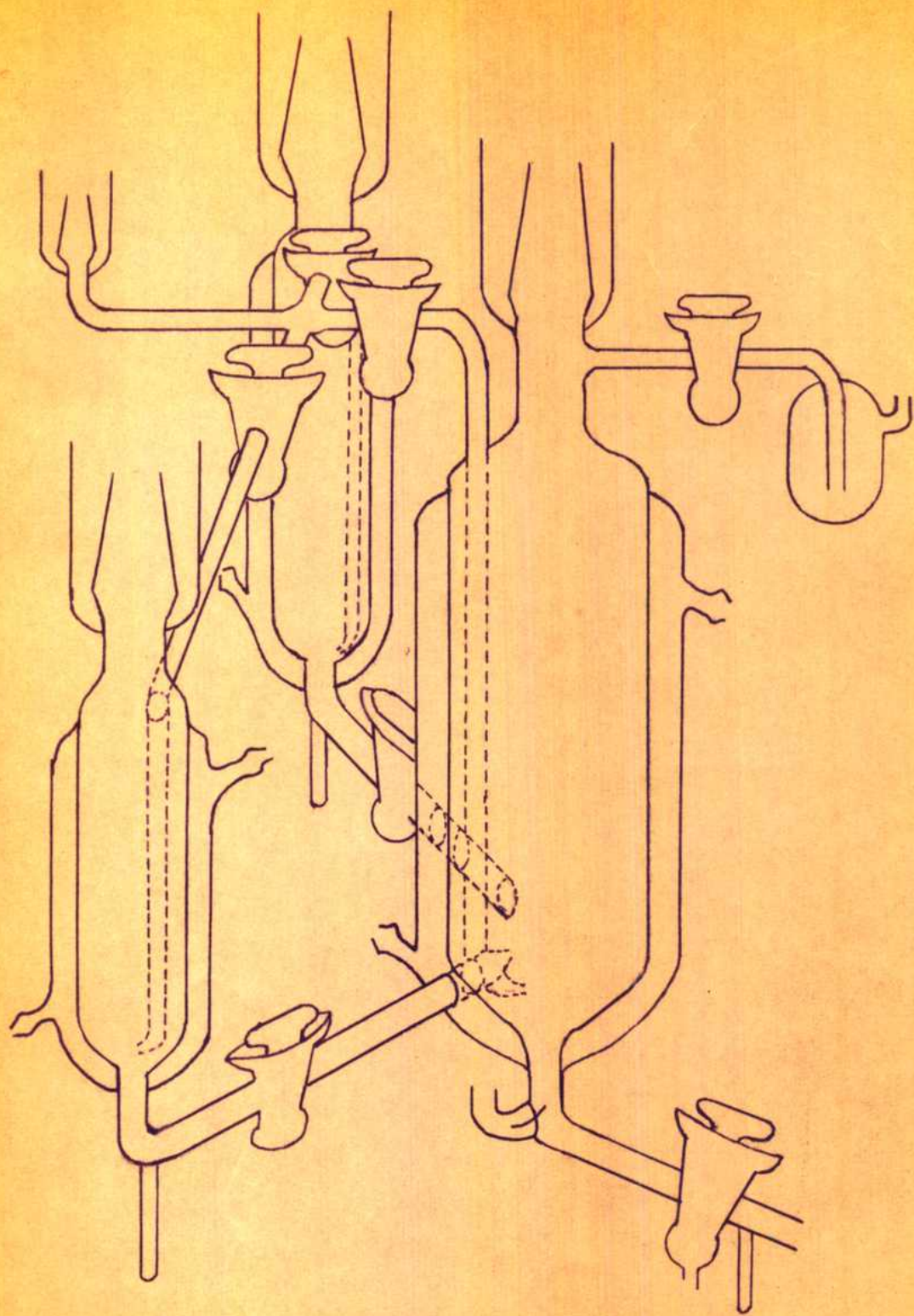


FIG.1

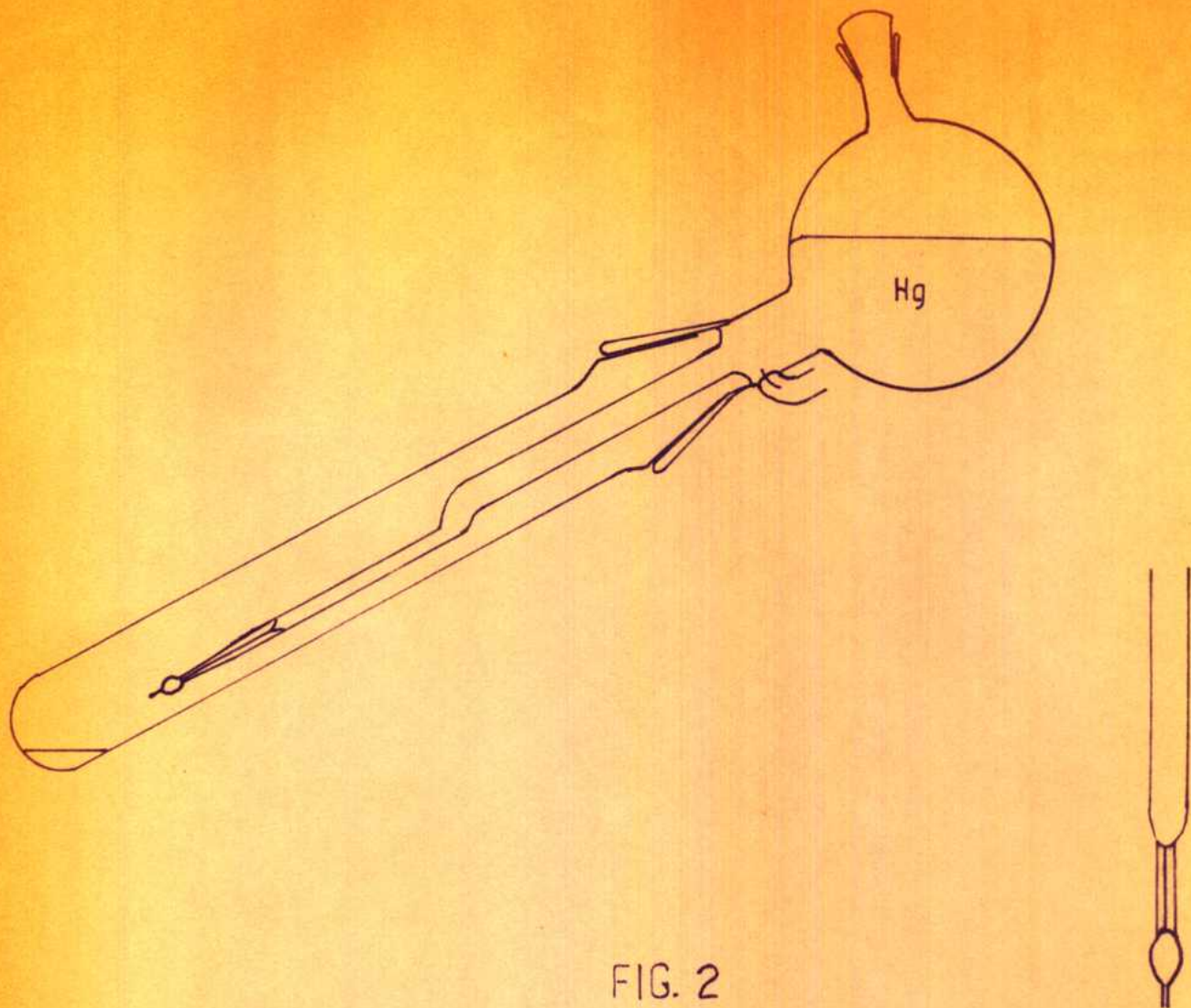


FIG. 2

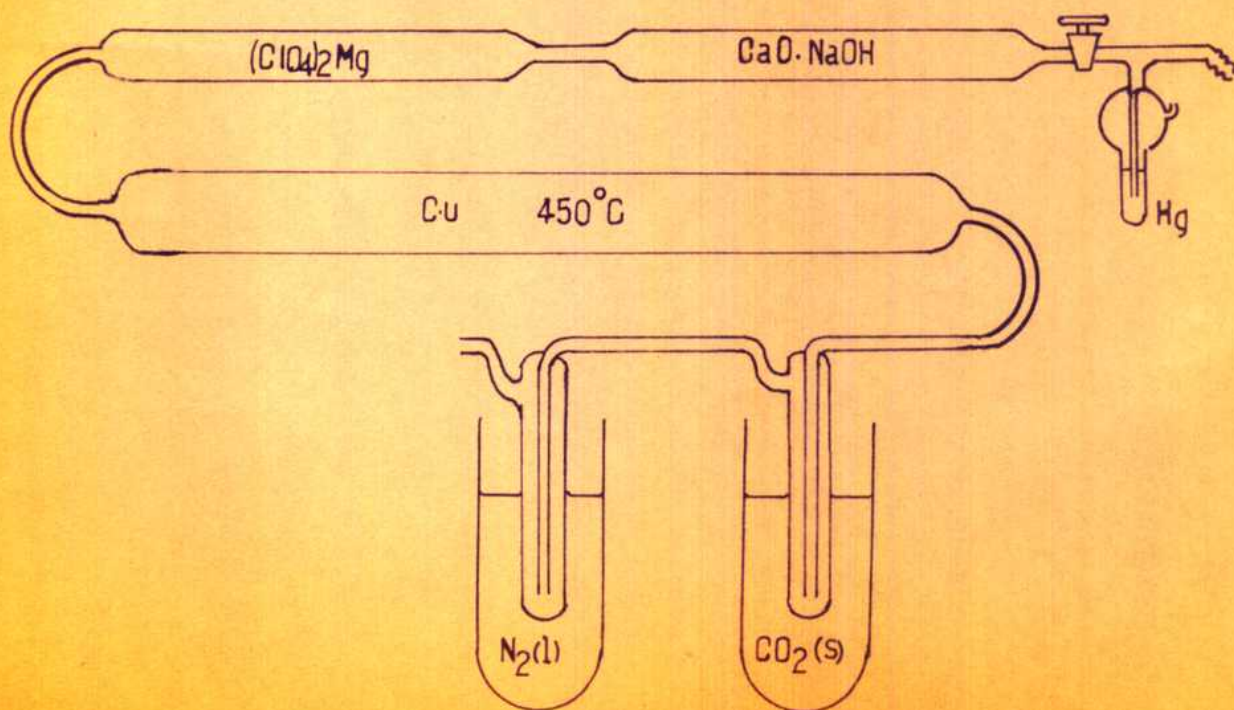


FIG. 3

rencia y se coloca en el tercer compartimento.

Los tres compartimentos tienen entradas independientes para burbujeo de gases. El central lleva una salida en la base que permite medir el caudal de mercurio. El brazo de salida lleva un alambre de platino que sirve para hacer contacto con la pileta de mercurio sobre la cual se hace la reducción catódica previa a la medida polarográfica.

Todas las llaves son del tipo "con copa" y se utilizó como único lubricante, solución soporte en el bulbo y en la copa.

La entrada de gases (esmeril macho con copa 10/35 en Fig. 1), se conecta con la "terminal" del tren de purificación de gases mediante un tubo acodado de aproximadamente un metro de longitud. Los burbujeadores se llenan con solución soporte.

Mesa.

La cuba se apoya sobre un conjunto de tablas cuadradas de madera superpuestas separadas alternativamente por papel, fieltro y espuma de goma. Ese conjunto se apoya sobre la mesa del laboratorio. Los instrumentos de medida se disponen de modo que no tocar la mesa o apoyar algo sobre ella durante las experiencias.

Purificación de Gases y Reactivos.

Consiste en dos "trenes" convencionales como ilustra la Fig. 3, contruídos íntegramente en vidrio, soldados a sendas tuberías de vidrio que llevan respectivamente nitrógeno e

hidrógeno hasta un "terminal" cercano, pero separado, de la mesa de trabajo. El "terminal" consiste en una bifurcación con sendas llaves con copa y salidas (machos con copa 10/35). En el "terminal" no se usó otro lubricante que agua bidestilada en los bulbos y copas.

Todos los reactivos usados fueron tipo "para análisis con certificado de pureza". Se sometieron a una triple recristalización en agua bidestilada. El mercurio, bidestilado al vacío se destiló en corriente de aire antes de cada medida.

Elemento de Polarización.

El circuito usado para polarizar el electrodo gotero se ha dibujado en la Fig. 4. Fué construído con dos potenciómetros de alambre de 3 W del tipo de los usados en radiotecnica. El electrodo gotero se conectaba a tierra.

Reducción catódica a Potencial constante.

Discusión de un Circuito basado en un Principio nuevo.

Durante las primeras experiencias se usó para la reducción la corriente continua de la red de alumbrado. Una resistencia de alambre de 1.000 Ohms, 0,5 A, usada como circuito potenciométrico en paralelo con la piletta de mercurio y el electrodo auxiliar proveía la tensión necesaria. Un reóstato permitía regular la corriente de modo de mantener aproximadamente constante y a un valor prefijado el potencial de la piletta medido respecto del electrodo de referencia.

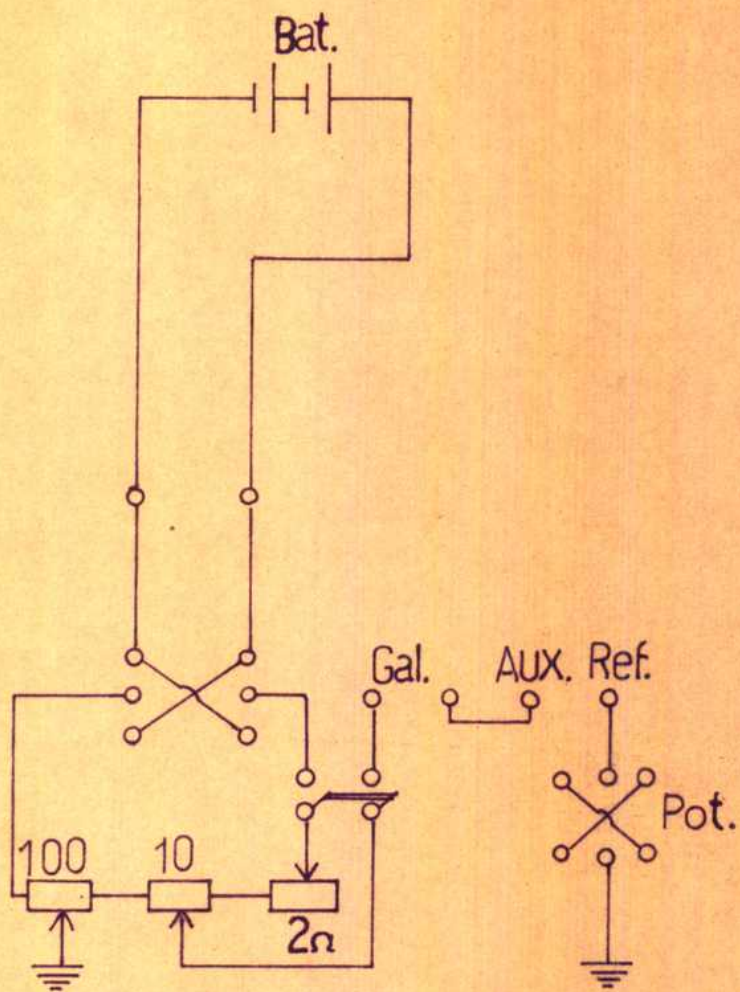


FIG. 4

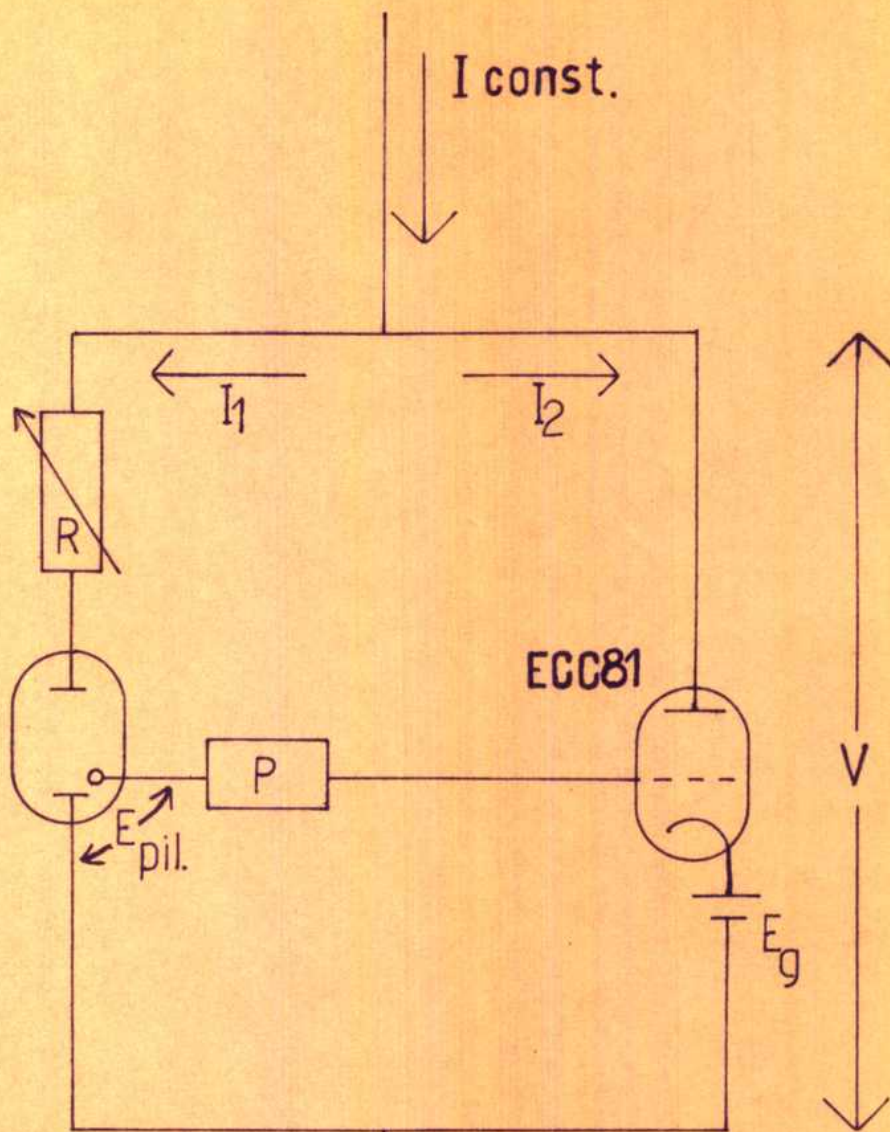


FIG. 5

Este método es sumamente cansador y la regulación manual de la intensidad hace fluctuar ininterrumpidamente el potencial, de modo que se requiere la atención constante del operador.

Por ello se optó finalmente por un circuito potencistático electrónico ⁽¹⁾ que fué construído por el técnico electrónico del Departamento, Sr. A. Perez. En el interín se ideó un circuito que permitía adaptar un generador de corriente constante que existía en el laboratorio para que trabajara como potencioestado. La Fig. 5 muestra el esquema. Aunque el circuito no fué investigado a fondo por el autor, parece razonable suponer, y esa fué la idea que llevó a su diseño, que el funcionamiento como "potencioestado" se debe a que la reja del triodo toma el potencial pileta-referencia, E_{pil} , más la tensión de polarización fija E_g , más la tensión aplicada por el circuito potenciométrico P. Esta última se regula al comenzar la electrólisis, de modo que la polarización de la pileta sea la requerida. A partir de ese instante cualquier variación en la tensión pileta-referencia se realimenta negativamente: si la pileta se hace más negativa respecto del electrodo de referencia, la reja se hace más positiva en el mismo valor y la válvula toma más intensidad en su rama; como la intensidad total que entra al paralelo es constante, la intensidad por la rama de la cuba disminuye con lo cual E_{pileta} tiende a hacerse más positivo, o sea, se tiende a anular la desviación del valor prefijado. Este aparato conectado como indica el esquema a una fuente de intensidad constante permite hacer las reducciones con mayor comodidad. Debe hacerse notar que las reducciones se hacen a potenciales

de pileta correspondientes a corriente límite del proceso electroquímico, es decir sobre la "meseta" de la característica I-E de la cuba, donde la sensibilidad o transconductancia, en el sentido radiotécnico de la palabra, es decir $g_m = S = (dI/dE)$, es prácticamente nula y su inversa, enorme, de modo que una variación pequeña de I_2 corrige rápidamente la señal error. Lo mismo probablemente no sucedería si el potencial de la pileta quisiera fijarse en otra zona de la característica pues en ella la sensibilidad del proceso electroquímico puede ser mayor que la del triodo y probablemente no habría realimentación negativa.

Por otra parte no puede usarse un pentodo (que tendría la ventaja sobre el triodo de una mucha mayor sensibilidad) pues las características de este tipo de válvula hacen que la corriente que circula por ella a tensiones dadas de grilla control y grilla pantalla sea: prácticamente independiente de la tensión ánodo-cátodo. Por consiguiente la válvula no podría seguir la evolución del proceso de reducción a potencial constante, cuya corriente parcial, I_1 se va haciendo cada vez menor y que exige por lo tanto que la corriente por la válvula aumente constantemente y en proporción a la tensión ánodo-cátodo, aún cuando la tensión de reja se mantenga invariante.

Por supuesto, podría intercalarse una o varias etapas de amplificación en el lazo de realimentación de modo que la sensibilidad del circuito electrónico completo fuera mayor que la del sistema electroquímico en cualquier punto de la característica del mismo.

El circuito elemental diseñado, con el par $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$ como sistema electroactivo, mantiene el potencial de la pileta dentro de un intervalo de ± 25 mV alrededor del valor prefijado. Pero el potencial fijado sufre una deriva en el tiempo del orden de 100 mV por hora. Esto se debe, seguramente, a que no existe elemento de referencia adecuado en el circuito. Si bien estas cifras muestran que apenas se puede hablar de una fijación de potencial con el circuito simple sin aditamentos, el mismo resultó más que suficiente en nuestro caso, requiriendo sólo un reajuste manual una vez por hora.

Instrumentos de Medición.

Como deben medirse con precisión, corrientes del orden de los microamperes (μA), reproducibles al 0,01 μA aproximadamente, que varían debido al aumento del área de la gota, el método más adecuado resultó ser la medida de la caída de tensión sobre una resistencia de 100Ω , hecha con el potenciómetro que se describe abajo.

Para medir el potencial del electrodo gotero con respecto al de referencia, se usó un potenciómetro marca Tinsley "Vernier", alimentado con acumulador de plomo de 2 V. Debido a que el aparato no tiene estabilizador de corriente para el circuito potenciométrico, debe conectarse el acumulador unas seis horas antes de hacer las medidas, si se quiere asegurar el microvolt. En esas condiciones la caída de tensión leída con el potenciómetro sobre

una resistencia patrón de 100Ω , colocada en serie con el circuito auxiliar-gotero, permite asegurar el $0,01 \mu\text{A}$ en la medida de la corriente polarográfica.

Se registró la corriente máxima durante la vida de la gota. Para ello se equilibra el potenciómetro mediante aproximaciones sucesivas, realizadas sobre más de una gota, de modo que la indicación del instrumento de cero (el galvanómetro) llegue a su posición de equilibrio en el instante inmediato anterior a la caída de la gota.

El instrumento de cero usado fué un galvanómetro marca Tinsley de las siguientes características:

período : 2 seg.

resistencia interna : 10Ω .

lectura : por haz de luz sobre escala curva transparente.

Primeras Experiencias.

Para obtener familiaridad con el método polarográfico manual, se ensayó primeramente la polarografía de soluciones de alumbre crómico-potásico, usando sulfato de potasio como soporte, desoxigenando con N_2 .

Se obtuvieron sin dificultades las dos ondas catódicas características de la especie crómica, que se identificaron por sus potenciales de media onda, la dependencia de sus corrientes límites con la concentración y la relación de sus corrientes límites⁽²⁾.

Luego se intentó la reducción catódica, pues el análisis de Koutecky de los datos polarográficos exige que coexisten las dos especies del par redox. Contra lo esperado,

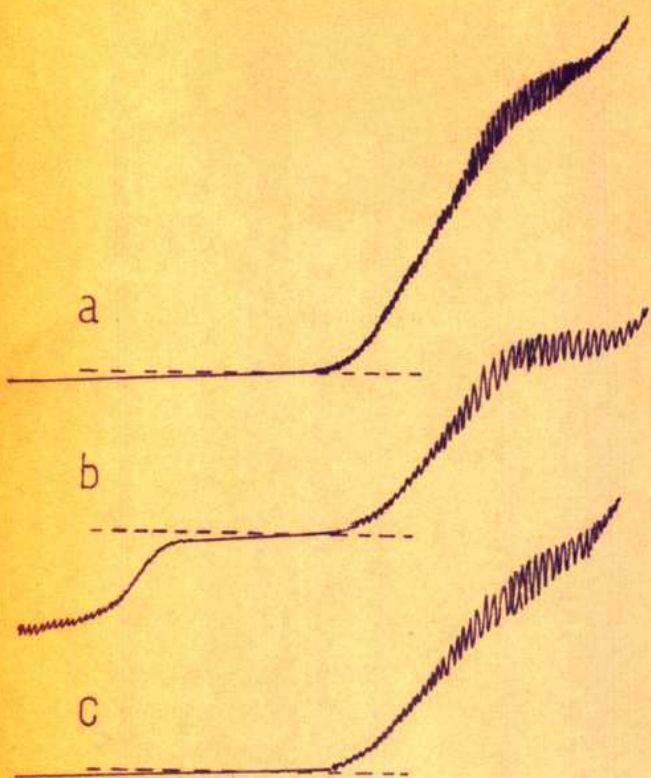
la polarografía posterior señaló la ausencia de especie reducida (Cr^{II}). Este resultado negativo se pudo asignar mucho más tarde a que la desoxigenación usualmente utilizada en trabajos polarográficos (el burbujeo de gas inerte a través de la solución durante unos diez minutos), es totalmente insuficiente para el gran poder reductor de la especie cromosa. En ese momento sin embargo no se conocía la causa de la ausencia de Cr^{II} en la solución después de la reducción. ^{Era} Muy probablemente ^{que} se hubiera formado por reducción electrolítica, pues ésta se realizaba a potenciales de corriente límite de la reacción :



y todas las demás especies eran electroquímicamente inactivas a esos potenciales, como lo demostraban los polarogramas de la solución soporte. Por consiguiente, la única manera en que podía pasar corriente continua por el electrodo era por la reacción de reducción del ión Cr^{III} . Quedaba, pues, como posibilidad que el Cr^{II} formado electrolíticamente se reoxidara en solución. De ser así, una manera de detectarlo podía ser preparar una solución relativamente concentrada de sal cromosa, agregar un volumen a la celda y hacer de inmediato la polarografía. Efectivamente se optó por ese camino.

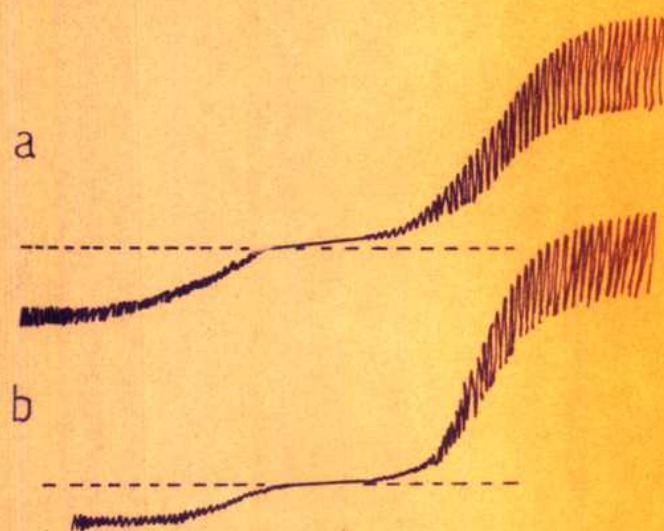
Preparación por vía química de una
Solución de Sulfato Cromoso.

La técnica seguida consistió en la reducción de una solución acuosa de sulfato crómico y ácido sulfúrico con amalgama de cinc, la precipitación del acetato cromoso con



- a) Cr^{III} en SO_4K_2 ;
 Cr^{III} obtenido por oxidación
de Cr^{II} por aire.
- b) $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ en SO_4K_2 .
- c) Solución obtenida por oxida-
ción anódica de (b).

FIG. 6



- a) $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ en $\text{ClO}_4\text{Na} + \text{ClO}_4\text{H}$
pH = 3,4.
- b) Solución obtenida por oxidación
anódica parcial de (a).

FIG. 7

solución de acetato de sodio desoxigenada, para separarlo del Zn^{II} que interfiere en los polarogramas de Cr^{III} , su filtrado y lavado en atmósfera inerte, la disolución del precipitado en ácido sulfúrico diluido y la introducción a presión en un depósito de una sola abertura, previamente lleno de nitrógeno. De este depósito se podría retirar luego, a medida que resultara necesario, volúmenes medidos de solución cromosa, simplemente abriendo la llave, pues la presión interna de N_2 era superior a la atmosférica.

La precipitación del acetato cromoso, el filtrado y el lavado del mismo bajo atmósfera inerte, se realizó en un único recipiente .

La amalgama de Zn al 2 % se preparó de acuerdo a la técnica dada por Palmer "Experimental Inorganic Chemistry" p. 383 y 396.

La solución cromosa fué titulada potenciométricamente con ión cúprico en medio fuertemente clorhídrico. La concentración resultó ser aproximadamente 0,1 molar.

Polarografía de Soluciones Cromoso-Crómicas preparadas por vía química.

Del recipiente depósito de la solución de sulfato cromoso se añadió, por medio de una bureta solidaria al mismo, un volumen de cerca de 0,5 ml al compartimento central de la cuba electrolítica que contenía solución soporte de SO_4K_2 , previamente sometida a un burbujeo de 10 minutos de N_2 purificado. Acto seguido se realizó el polarograma. Se

observó en esta ocasión que la corriente límite anódica desaparecía más o menos rápidamente (disminuía cerca de un 20 % en una hora) y que la onda catódica se deformaba como muestra la figura 6a, desapareciendo la meseta catódica neta que mostraban los polarogramas hechos sobre solución de sulfato crómico.

Surgían pues dos problemas : a) el de la oxidación del Cr^{II} en solución y b) el de la deformación de la onda catódica. Respecto de (b), como tal deformación no se había observado en los polarogramas de soluciones que sólo contenían Cr^{III} , debía suponerse que era debida al producto de oxidación del ión cromoso en solución SO_4K_2 . Resultaba pues casi inevitable atribuirle a la formación de un complejo de Cr^{III} , diferente del acuocomplejo. La existencia de complejos de Cr^{III} y la facilidad de su formación a partir de Cr^{II} es conocida⁽³⁾. Además tienen la propiedad polarográfica de presentar, en general, potenciales de media onda cercanos, pero más negativos que los del acuocomplejo⁽⁴⁾, por consiguiente la "desaparición" de la meseta catódica podría deberse a la superposición de las ondas simultáneas del acuocomplejo preexistente en solución y del complejo crómico formado por oxidación del Cr^{II} por impurezas de la solución.

Estos hallazgos hicieron surgir la duda sobre la conveniencia del SO_4K_2 como soporte para este trabajo.

Puesto que la oxidación del Cr^{II} en solución por O_2 y otros reactivos^(3b), daba dos o más especies complejas de Cr^{III} , era posible que la oxidación electrolítica del Cr^{II} fuera también el resultado de dos o más reacciones simultá-

neas. De ser así, sería imposible realizar el estudio propuesto, que exigía como condición fundamental una reacción cinéticamente simple.

Se decidió, pues, investigar la posibilidad de reacciones electroquímicas simultáneas en la oxidación de Cr^{II} , una vez que se hubiera superado el problema de la oxidación del Cr^{II} en solución.

Respecto del problema (a) se trabajó con la hipótesis que la impureza oxidante responsable de la desaparición del Cr^{II} de la solución era oxígeno disuelto, remanente en solución aún después del burbujeo con N_2 . Cabía pues extremar la "desoxigenación" en todas las etapas.

El esquema de trabajo adoptado finalmente . . . se describe a continuación.

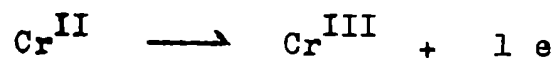
La Eliminación de Oxígeno.

La solución soporte se hierve a reflujo durante seis horas con burbujeo simultáneo de nitrógeno purificado.

Dentro de un matraz aforado, con entradas y salidas adecuadas, se coloca en un dedalito de vidrio, una cantidad pesada de alumbre crómico violeta y se barre durante una hora el aire contenido en el matraz mediante una corriente de N_2 que se introduce en el matraz por un tubo que llega hasta el fondo del mismo. Enfriada la solución soporte (siempre con burbujeo simultáneo de N_2), se pasa con presión de N_2 al matraz de dilución. De éste se pasa bajo manto de N_2 la solución crómica al compartimento central de la cuba,

que ha sido previamente lavada, secada y desaireada con N_2 .

Realizada la reducción catódica, se observó onda anódica en el intervalo de potenciales que corresponden a la reacción

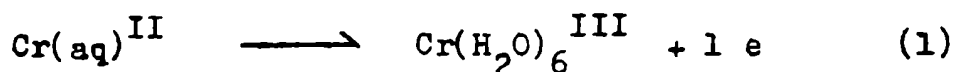


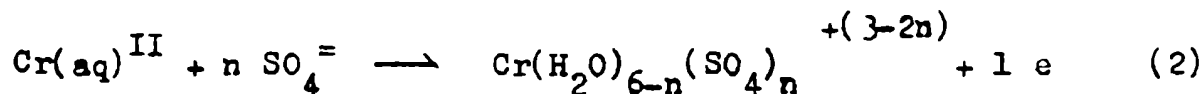
Esa onda es estable durante casi cinco horas, al cabo de las cuales comienza a disminuir en el transcurso del tiempo la corriente límite, probablemente debido a filtración de O_2 por los esmeriles. Si se sopla algunas burbujas de aire dentro de la solución, la onda anódica desaparece en forma inmediata y la solución toma una tonalidad verdosa.

Se consideró pues superado el problema de la oxidación del Cr^{II} en solución. Su origen se atribuyó a la existencia de trazas de O_2 , pues era aparentemente lo único que podía eliminar el proceso descrito.

La Investigación Cualitativa de la
Oxidación anódica $Cr^{II} \longrightarrow Cr^{III}$ en
presencia de $SO_4^{=}$.

Como se sospechaba que la oxidación electrolítica del ión cromoso en SO_4K_2 como soporte pudiera verificarse por dos o más reacciones simultáneas del tipo :





se decidió tratar de obtener alguna indicación cualitativa sobre la naturaleza del proceso de oxidación electrolítica,

Para ello se realizaron las siguientes experiencias.

Se obtuvo el polarograma de una solución con SO_4K_2 como soporte en la que se había reducido parte del Cr^{III} a Cr^{II} sobre cátodo de mercurio (fig. 6b). Se reoxidó el Cr^{II} a Cr^{III} usando la piletta de mercurio como ánodo y se obtuvo un segundo polarograma (fig. 6c). Como se observa, el segundo polarograma muestra una deformación de la onda catódica similar a la que se obtiene cuando la oxidación del Cr^{II} se produce por trazas de O_2 .

Por otra parte se siguió en el tiempo la evolución del polarograma de una solución crómica en SO_4K_2 neutro. Esto mostró que el polarograma cambia en el tiempo desapareciendo lentamente la meseta catódica. Al cabo del séptimo día el polarograma es similar a los obtenidos por oxidación de Cr^{II} .

Se supuso que este "envejecimiento" es debido al establecimiento de los equilibrios hidrolíticos del acuocomplejo (3a).

Las experiencias descritas, si bien fueron puramente cualitativas, sugirieron claramente la necesidad de :

- (a) cambiar el electrolito soporte por otro en el cual no se produjera la oxidación anódica por dos o más reacciones simultáneas, sino exclusivamente por la reacción inversa a la reducción catódica,

- (b) regular el pH de la solución de modo que los equilibrios hidrolíticos estuvieran tan fuertemente desplazados hacia el acuoión que las concentraciones de todas las demás especies fueran despreciables desde el punto de vista polarográfico (menos del 1 % de la concentración del acuoión).

Posteriormente el trabajo de Aikens y Ross⁽⁵⁾ vino a confirmar cuantitativamente la existencia de reacciones similares a (2) en soluciones con halogenuros.

Elección de un nuevo Electrolito Soporte.

En base a las condiciones (a) y (b) enunciadas arriba, se eligió como soporte una solución acuosa 0,5 molar en ClO_4Na , cuyo pH se llevaba a 3,4 por agregado de ClO_4H .

Para eliminar aún mínimas concentraciones de $\text{SO}_4^{=}$ se reemplazó el alumbre crómico por $(\text{ClO}_4)_3\text{Cr}$ preparado según la técnica descrita por Aikens y Ross⁽⁵⁾. El ClO_4H era marca Analar. La solución soporte se introduce en un matraz de dos litros y se le agrega carbón activado. Este había sido previamente extraído en Soxlet con solución acuosa concentrada de ClH p.a. hasta que los extractos resultaban incoloros y luego lavado con agua bidestilada también en Soxlet durante un par de semanas.

El ClO_4Na se prepara por neutralización de una solución de CO_3Na_2 con la cantidad estequiométrica de ClO_4H .

Ensayo del Sistema Cr^{II}/Cr^{III} en Soporte ClO₄Na

pH 3,4.

Los polarogramas de las figuras 7a y 7b muestran que en este soporte desaparecen las reacciones paralelas de oxidación. Esta conclusión está fuertemente apoyada por el trabajo de Aikens y Ross⁽⁵⁾. Este sistema se eligió pues para las medidas definitivas. El "envejecimiento" de las soluciones crómicas en ClO₄Na también desaparece, como lo indica la similitud de los polarogramas sobre una misma solución que se obtienen con intervalo de un mes. Debe añadirse aquí, que la ausencia de iones complejantes permite usar una variante en la técnica de la desoxigenación. El tiempo de desoxigenación previa de la solución soporte y los cuidados extremos en todos los transvases pueden disminuirse a expensas de alargar el tiempo de reducción catódica. Se supone que en esta técnica el Cr^{II} formado sirve de desoxigenador local hasta agotar totalmente el O₂ de la solución. En un medio de ClO₄⁻ la única especie crómica producida por oxidación con O₂ es la misma que existía antes de iniciar la reducción catódica, de modo que no se altera la composición cualitativa de la solución.

Para las experiencias en que resulta necesario conocer la concentración de Cr^{III} en la solución (medida de los coeficientes de difusión) se la determina titulando con (SO₄)₂Fe(NH₄)₂ el Cr₂O₇⁼ formado por oxidación de la solución original con Ce^{IV}, previa reducción del exceso de Ce^{IV} con N₃Na.

El punto final de la titulación se determina por el método biampérométrico⁽⁶⁾ con dos alambrecitos de platino como electrodos indicadores.

BIBLIOGRAFIA.

- 1) M.L. Greenough, W.E. Williams y J. Keenan Taylor, Rev. Sci. Inst., 22 484 (1959).
- 2) I.M. Kolthoff, J.J. Lingane, "Polarography", Vol. II, Interscience Publ. Co., (1952).
- 3) (a) H. Remy, "Treatise on Inorganic Chemistry", Elsevier, Publ. Co., (1956).
(b) M. Ardon, R. Plane, J.Am.Chem.Soc., 81, 3197 (1959).
- 4) J.B. Willis, J.Proc.Roy.Soc.,N.S. Wales, 78, 239 (1946).
- 5) D. Aikens y J. Ross, J.Phys.Chem., 65 1213 (1961).
- 6) J.T. Stock, "Amperometric Titrations", Interscience Publ. (1965).

CAPITULO VI.

MEDIDAS Y RESULTADOS.

Corrección de las Medidas respecto de los
Efectos de la Doble Capa Eléctrica .

Para realizar la citada corrección se utilizó la teoría de Frumkin⁽¹⁾, aplicada a los resultados obtenidos por Bockris⁽²⁾ para la distribución de carga en la interfase Hg/C10₄Na solución acuosa. La teoría de Frumkin se expuso brevemente en el capítulo IV.

Se supone aquí que el plano de reacción es el plano externo de Hemholtz. La ecuación usada fué

$$y_t = y - \left(\frac{\alpha - 3}{2,303} \right) \cdot f \phi_2 \quad (1)$$

donde

$$y = \log \left(\frac{3 \tau_0}{7 D_{Cr^{+++}}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \bar{k}$$

$$f = F/RT$$

y ϕ_2 es el potencial eléctrico en plano externo de Helmholtz.

El potencial ϕ_2 se calculó según el esquema siguiente. Las tablas del trabajo de Bockris citado dan $q^M = f(\log a_s)$ y $\bar{q}_1 = f(\log a_s)$ donde q^M es la carga eléctrica sobre el electrodo de amalgama de sodio y \bar{q}_1 , la carga adsorbida específica-

mente, atribuible a la presencia del ión ClO_4^- en la capa interna.

Los valores de E^+ para cada concentración de ClO_4Na se pasaron a la escala del electrodo de calomel en solución saturada de $\text{ClK}(E_{\text{SCE}})$. Se construyeron gráficos $q^M = f(E_{\text{SCE}})$ y $\bar{q}_1 = f(q^M)$. De estos se obtuvieron los valores necesarios para construir los gráficos ~~...~~ $E_{\text{SCE}} = f(q^M)$ y $\bar{q}_1 = f(q^M)$ para una concentración de volumen $C^S = 0,5 \text{ M}$.

Con la ecuación

$$\phi_2 = 2/f \operatorname{sh}^{-1} \left[(q + \bar{q}_1) / 2A \right]$$

se calcularon los valores de ϕ_2 a intervalos de 50 mV. Con estos datos se construyó el gráfico 1 que representa

$$\phi_2 = f(E_{\text{SCE}})$$

Los potenciales correspondientes a cada experiencia se pasaron a la escala del electrodo de calomel saturado y se aplicó la ecuación (1), leyendo el valor de ϕ_2 correspondiente a cada valor de η en el gráfico 1.

Las Tablas I' a V' dan los pares de valores y_t, η , obtenidos.

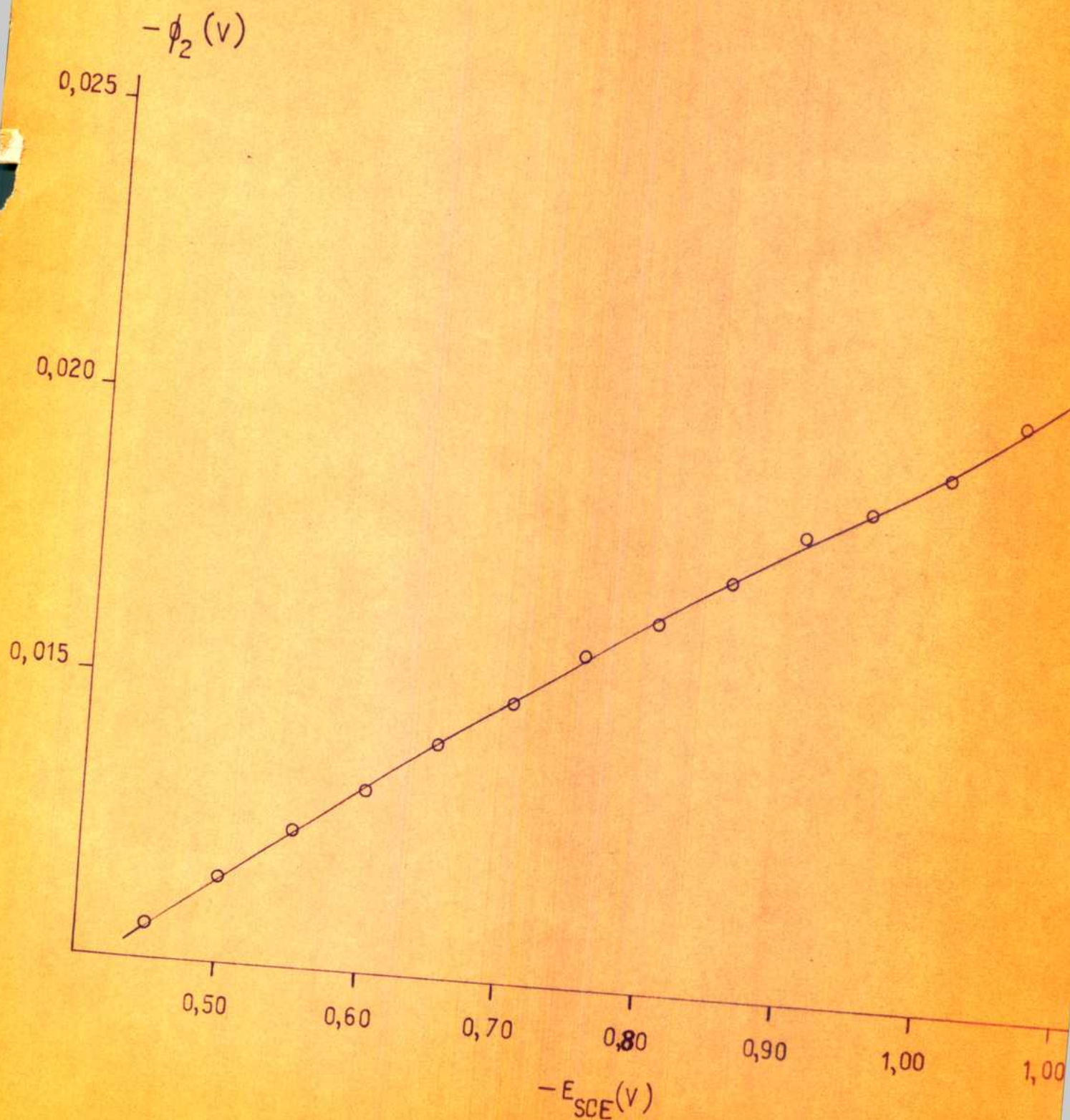


FIG. 1

Ajuste de Polinomios ^{*}

El coeficiente de transferencia a 25°C se determinó mediante el análisis de Koutecky de los datos polarográficos⁽³⁾. De las curvas características obtenidas se eligieron aquellas en las cuales la determinación de la corriente límite anódica antes de iniciar la serie de medidas y después de haberlas realizado daba resultados idénticos dentro de una tolerancia de 0,05 μ A. Esto indicaba que durante el proceso de medición, que duraba aproximadamente dos horas, no se había producido oxidación por filtración de aire.

Las tablas I a V resumen los datos experimentales y el cálculo de la función ϕ definida en el capítulo IV.

La función

$$y = \log (\bar{k} \cdot \text{const.})$$

donde

$$\text{const.} = \left(\frac{24}{7 D_{\text{Cr}^{+++}}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

se calculó mediante la ecuación

$$\phi = \log \left(\frac{3 \tau}{7 D_{\text{Cr}^{+++}}} \right)^{\frac{1}{2}} \bar{k}$$

^{*} Los programas de computación fueron escritos con la colaboración del Lic. E. Gonzalez y la Dra. A. Batana de Gonzalez.

y los tiempos de goteo, medidos. En las Tablas I' a V' se compilan los valores corregidos por efecto de la doble capa.

En la Tabla VI se resumen los resultados del ajuste por cuadrados mínimos de las ecuaciones

$$y = b_0 + b_1 \eta \quad (3)$$

$$y = b_0 + b_1 \eta + b_2 \eta^2 \quad (4)$$

a los datos experimentales⁽⁴⁾. En la misma Tabla figuran a continuación los errores cuadráticos medios de cada coeficiente⁽⁴⁾.

En la Tabla VII se compilan los resultados del ajuste de las ecuaciones

$$y = b_0 + b_1 (nf \eta + \ln r) \quad (5)$$

$$y = b_0 + b_1 (nf \eta + \ln r) + b_2 (nf \eta + \ln r)^2 \quad (6)$$

a los datos experimentales.

En la Tabla VIII se han reunido los resultados del ajuste a los datos experimentales de las ecuaciones

$$y_t = b_0 + b_1 \eta \quad (7)$$

$$y_t = b_0 + b_1 \eta + b_2 \eta^2 \quad (8)$$

donde y_t está definido por la ecuación (1).

La Tabla IX contiene los valores promedio de los coeficientes obtenidos en los ajustes mencionados arriba. Como peso para promediar se usó en todos los casos el valor $p_i = n_i / \sigma_i^2 \cdot 10^{-4}$, donde n_i es el número de puntos experimentales y σ_i^2 la desviación cuadrática media de cada serie de medidas.

De este modo, se ha dado en el promedio el mayor peso a los datos obtenidos de las curvas voltamétricas trazadas por el mayor número de puntos experimentales y con menor dispersión.

La velocidad específica patrón promedio \bar{k}_s .

Este parámetro se calculó promediando los valores obtenidos en cinco determinaciones a 25°C. Resultó

$$\log \bar{k}_s = -(5,15 \pm 0,05).$$

Este valor es compatible, aunque no coincidente, con el único valor tabulado en la bibliografía⁽⁵⁾ para este sistema : $\log \bar{k}_s = -5,0$.

La Entalpía de activación patrón, ΔH_s^\ddagger ,

fué calculada a partir del coeficiente térmico de la velocidad específica patrón k_s según la ecuación

$$d \ln k_s / d 1/T = - \Delta H_s^\ddagger / R \quad \text{///}, \text{ ver (6)}$$

Se midieron los valores de k_g a 25°C, 35°C y 45°C, a partir de los datos voltamétricos ya mencionados y de los polarogramas del sistema $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$ a 35°C y 45°C. Sobre los polarogramas se hizo el análisis de Koutecky como se explicó en la sección anterior. Los datos obtenidos están resumidos en la Tabla X. El valor calculado es :

$$\Delta H_g^\ddagger = 11 \text{ kcal/mol.}$$

Los coeficientes de difusión del ión $\text{Cr}^{\text{+++}}$,

a cada temperatura fueron calculados con la ecuación de Ilkovic.

La relación $D_{\text{Cr}^{\text{++}}}/D_{\text{Cr}^{\text{+++}}}$ fué obtenida midiendo la variación de las corrientes límites anódica y catódica del par $\text{Cr}^{\text{+++}}/\text{Cr}^{\text{++}}$ cuando se producía la reacción $\text{Cr}^{\text{++}} \xrightarrow{-e} \text{Cr}^{\text{+++}}$ cuantitativamente en una solución que contenía ambas especies.

La ecuación usada fué

$$i_{\text{lím}}^{\text{Cr}^{\text{+++}}} / i_{\text{lím}}^{\text{Cr}^{\text{++}}} = \left(\frac{D_{\text{Cr}^{\text{+++}}}}{D_{\text{Cr}^{\text{++}}}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{t_1}{t_2} \right)^{1/6}$$

donde t_1 y t_2 son los tiempos de goteo correspondientes a la corriente límite catódica y anódica respectivamente. Los resultados de estas mediciones están resumidos en la Tabla XI.

Las concentraciones

de las soluciones usadas en estas experiencias se determinaron como esquematiza la Tabla XII.

TABLA I

$A = 1$
 $I = 49$
 $i_{l}^{cat} = + 1,90 \mu A ;$
 $i_{l}^{an} = -10,05 \mu A ;$
 $E_{eq}^{Hg} = -0,249 V$
 $E_{H corr}^{Hg}$

Temperatura : 25°C ;
 $r = 1,90/10,05 = 0,189$
 $E_{SCE}^{Hg} = -0,743 V$

$b = \log (1 + r \exp nf \eta) + \log \left(\frac{r}{8} \right)$
 $\frac{1}{2} \ln |r| = - 1,766 ;$
 $nf = 38,92 \text{ volt}^{-1}$

No	$i_c (\mu A)$	$\eta (V)$	i_c^2	i_c / i_c^2	$\log (X/2)$	b	y	$nf\eta + \ln r$	$E_{SCE}^{Hg} (V)$
1	-3,47	+ 0,300	- 10,05	0,196	-0,875	3,503	- 4,378	+ 7,96	-0,493
2	-3,15	+ 0,290	- 10,05	0,174	-0,935	2,334	- 4,269	+ 7,57	-0,503
3	-2,82	+ 0,280	- 10,05	0,154	-1,000	3,164	- 4,164	+ 7,18	-0,513
4	-2,49	+ 0,270	- 10,03	0,137	-1,060	2,995	- 4,055	+ 6,79	-0,523
5	-2,22	+ 0,260	- 10,03	0,121	-1,122	2,826	- 3,948	+ 6,40	-0,533
6	-1,97	+ 0,250	- 10,03	0,107	-1,178	2,657	- 3,835	+ 6,01	-0,543
7	-1,75	+ 0,240	- 10,03	0,094	-1,237	2,492	- 3,729	+ 5,63	-0,553
8	-1,55	+ 0,230	- 9,99	0,083	-1,295	2,323	- 3,618	+ 5,24	-0,563
9	-1,37	+ 0,220	- 9,98	0,072	-1,360	2,155	- 3,515	+ 4,85	-0,573
10	-1,21	+ 0,210	- 9,94	0,062	-1,431	1,987	- 3,413	+ 4,46	-0,583
11	-1,07	+ 0,200							
12	-0,94	+ 0,190							
13	-0,83	+ 0,180							
14	-0,72	+ 0,170							
15	-0,62	+ 0,160							

E^{Hg} (V)
SCE

No	i_c (μ A)	η (V)	i_c	i_c/i_c^∞	$\log(X/2)$	b	y	$nf\eta + \ln r$	E ^{Hg} (V) SCE
16	-0,54	+ 0,150	-	0,055	-1,490	1,820	- 3,310	+4,07	-0,593
17	-0,46	+ 0,140	-	0,047	-1,569	1,654	- 3,223	+3,68	-0,603
18	-0,40	+ 0,130	-	0,041	-1,635	1,489	- 3,124	+3,29	-0,613
19	-0,34	+ 0,120	-	0,036	-1,695	1,326	- 3,021	+2,90	-0,623
20	-0,28	+ 0,110	-	0,030	-1,785	1,166	- 2,951	+2,51	-0,633
21	-0,24	+ 0,100	-	0,027	-1,835	1,010	- 2,845	+2,12	-0,643
22	-0,19	+ 0,090	-	0,023	-1,910	0,861	- 2,771	+1,73	-0,653
23	-0,16	+ 0,080	-	0,021	-1,950	0,719	- 2,659	+1,34	-0,663
24	-0,13	+ 0,070	-	0,019	-1,995	0,588	- 2,583	+0,95	-0,673
25	-0,10	+ 0,060	-	0,017	-2,045	0,471	- 2,516	+0,57	-0,683
26	-0,08	+ 0,050	-	0,016	-2,067	0,367	- 2,434	+0,18	-0,693
27	-0,06	+ 0,040	-	0,016	-2,067	0,279	- 2,346	-0,21	-0,703
28	-0,04	+ 0,030	-	0,015	-2,093	0,207	- 2,300	-0,60	-0,713
29	-0,03	+ 0,020	-	0,019	-1,995	0,150	- 2,145	-0,99	-0,723
30	-0,01	+ 0,010	-	0,059	-1,457	0,082	- 1,539	-1,38	
31	+0,01	- 0,010	+	0,066	-1,401	0,069	- 1,470	-2,16	-0,763
32	+0,03	- 0,020	+	0,032	-1,752	0,036	- 1,788	-2,55	-0,773
33	+0,05	- 0,030	+	0,046	-1,578	0,025	- 1,603	-2,94	-0,783
34	+0,10	- 0,040	+	0,069	-1,381	0,017	- 1,398	-3,33	-0,793
35	+0,14	- 0,050	+	0,088	-1,270	0,012	- 1,282	-3,72	-0,803
36	+0,15	- 0,060	+	0,089	-1,262	0,008	- 1,270	-4,11	-0,813
37	+0,17	- 0,070	+	0,097	-1,222	0,006	- 1,228	-4,49	-0,823
38	+0,20	-0,080	+	0,111	-1,160	0,004	- 1,164	-4,88	-0,833
39	+0,23	- 0,090	+	0,126	-1,101	0,003	- 1,104	-5,27	-0,843
40	+0,26	- 0,100	+	0,141	-1,045	0,002	- 1,047	-5,66	-0,853
41	+0,30	- 0,110	+	0,160	-0,985	0,001	- 0,986	-6,05	-0,863
42	+0,36	- 0,120	+	0,191	-0,885	0,001	- 0,886	-6,45	-0,873
43	+0,42	- 0,130	+	0,222	-0,810	0,000	- 0,810	-6,83	-0,883
44	+0,47	- 0,140	+	0,249	-0,755		- 0,755	-7,22	-0,893
45	+0,53	- 0,150	+	0,280	-0,690		- 0,690	-7,61	-0,893
46	+0,59	- 0,160	+	0,311	-0,630		- 0,630	-8,00	-0,903

No	i_c (μ A)	η (V)	i_c^∞	i_c/i_c^∞	$\log(X/2)$	b	y	$nf\eta + \ln r$	E_{Hg}^{SCE} (V)
47	+0,66	- 0,170	0,347	0,347	-0,562	- 0,562	- 0,562	-8,39	-0,913
48	+0,74	- 0,180	0,389	0,389	-0,495	- 0,495	- 0,495	-8,78	-0,923
49	+0,82	- 0,190	0,432	0,432	-0,420	- 0,420	- 0,420	-9,17	-0,933
50	+0,90	- 0,200	0,474	0,474	-0,351	- 0,351	- 0,351	-9,55	-0,943
51	+0,99	- 0,210	0,521	0,521	-0,275	- 0,275	- 0,275	-9,94	-0,953
52	+1,07	- 0,220	0,563	0,563	-0,210	- 0,210	- 0,210	-10,33	-0,963
53	+1,17	- 0,230	0,616	0,616	-0,120	- 0,120	- 0,120	-10,72	-0,973
54	+1,26	- 0,240	0,663	0,663	-0,045	- 0,045	- 0,045	-11,11	-0,983
55	+1,35	- 0,250	0,711	0,711	+0,035	+ 0,035	+ 0,035	-11,50	-0,993
56	+1,46	- 0,260	0,768	0,768	+0,155	+ 0,155	+ 0,155	-11,89	-1,003
57	+1,57	- 0,270	0,826	0,826	+0,295	+ 0,295	+ 0,295	-12,36	
58	+1,68	- 0,280	0,884	0,884	+0,495	+ 0,495	+ 0,495	-12,67	
59	+1,77	- 0,290	0,932	0,932	+0,735	+ 0,735	+ 0,735	-13,06	
60	+1,85	-0,300	0,974	0,974				-13,45	

TABLA II

$A = 2$
 $I = 50$;
 Temperatura : 25°C
 $r = 0,550$;
 $\log(1 + r \exp nf \gamma) + \log\left(\frac{\tau}{8}\right)$
 $\frac{1}{2} \ln r = -0,598$;
 $\ln r = -0,598$;
 $\frac{1}{2} \ln r = -0,598$;
 $i_{cat} = + 4,60 \text{ mA}$;
 $i_{ah} = - 8,35 \text{ mA}$;
 $E_{eq}^{Hg} = - 0,219 \text{ V}$;
 $E_{H \text{ corr.}}^{Hg} = \eta - 0,713$;
 $E_{SCE}^{Hg} = \eta - 0,713$;
 $nf = 38,92 \text{ volt}^{-1}$;

Nº	$i_c (\mu A)$	$\eta (V)$	i_c^∞	i_c / i_c^∞	$\log(x/2)$	b	y	$nf \eta_e \ln r$	E_{SCE}^{Hg}
1	-3,20	+0,300	-8,354	0,228	-0,800	3,967	-4,767	+9,13	-0,463
2	-2,94	+0,290	-8,358	0,202	-0,855	3,797	-4,652	+8,74	-0,473
3	-2,68	+0,280	-8,358	0,179	-0,918	3,628	-4,546	+8,35	-0,483
4	-2,40	+0,270	-8,358	0,158	-0,980	3,459	-4,439	+7,96	-0,493
5	-2,15	+0,260	-8,358	0,140	-1,050	3,289	-4,339	+7,57	-0,503
6	-1,91	+0,250	-8,354	0,123	-1,113	3,120	-4,233	+7,18	-0,513
7	-1,69	+0,240	-8,349	0,108	-1,181	2,955	-4,136	+6,80	-0,523
8	-1,50	+0,230	-8,344	0,095	-1,232	2,785	-4,017	+6,41	-0,533
9	-1,32	+0,220	-8,335	0,084	-1,290	2,617	-3,907	+6,02	-0,543
10	-1,17	+0,210	-8,317	0,075	-1,341	2,448	-3,789	+5,63	-0,553
11	-1,03	+0,200	-8,294	0,065	-1,410	2,279	-3,689	+5,24	-0,563
12	-0,90	+0,190							
13	-0,79	+0,180							
14	-0,70	+0,170							
15	-0,62	+0,160							
16	-0,54	+0,150							

N°	$i_c(\mu A)$	$\eta(V)$	i_c^∞	i_c/i_c^∞	$\log(X/2)$	b	y	$nf\eta + \ln r$	E_{H_2} SCE
17	-0,47	+0,140	-8,262	0,057	-1,475	2,111	-3,586	+4,85	-0,573
18	-0,41	+0,130	-8,225	0,050	-1,540	1,944	-3,484	+4,46	-0,583
19	-0,35	+0,120	-8,142	0,042	-1,621	1,776	-3,397	+4,07	-0,593
20	-0,30	+0,110	-8,045	0,037	-1,681	1,610	-3,291	+3,68	-0,603
21	-0,25	+0,100	-7,894	0,032	-1,752	1,446	-3,198	+3,29	-0,613
22	-0,21	+0,090	-7,687	0,027	-1,832	1,284	-3,116	+2,90	-0,623
23	-0,17	+0,080	-7,392	0,023	-1,905	1,125	-3,030	+2,51	-0,633
24	-0,14	+0,070	-6,983	0,020	-1,970	0,970	-2,940	+2,12	-0,643
25	-0,11	+0,060	-6,431	0,017	-2,040	0,827	-2,867	+1,74	-0,653
26	-0,09	+0,050	-5,695	0,016	-2,070	0,688	-2,758	+1,35	-0,663
27	-0,06	+0,040	-4,770	0,013	-2,155	0,559	-2,714	+0,96	-0,673
28	-0,04	+0,030	-3,689	0,011	-2,220	0,443	-2,663	+0,57	-0,683
29	-0,02	+0,020	-2,470	0,008	-2,330	0,342	-2,672	+0,18	
30	-0,01		-0,299	0,003		0,206			
31	+0,01		+0,290	0,004		0,176		-0,99	
32	+0,02	-0,020	+1,987	0,010	-2,255	0,098	-2,353	-1,38	-0,743
33	+0,04	-0,030	+2,397	0,017	-2,040	0,069	-2,109	-1,77	
34	+0,05	-0,040	+3,257	0,015	-2,095	0,048	-2,143	-2,16	
35	+0,10	-0,050	+3,657	0,027	-1,835	0,033	-1,868	-2,55	-0,763
36	+0,12	-0,060	+3,947	0,030	-1,785	0,022	-1,807	-2,94	-0,773
37	+0,16	-0,070	+4,145	0,039	-1,655	0,015	-1,670	-3,32	-0,783
38	+0,20	-0,080	+4,287	0,047	-1,567	0,011	-1,578	-3,71	-0,793
39	+0,24	-0,090	+4,388	0,055	-1,490	0,007	-1,497	-4,10	-0,803
40	+0,28	-0,100	+4,457	0,063	-1,425	0,005	-1,430	-4,49	-0,813
41	+0,34	-0,110	+4,499	0,076	-1,335	0,004	-1,339	-4,88	-0,823
42	+0,39	-0,120	+4,536	0,086	-1,280	0,002	-1,282	-5,27	-0,833
43	+0,45	-0,130	+4,559	0,099	-1,212	0,001	-1,213	-5,66	-0,843
44	+0,55	-0,140	+4,572	0,120	-1,125	0,001	-1,126	-6,05	-0,853
45	+0,64	-0,150	+4,577	0,138	-1,055	0,001	-1,056	-6,44	-0,863

No	$i_r(\mu A)$	$\eta(V)$	i_{∞}	$i_r/i_{\infty} \log(X/2)$	b	y	$nf\eta + \ln r$	E_{SCE}^{Hg}
46	+0,75	-0,160	+4,586	0,163	-0,967	-0,967	-6,83	-0,873
47	+0,87	-0,170	+4,591	0,190	-0,875	-0,875	-7,22	-0,883
48	+1,00	-0,180	+4,591	0,205	-0,850	-0,850	-7,61	-0,893
49	+1,16	-0,190	+4,595	0,252	-0,745	-0,745	-8,00	-0,903
50	+1,33	-0,200	+4,600	0,289	-0,671	-0,671	-8,38	-0,913
51	+1,52	-0,210	+4,600	0,330	-0,595	-0,595	-8,77	-0,923
52	+1,72	-0,220	+4,600	0,372	-0,518	-0,518	-9,16	-0,933
53	+1,94	-0,230	+4,600	0,422	-0,435	-0,435	-9,55	-0,943
54	+2,16	-0,240	+4,600	0,470	-0,355	-0,355	-9,94	-0,953
55	+2,38	-0,250	+4,600	0,517	-0,282	-0,282	-10,33	-0,963
56	+2,59	-0,260	+4,600	0,563	-0,205	-0,205	-10,72	-0,973
57	+2,77	-0,270	+4,600	0,602	-0,142	-0,142	-11,19	-0,983
58	+2,93	-0,280	+4,600	0,637	-0,090	-0,090	-11,50	-0,993
59	+3,09	-0,290	+4,600	0,671	-0,027	-0,027	-11,89	-1,003
60	+3,23	-0,300	+4,600	0,702	+0,025	+0,025	-12,28	-1,013

TABLA III

$A = 3$;
 $I = 47$;
 Temperatura : 25°C
 $r = 0,374$;
 $i_1^{cat} = + 4,00 \mu A$;
 $i_1^{an} = - 10,70 \mu A$;
 $\ln|r| = - 0,984$;
 $E_{eq}^{Hg} = - 0,229 V$;
 $E_{SCE}^{Hg} = - 0,723 V$;
 $nf = 38,92 \text{ volt}^{-1}$;

$$b = \log(1 + r \exp nf \eta) + \log\left(\frac{\tau}{8}\right)$$

Nº	$i_c(\mu A)$	$\eta(V)$	i_c^∞	i_c/i_c^∞	$\log(X/2)$	b	y	$nf\eta + \ln r$	E_{SCE}^{Hg}
1	-4,58	+0,300	-10,68	0,250	-0,750	3,799	-4,549	+8,75	-0,473
2	-4,15	+0,290	-10,68	0,221	-0,810	3,630	-4,440	+8,36	-0,483
3	-3,73	+0,280	-10,68	0,193	-0,885	3,461	-4,346	+7,97	-0,493
4	-3,35	+0,270	-10,68	0,172	-0,940	3,293	-4,233	+7,58	-0,503
5	-3,01	+0,260	-10,68	0,149	-1,015	3,122	-4,137	+7,19	-0,513
6	-2,68	+0,250	-10,68	0,129	-1,090	2,953	-4,043	+6,80	-0,523
7	-2,37	+0,240	-10,68	0,114	-1,149	2,787	-3,936	+6,42	-0,533
8	-2,08	+0,230	-10,64	0,102	-1,200	2,619	-3,819	+6,03	-0,543
9	-1,84	+0,220	-10,64	0,089	-1,262	2,450	-3,712	+5,64	-0,553
10	-1,59	+0,210	-10,60	0,078	-1,325	2,281	-3,606	+5,25	-0,563
11	-1,38	+0,200							
12	-1,22	+0,190							
13	-1,08	+0,180							
14	-0,95	+0,170							
15	-0,83	+0,160							

No	$i_c(\mu A)$	$\eta(V)$	i_c^∞	i_c/i_c^∞	$\log(X/2)$	b	y	$n\eta + \ln r$	E_{HG} SCF
16	+0,72	+0,150	-10,60	0,067	-1,395	2,113	-3,508	+4,86	-0,573
17	-0,63	+0,140	-10,52	0,060	-1,448	1,945	-3,393	+4,47	-0,583
18	-0,54	+0,130	-10,44	0,052	-1,520	1,778	-3,298	+4,08	-0,593
19	-0,46	+0,120	-10,32	0,045	-1,587	1,612	-3,199	+3,69	-0,603
20	-0,39	+0,110	-10,16	0,038	-1,667	1,448	-3,115	+3,30	-0,613
21	-0,33	+0,100	-9,92	0,037	-1,680	1,285	-2,965	+2,91	-0,623
22	-0,27	+0,090	-9,60	0,028	-1,815	1,127	-2,942	+2,52	-0,633
23	-0,22	+0,080	-9,12	0,024	-1,885	0,972	-2,857	+2,13	-0,643
24	-0,17	+0,070	-8,48	0,020	-1,970	0,825	-2,795	+1,74	-0,653
25	-0,13	+0,060	-7,68	0,017	-2,040	0,689	-2,729	+1,36	-0,663
26	-0,09	+0,050	-6,64	0,013	-2,155	0,560	-2,715	+0,97	-0,673
27	-0,07	+0,040	-5,40	0,013	-2,155	0,444	-2,599	+0,58	-0,683
28	-0,04	+0,030	-4,04	0,010	-2,255	0,343	-2,598	+0,19	-0,693
29	-0,03	+0,020	-2,60	0,012	-2,185	0,259	-2,444	-0,20	-0,703
30	-0,01	+0,010	-0,30	0,033	-1,737	0,150	-1,887	-0,59	
31	+0,01	-0,010	+0,28	0,035	-1,710	0,132	-1,842	-1,37	
32	+0,02	-0,020	+1,85	0,011	-2,217	0,069	-2,286	-1,76	
33	+0,04	-0,030	+1,18	0,018	-2,015	0,048	-2,063	-2,15	-0,753
34	+0,06	-0,040	+2,93	0,021	-1,950	0,033	-1,983	-2,54	-0,763
35	+0,08	-0,050	+3,26	0,025	-1,865	0,022	-1,887	-2,93	-0,773
36	+0,12	-0,060	+3,49	0,034	-1,725	0,015	-1,740	-3,32	-0,783
37	+0,15	-0,070	+3,64	0,041	-1,635	0,011	-1,646	-3,70	-0,793
38	+0,20	-0,080	+3,76	0,053	-1,510	0,007	-1,517	-4,09	-0,803
39	+0,25	-0,090	+3,84	0,065	-1,410	0,005	-1,415	-4,48	-0,813
40	+0,30	-0,100	+3,89	0,077	-1,330	0,004	-1,334	-4,87	-0,823
41	+0,35	-0,110	+3,92	0,089	-1,263	0,002	-1,265	-5,26	-0,833
42	+0,42	-0,120	+3,95	0,105	-1,185	0,002	-1,187	-5,65	-0,843
43	+0,49	-0,130	+3,97	0,123	-1,115	0,001	-1,116	-6,04	-0,853
44	+0,56	-0,140	+3,98	0,141	-1,045	0,001	-1,046	-6,43	-0,863

No	$i_c(\mu A)$	$\gamma(V)$	i_c^∞	$i_c/i_c^\infty \log(x/2)$	b	y	$nfy + \ln r$	E_{SCE}^{Hg}
45	+0,64	-0,150	+3,98	0,161	0,000	-0,983	- 6,82	-0,873
46	+0,72	-0,160	+3,99	0,180		-0,890	- 7,21	-0,883
47	+0,82	-0,170	+3,99	0,206		-0,845	- 7,60	-0,893
48	+0,91	-0,180	+4,00	0,228		-0,795	- 7,99	-0,903
49	+1,02	-0,190	+4,00	0,255		-0,735	- 8,38	-0,913
50	+1,15	-0,200	+4,00	0,288		-0,672	- 8,76	-0,923
51	+1,32	-0,210	+4,00	0,330		-0,595	- 9,15	-0,933
52	+1,50	-0,220	+4,00	0,375		-0,512	- 9,54	-0,943
53	+1,71	-0,230	+4,00	0,428		-0,425	- 9,93	-0,953
54	+1,93	-0,240	+4,00	0,481		-0,340	-10,32	-0,963
55	+2,20	-0,250	+4,00	0,550		-0,230	-10,71	-0,973
56	+2,45	-0,260						
57	+2,70	-0,270						
58	+3,00	-0,280						
59	+3,28	-0,290						
60	+3,51	-0,300						

TABLA IV.

$A = 4$;
 $I = 53 =$
 Temperatura : 25°C ;
 $r = 0,165$;
 $b = \log (1 + r \exp nf \gamma) + \log \left(\frac{r}{8} \right)$

$i_{l}^{\text{cat.}} = +1,88 \mu\text{A}$;
 $i_{l}^{\text{an}} = -11,40 \mu\text{A}$;
 $\ln|r| = -1,80181$;

$E_{\text{eq H corr}}^{\text{Hg}} = -0,250 \text{ V}$;
 $E_{\text{SCE}}^{\text{Hg}} = \eta - 0,744$;
 $nf = 38,92 \text{ volt}^{-1}$;

Nº	$i_c (\mu\text{A})$	$\eta (\text{V})$	i_c^{∞}	i_c / i_c^{∞}	$\log(x/2)$	b	y	$nf\gamma + \ln r$	$E_{\text{SCE}}^{\text{Hg}}$
1	-4,86	+0,300	-11,39	0,265	-0,715	3,444	-4,159	+7,93	-0,494
2	-4,49	+0,290	-11,38	0,236	-0,780	3,275	-4,055	+7,54	-0,504
3	-4,10	+0,280	-11,38	0,208	-0,840	3,106	-3,946	+7,15	-0,514
4	-3,72	+0,270	-11,38	0,183	-0,905	2,936	-3,841	+6,76	-0,524
5	-3,33	+0,260	-11,37	0,160	-0,980	2,767	-3,747	+6,37	-0,534
6	-3,02	+0,250	-11,36	0,139	-1,052	2,598	-3,650	+5,98	-0,544
7	-2,69	+0,240	-11,35	0,123	-1,152	2,433	-3,585	+5,60	-0,554
8	-2,37	+0,230	-11,32	0,109	-1,167	2,264	-3,431	+5,21	-0,564
9	-2,08	+0,220	-11,29	0,094	-1,237	2,096	-3,333	+4,82	-0,574
10	-1,82	+0,210	-11,23	0,082	-1,300	1,929	-3,229	+4,43	-0,584
11	-1,58	+0,200							
12	-1,40	+0,190							
13	-1,23	+0,180							
14	-1,06	+0,170							
15	-0,92	+0,160							

No	$i_z(\mu A)$	$\eta(V)$	i_z^{∞}	i_z/i_z^{∞}	$\log(X/2)$	b	y	$nf\eta + \ln r$	E^{Hg} SCE
16	-0,77	+0,150	-11,16	0,069	-1,380	1,762	-3,142	+4,04	-0,594
17	-0,66	+0,140	-11,06	0,060	-1,450	1,596	-3,046	+3,65	-0,604
18	-0,57	+0,130	-10,90	0,052	-1,520	1,432	-2,952	+3,26	-0,614
19	-0,48	+0,120	-10,68	0,045	-1,575	1,270	-2,845	+2,87	-0,624
20	-0,41	+0,110	-10,37	0,040	-1,645	1,111	-2,756	+2,48	-0,634
21	-0,33	+0,100	-10,10	0,033	-1,735	0,950	-2,685	+2,09	-0,644
22	-0,27	+0,090	- 9,34	0,029	-1,800	0,811	-2,611	+1,70	-0,654
23	-0,23	+0,080	- 8,57	0,027	-1,832	0,672	-2,504	+1,31	-0,664
24	-0,18	+0,070	- 7,61	0,024	-1,887	0,545	-2,432	+0,92	-0,674
25	-0,15	+0,060	- 6,50	0,023	-1,905	0,434	-2,339	+0,54	-0,684
26	-0,11	+0,050	- 5,08	0,022	-1,930	0,348	-2,278	+0,15	-0,694
27	-0,08	+0,040	- 3,96	0,020	-1,970	0,252	-2,222	-0,24	-0,704
28	-0,05	+0,030	- 2,72	0,018	-2,015	0,185	-2,200	-0,63	-0,714
29	-0,03	+0,020	- 1,63	0,018	-2,015	0,134	-2,149	-1,02	-0,724
30	-0,02	+0,010	- 0,24	0,008	-2,330	0,073	-2,403	-1,41	-0,734
31	+0,02	-0,010	+ 0,16	0,013	-2,155	0,060	-2,215	-2,19	-0,764
32	+0,04	-0,020	+ 0,95	0,042	-1,620	0,032	-1,652	-2,58	-0,774
33	+0,06	-0,030	+ 1,09	0,055	-1,490	0,023	-1,513	-2,97	-0,784
34	+0,08	-0,040	+ 1,43	0,056	-1,482	0,015	-1,497	-3,36	-0,794
35	+0,10	-0,050	+ 1,58	0,063	-1,425	0,010	-1,435	-3,75	-0,804
36	+0,13	-0,060	+ 1,67	0,078	-1,322	0,007	-1,327	-4,29	-0,814
37	+0,16	-0,070	+ 1,74	0,092	-1,247	0,005	-1,252	-4,52	-0,824
38	+0,19	-0,080	+ 1,78	0,107	-1,175	0,003	-1,178	-4,91	-0,834
39	+0,23	-0,090	+ 1,81	0,127	-1,135	0,002	-1,137	-5,30	-0,844
40	+0,27	-0,100	+ 1,84	0,147	-1,025	0,001	-1,026	-5,69	-0,844

No	$i_c(\mu A)$	$\gamma(V)$	i_c^∞	i_c/i_c^∞	$\log(X/2)$	b	y	$nf\gamma + \ln r$	E^{Hg} SCE
41	+0,32	-0,110	+1,85	0,173	-0,940	0,001	-0,941	- 6,08	-0,854
42	+0,38	-0,120	+1,86	0,204	-0,855	0,001	-0,856	- 6,47	-0,864
43	+0,45	-0,130	+1,87	0,241	-0,770	0,000	-0,770	- 6,93	-0,874
44	+0,53	-0,140	+1,87	0,283	-0,685	0,000	-0,685	- 7,25	-0,884
45	+0,61	-0,150	+1,87	0,326	-0,600	0,000	-0,600	- 7,64	-0,894
46	+0,68	-0,160	+1,88	0,362	-0,535	0,000	-0,535	- 8,03	-0,904
47	+0,76	-0,170	+1,88	0,404	-0,465	0,000	-0,465	- 8,42	-0,914
48	+0,85	-0,180	+1,88	0,452	-0,375	0,000	-0,375	- 8,81	-0,924
49	+0,95	-0,190	+1,88	0,505	-0,300	0,000	-0,300	- 9,20	-0,934
50	+1,05	-0,200	+1,88	0,559	-0,215	0,000	-0,215	- 9,58	-0,944
51	+1,14	-0,210	+1,88	0,606	-0,135	0,000	-0,135	- 9,97	-0,954
52	+1,22	-0,220	+1,88	0,649	-0,067	0,000	-0,067	-10,36	-0,964
53	+1,31	-0,230	+1,88	0,697	+0,015	0,000	+0,015	-10,75	-0,974
54	+1,39	-0,240	+1,88	0,739	+0,100	0,000	+0,100	-11,14	-0,984
55	+1,47	-0,250	+1,88	0,782	+0,190	0,000	+0,190	-11,53	-0,994
56	+1,53	-0,260	+1,88	0,814	+0,265	0,000	+0,265	-11,92	-1,004
57	+1,59	-0,270	+1,88	0,846	+0,355	0,000	+0,355	-12,39	-1,014
58	+1,62	-0,280	+1,88	0,862	+0,405	0,000	+0,405	-12,70	-1,024
59	+1,67	-0,290	+1,88	0,888	+0,505	0,000	+0,505	-13,09	-1,034
60	+1,71	-0,300	+1,88	0,910	+0,605	0,000	+0,605	-13,48	-1,044

TABLA V.

$A = 5$; $i_{cat} = + 2,16 \text{ uA}$; $E_{eq}^{Hg} = -0,192 \text{ V}$
 $I = 21$; $i_{an} = - 1,36 \text{ uA}$; $E_{SCE}^{Hg} = \gamma - 0,686$;
 Temperatura : 25°C $\ln|r| = 0,46373$; $nf = 38,92 \text{ volt}^{-1}$;
 $b = \log(1 + r \exp nf \gamma) + \log\left(\frac{c}{g}\right)^{\frac{1}{2}}$

Nº	$i_c (\mu A)$	$\eta (V)$	i_c^∞	i_c / i_c^∞	$\log(X/2)$	b	y	$nf\gamma + \ln r$	E_{SCE}^{Hg}
1	-0,84	+0,300	-1,36	0,382	-0,500	4,428	-4,928	10,194	-0,436
2	-0,73	+0,290	-1,36	0,338	-0,580	4,258	-4,838	9,804	-0,446
3	-0,67	+0,280	-1,36	0,301	-0,650	4,089	-4,739	9,414	-0,456
4	-0,63	+0,270	-1,36	0,257	-0,735	3,920	-4,655	9,024	-0,466
5	-0,58	+0,260	-1,36	0,221	-0,810	3,750	-4,560	8,634	-0,476
6	-0,52	+0,250	-1,36	0,184	-0,910	3,581	-4,491	8,244	-0,486
7	-0,46	+0,240	-1,36	0,162	-0,975	3,415	-4,390	7,864	-0,496
8	-0,41	+0,230	-1,36	0,132	-1,082	3,246	-4,328	7,474	-0,506
9	-0,35	+0,220	-1,36	0,103	-1,195	3,077	-4,272	7,084	-0,516
10	-0,30	+0,210	-1,36	0,074	-1,347	2,908	-4,255	6,694	-0,516
11	-0,25	+0,200	-1,36	0,059	-1,455	2,739	-4,194	6,304	-0,516
12	-0,22	+0,190	-1,36						
13	-0,18	+0,180	-1,36						
14	-0,14	+0,170	-1,36						
15	-0,10	+0,160	-1,35						
16	-0,08	+0,150	-1,35						

No	$i_{\tau}(\mu A)$	$\eta(V)$	i_{τ}^{∞}	$i_{\tau}/i_{\tau}^{\infty}$	$\log(x/2)$	b	y	$nf\gamma + \ln r$	E_{SCE}^{Hg}
17	-0,05	+0,140	-1,35	0,037	-1,680	2,570	-4,250	5,914	-0,906
18	-0,03	+0,130	-1,35	0,022	-1,930	2,401	-4,331	5,524	-0,916
19	-0,02	+0,120	-1,34	0,015	-2,090	2,232	-4,322	5,134	-0,926
20	+0,04	-0,140	+2,14	0,019	-1,990	0,003	-1,993	-4,986	-0,936
21	+0,08	-0,150	+2,14	0,037	-1,680	0,002	-1,682	-5,376	-0,946
22	+0,13	-0,160	+2,15	0,060	-1,450	0,001	-1,451	-5,766	-0,956
23	+0,20	-0,170	+2,15	0,093	-1,242	0,001	-1,243	-6,156	-0,956
24	+0,27	-0,180	+2,16	0,125	-1,105	0,000	-1,105	-6,546	-0,976
25	+0,37	-0,190	+2,16	0,171	-0,950	0,000	-0,950	-6,936	-0,976
26	+0,46	-0,200	+2,16	0,213	-0,835	0,000	-0,835	-7,316	-0,976
27	+0,57	-0,210	+2,16	0,264	-0,710	0,000	-0,710	-7,706	-0,976
28	+0,67	-0,220	+2,16	0,310	-0,630	0,000	-0,630	-8,096	-0,976
29	+0,80	-0,230	+2,16	0,370	-0,520	0,000	-0,520	-8,486	-0,976
30	+0,91	-0,240	+2,16	0,421	-0,440	0,000	-0,440	-8,876	-0,976
31	+1,02	-0,250	+2,16	0,472	-0,355	0,000	-0,355	-9,266	-0,976
32	+1,12	-0,260	+2,16	0,519	-0,275	0,000	-0,275	-9,656	-0,976
33	+1,22	-0,270	+2,16	0,565	-0,205	0,000	-0,205	-10,126	-0,976
34	+1,33	-0,280	+2,16	0,616	-0,120	0,000	-0,120	-10,436	-0,976
35	+1,43	-0,290	+2,16	0,662	-0,045	0,000	-0,045	-10,826	-0,976
36	+1,53	-0,300	+2,16	0,708	+0,037	0,000	+0,037	-11,216	-0,976

TABLA I'

A = 1 ;

I = 49

Temperatura : 25°C

Nº	y	ϕ_2 (V)	$\frac{(\alpha-3)}{2,303} f \cdot \phi_2$	$y_t = y_{\text{corr dc}}$	η (V)
1	- 4,378	- 0,011	0,463	- 4,841	+ 0,250
2	- 4,269	- 0,012	0,505	- 4,774	+ 0,240
3	- 4,164	- 0,012		- 4,669	+ 0,230
4	- 4,055	- 0,012		- 4,560	+ 0,220
5	- 3,948	- 0,012		- 4,453	+ 0,210
6	- 3,835	- 0,012		- 4,340	+ 0,200
7	- 3,729	- 0,012		- 4,234	+ 0,190
8	- 3,618	- 0,013	0,547	- 4,165	+ 0,180
9	- 3,515	- 0,013		- 4,062	+ 0,170
10	- 3,418	- 0,013		- 3,965	+ 0,160
11	- 3,310	- 0,013		- 3,857	+ 0,150
12	- 3,223	- 0,013		- 3,770	+ 0,140
13	- 3,124	- 0,013		- 3,671	+ 0,130
14	- 3,021	- 0,014	0,589	- 3,610	+ 0,120
15	- 2,951	- 0,014	0,589	- 3,540	+ 0,110
16	- 2,845	- 0,014		- 3,434	+ 0,100
17	- 2,771	- 0,014		- 3,360	+ 0,090
18	- 2,659	- 0,014		- 3,248	+ 0,080
19	- 2,583	- 0,015	0,631	- 3,214	+ 0,070
20	- 2,516	- 0,015		- 3,147	+ 0,060
21	- 2,434			- 3,065	+ 0,050
22	- 2,346			- 2,977	+ 0,040
23	- 2,300			- 2,931	+ 0,030
24	- 2,145			- 2,776	+ 0,020
25	- 1,788	- 0,016	0,673	- 2,461	- 0,020
26	- 1,603			- 2,276	- 0,030
27	- 1,398			- 2,071	- 0,040
28	- 1,282			- 1,955	- 0,050
29	- 1,270	- 0,017	0,715	- 1,985	- 0,060
30	- 1,228			- 1,943	- 0,070
31	- 1,164			- 1,879	- 0,080
32	- 1,104			- 1,819	- 0,090
33	- 1,047	- 0,018	0,757	- 1,804	- 0,100

Tabla I', cont...

No	y	ϕ_2 (V)	$\frac{(\alpha - 3)}{2,303} \cdot f\phi_2$	$y_t = y - \text{corr}_{dc}$	η (V)
34	- 0,986			- 1,743	- 0,110
35	- 0,886			- 1,643	- 0,120
36	- 0,810			- 1,567	- 0,130
37	- 0,755			- 1,512	- 0,140
38	- 0,690			- 1,447	- 0,150
39	- 0,630			- 1,387	- 0,160
40	- 0,562			- 1,319	- 0,170
41	- 0,495	- 0,019	0,800	- 1,295	- 0,180
42	- 0,420			- 1,220	- 0,190
43	- 0,351			- 1,151	- 0,200
44	- 0,275			- 1,075	- 0,210
45	- 0,210			- 1,010	- 0,220
46	- 0,120			- 0,920	- 0,230
47	- 0,045			- 0,845	- 0,240
48	+ 0,035	- 0,020	0,842	- 0,807	- 0,250
49	+ 0,155			- 0,687	- 0,260

TABLA II'

A = 2
I = 50

Corr_{dc} - 42,08 · ϕ_2

No	y	ϕ_2 (V)	Corr _{dc}	$y_t = y - \text{corr}_{dc}$	η (V)
1	- 4,767	- 0,011	0,463	- 5,230	+ 0,250
2	- 4,652			- 5,115	+ 0,240
3	- 4,546			- 5,009	+ 0,230
4	- 4,439			- 4,902	+ 0,220
5	- 4,339			- 4,802	+ 0,210
6	- 4,233	- 0,012	0,505	- 4,738	+ 0,200
7	- 4,136			- 4,641	+ 0,190
8	- 4,017			- 4,522	+ 0,180
9	- 3,907			- 4,412	+ 0,170
10	- 3,789			- 4,294	+ 0,160
11	- 3,689	- 0,013	0,547	- 4,236	+ 0,150
12	- 3,586			- 4,133	+ 0,140
13	- 3,484			- 4,031	+ 0,130
14	- 3,397			- 3,944	+ 0,120
15	- 3,291			- 3,838	+ 0,110
16	- 3,198			- 3,745	+ 0,100
17	- 3,116	- 0,014	0,589	- 3,705	+ 0,090
18	- 3,030			- 3,619	+ 0,080
19	- 2,940			- 3,529	+ 0,070
20	- 2,867			- 3,456	+ 0,060
21	- 2,758			- 3,347	+ 0,050
22	- 2,714	- 0,015	0,631	- 3,345	+ 0,040
23	- 2,663			- 3,294	+ 0,030
24	- 2,109	- 0,016	0,673	- 2,782	- 0,030
25	- 1,868			- 2,541	- 0,050
26	- 1,807			- 2,480	- 0,060
27	- 1,670			- 2,343	- 0,070

Tabla II', cont...

Nº	y	ϕ_2 (V)	Corr _{dc}	$y_t = y - \text{corr}_{dc}$	η (V)
28	- 1,578			- 2,251	- 0,080
29	- 1,497	- 0,017	0,715	- 2,212	- 0,090
30	- 1,430			- 2,145	- 0,100
31	- 1,339			- 2,054	- 0,110
32	- 1,282			- 1,997	- 0,120
33	- 1,213			- 1,928	- 0,130
34	- 1,126			- 1,841	- 0,140
35	- 1,056	- 0,018	0,757	- 1,813	- 0,150
36	- 0,967			- 1,724	- 0,160
37	- 0,875			- 1,632	- 0,170
38	- 0,850			- 1,607	- 0,180
39	- 0,745			- 1,502	- 0,190
40	- 0,671			- 1,428	- 0,200
41	- 0,595	- 0,019	0,800	- 1,395	- 0,210
42	- 0,518			- 1,318	- 0,220
43	- 0,435			- 1,235	- 0,230
44	- 0,355			- 1,155	- 0,240
45	- 0,282			- 1,082	- 0,250
46	- 0,205			- 1,005	- 0,260
47	- 0,142			- 0,942	- 0,270
48	- 0,090	- 0,020	0,842	- 0,932	- 0,280
49	- 0,027			- 0,869	- 0,290
50	+ 0,025			- 0,817	- 0,300

TABLA III'

A = 3

I = 47

Nº	y	ϕ_2 (V)	corr _{dc}	$y_t = y - \text{corr}_{dc}$	η (V)
1	- 4,549	- 0,011	0,463	- 5,012	+ 0,250
2	- 4,440			- 4,903	+ 0,240
3	- 4,346			- 4,809	+ 0,230
4	- 4,233			- 4,696	+ 0,220
5	- 4,137	- 0,012	0,505	- 4,642	+ 0,210
6	- 4,043			- 4,548	+ 0,200
7	- 3,936			- 4,441	+ 0,190
8	- 3,819			- 4,324	+ 0,180
9	- 3,712			- 4,217	+ 0,170
10	- 3,606	- 0,013	0,547	- 4,153	+ 0,160
11	- 3,508			- 4,055	+ 0,150
12	- 3,393			- 3,940	+ 0,140
13	- 3,298			- 3,845	+ 0,130
14	- 3,199			- 3,746	+ 0,120
15	- 3,115			- 3,662	+ 0,110
16	- 2,965	- 0,014	0,589	- 3,554	+ 0,100
17	- 2,942			- 3,531	+ 0,090
18	- 2,857			- 3,446	+ 0,080
19	- 2,795			- 3,384	+ 0,070
20	- 2,729			- 3,318	+ 0,060
21	- 2,715	- 0,015	0,631	- 3,346	+ 0,050
22	- 2,599			- 3,230	+ 0,040
23	- 2,598			- 3,229	+ 0,030
24	- 2,444			- 3,075	+ 0,020
25	- 2,063	- 0,016	0,673	- 2,736	- 0,030

Tabla III', cont...

 N°

26	- 1,983			- 2,656	- 0,040
27	- 1,887			- 2,560	- 0,050
28	- 1,740			- 2,413	- 0,060
29	- 1,646			- 2,319	- 0,070
30	- 1,517	- 0,017	0,715	- 2,232	- 0,080
31	- 1,415			- 2,130	- 0,090
32	- 1,334			- 2,049	- 0,100
33	- 1,265			- 1,980	- 0,110
34	- 1,187			- 1,902	- 0,120
35	- 1,116			- 1,831	- 0,130
36	- 1,046	- 0,018	0,757	- 1,803	- 0,140
37	- 0,983			- 1,740	- 0,150
38	- 0,890			- 1,647	- 0,160
39	- 0,845			- 1,602	- 0,170
40	- 0,795			- 1,552	- 0,180
41	- 0,735			- 1,492	- 0,190
42	- 0,672	- 0,019	0,800	- 1,472	- 0,200
43	- 0,595			- 1,395	- 0,210
44	- 0,512			- 1,312	- 0,220
45	- 0,425			- 1,225	- 0,230
46	- 0,340			- 1,140	- 0,240
47	- 0,230			- 1,030	- 0,250

TABLA IV'

$$A = 4$$

$$I = 53$$

$$\text{Corr}_{dc} = -42,08 \cdot \phi_2$$

Nº	y	ϕ_2 (V)	corr_{dc}	$y_t = y - \text{corr}_{dc}$	η (V)
1	- 4,159	- 0,011	0,463	- 4,622	+ 0,250
2	- 4,055	- 0,012	0,505	- 4,560	+ 0,240
3	- 3,946			- 4,451	+ 0,230
4	- 3,841			- 4,346	+ 0,220
5	- 3,747			- 4,252	+ 0,210
6	- 3,650			- 4,155	+ 0,200
7	- 3,585			- 4,090	+ 0,190
8	- 3,431	- 0,013	0,547	- 3,978	+ 0,180
9	- 3,333			- 3,880	+ 0,170
10	- 3,229			- 3,776	+ 0,160
11	- 3,142			- 3,689	+ 0,150
12	- 3,046			- 3,593	+ 0,140
13	- 2,952	- 0,014	0,589	- 3,541	+ 0,130
14	- 2,845			- 3,434	+ 0,120
15	- 2,756			- 3,345	+ 0,110
16	- 2,685			- 3,274	+ 0,100
17	- 2,611			- 3,200	+ 0,090
18	- 2,504			- 3,093	+ 0,080
19	- 2,432	- 0,015	0,631	- 3,063	+ 0,070
20	- 2,339			- 2,970	+ 0,060
21	- 2,278			- 2,909	+ 0,050
22	- 2,222			- 2,853	+ 0,040
23	- 2,149			- 2,780	+ 0,020
24	- 2,403	- 0,016	0,673	- 3,076	+ 0,010
25	- 1,652			- 2,325	+ 0,020
26	- 1,513			- 2,186	- 0,030
27	- 1,497			- 2,170	- 0,040

Nº	y	ϕ_2 (V)	corr _{dc}	$y_t = y - \text{corr}_{dc}$	η (V)
28	- 1,435	- 0,017	0,715	- 2,150	- 0,050
29	- 1,327			- 2,042	- 0,060
30	- 1,252			- 1,967	- 0,070
31	- 1,178			- 1,893	- 0,080
32	- 1,137			- 1,852	- 0,090
33	- 1,026			- 1,741	- 0,100
34	- 0,941			- 1,656	- 0,110
35	- 0,856	- 0,018	0,757	- 1,613	- 0,120
36	- 0,770			- 1,527	- 0,130
37	- 0,685			- 1,442	- 0,140
38	- 0,600			- 1,357	- 0,150
39	- 0,535			- 1,292	- 0,160
40	- 0,465			- 1,222	- 0,170
41	- 0,375	- 0,019	0,800	- 1,175	- 0,180
42	- 0,300			- 1,100	- 0,190
43	- 0,215			- 1,015	- 0,200
44	- 0,135			- 0,935	- 0,210
45	- 0,067			- 0,867	- 0,220
46	+ 0,015			- 0,785	- 0,230
47	+ 0,100			- 0,700	- 0,240
48	+ 0,190	- 0,020	0,842	- 0,652	- 0,250
49	+ 0,265			- 0,577	- 0,260
50	+ 0,355			- 0,487	- 0,270
51	+ 0,405			- 0,437	- 0,280
52	+ 0,505			- 0,337	- 0,290
53	+ 0,605			- 0,237	- 0,300

TABLA V'

$$A = 5$$

$$I = 21$$

$$\text{Corr}_{dc} = - 42,08 \cdot \phi_2$$

Temperatura : 25°C

Nº.	y	ϕ_2 (V)	Corr_{dc}	$y_t = y - \text{corr}_{dc}$	η (V)
1	- 4,928	- 0,011	0,463	- 5,391	+ 0,250
2	- 4,838			- 5,301	+ 0,240
3	- 4,739			- 5,202	+ 0,230
4	- 4,655			- 5,118	+ 0,220
5	- 4,560			- 5,023	+ 0,210
6	- 4,491			- 4,954	+ 0,200
7	- 4,390			- 4,853	+ 0,190
8	- 4,328	- 0,012	0,505	- 4,833	+ 0,180
9	- 4,272	- 0,012		- 4,777	+ 0,170
10	- 0,950	- 0,018	0,757	- 1,707	- 0,190
11	- 0,835			- 1,592	- 0,200
12	- 0,710			- 1,467	- 0,210
13	- 0,630			- 1,387	- 0,220
14	- 0,520			- 1,277	- 0,230
15	- 0,440	- 0,019	0,800	- 1,240	- 0,240
16	- 0,355			- 1,155	- 0,250
17	- 0,275			- 1,075	- 0,260
18	- 0,205			- 1,005	- 0,270
19	- 0,120			- 0,920	- 0,280
20	- 0,045			- 0,845	- 0,290
21	+ 0,037			- 0,763	- 0,300

TABLA VI. Ajuste de polinomios a los datos $y = y(\eta)$.

EXP.	n_i Nº puntos medidos	b_0	b_1	b_2	σ^2	$\sigma^2(b_0)$	$\sigma^2(b_1)$	$\sigma^2(b_2)$
RECTA	1	42	-2,0076	-8,7996	0,0115	0,0002	0,0098	
PARABOLA	1	42	-1,9005	-8,8431	-4,4852	0,0037	0,0028	0,1664
RECTA	2	55	-2,4028	-8,7302	0,0075	0,0002	0,0052	
PARABOLA	2	55	-2,3014	-8,8999	-3,5427	0,0007	0,0005	0,0262
RECTA	3	43	-2,2772	-8,4621	0,0061	0,0001	0,0056	
PARABOLA	3	43	-2,2084	-8,4633	-2,9291	0,0029	0,0027	0,1721
RECTA	4	43	-8,4941		0,0067	0,0001	0,0046	
PARABOLA	4	43	-1,8628	-8,5684	-1,5377	0,0055	0,0002	0,1919
RECTA	5	27	-2,6587	-9,1274	0,0007	0,0000	0,0007	
PARABOLA	5	27	-2,6507	-9,1335	-0,1535	0,0008	0,0005	0,1830

TABLA VII. Ajuste de curvas a los datos de $y = v(nf\eta + \ln r)$

	b_0	b_1	b_2	σ^2	$\sigma^2(b_0)$	$\sigma^2(b_1)$	$\sigma^2(b_2)$	EXP.	n_i Nº puntos
RECTA	-2,4079	-0,2261		0,0115	0,0003	0,0000	0,0000	1	42
PARABOLA	-2,3121	-0,2377	-0,0030	0,0032	0,0001	0,0000	0,0000	1	42
RECTA	-2,5375	-0,2242		0,0076	0,0002	0,0000	0,0000	2	55
PARABOLA	-2,4391	-0,2314	-0,0024	0,0007	0,0000	0,0000	0,0000	2	55
RECTA	-2,4904	-0,2174		0,0061	0,0001	0,0000	0,0000	3	43
PARABOLA	-2,4234	-0,2212	-0,0019	0,0029	0,0002	0,0000	0,0000	3	43
RECTA	-2,2980	-0,2181		0,0066	0,0001	0,0000	0,0000	4	43
PARABOLA	-2,2636	-0,2236	-0,0010	0,0055	0,0002	0,0000	0,0000	4	43
RECTA	-2,5507	-0,2344		0,0008	0,0000	0,0000	0,0000	5	27
PARABOLA	-2,5384	-0,2345	-0,0002	0,0008	0,0006	0,0000	0,0000	5	27

TABLA VIII. Ajuste de polinomios a los datos $y_t = y_t(\gamma)$.

	n_1	b_0	b_1	b_2	σ^2	$\sigma^2(b_0)$	$\sigma^2(b_1)$	$\sigma^2(b_2)$
RECTA	1	42	-2,6651	-8,1002	0,0114	0,0002	0,0097	
PARABOLA	1	42	-2,5608	-8,1426	-4,3702	0,0035	0,0030	0,1814
RECTA	2	55	-3,0367	-8,0279	0,0074	0,0002	0,0051	
PARABOLA	2	55	-2,9391	-8,1914	-3,4125	0,0010	0,0008	0,0396
RECTA	3	43	-2,9185	-7,7568	0,0060	0,0001	0,0054	
PARABOLA	3	43	-2,8543	-7,7579	-2,7304	0,0032	0,0029	0,1873
RECTA	4	43	-2,5616	-7,8146	0,0067	0,0001	0,0046	
PARABOLA	4	43	-2,5250	-7,8803	-1,3599	0,0058	0,0045	0,2035
RECTA	5	27	-3,2742	-8,4498	0,0008	0,0000	0,0008	
PARABOLA	5	27	-3,2720	-8,4514	-0,0415	0,0009	0,0011	0,2047

Valores promedio de los Coeficientes de ajuste,

de los datos experimentales a un Polinomio de
segundo grado.

TABLA IX.

	b_1	b_2
A	$- 8,89 \pm 0,13$	$- 2,56 \pm 0,76$
B	$- 8,19 \pm 0,13$	$- 2,53 \pm 0,77$
C	$- 0,225 \pm 0,004$	$- 0,002 \pm 0,0006$

- A) Ajuste a los valores $y = y(\gamma)$ sin corrección por efecto de la doble capa.
- B) Ajuste a los valores $y_t = y_t(\gamma)$ corregidos por efecto de la doble capa.
- C) Ajuste a los valores $y = y(nf\gamma + \ln r)$

Coefficiente de peso para promediar : $p_i = n_i / \sigma_i^2 \cdot 10^{-4}$

Cálculos correspondientes a Tabla IX.

A)

Exp.	b_{1i}	b_{2i}	n_i	σ_i^2	p_i	$p_i b_{1i}$	$p_i b_{2i}$
1	- 8,843	- 4,485	42	0,0032	1,31	- 11,6	- 5,86
2	- 8,899	- 3,543	55	0,0007	7,85	- 69,9	- 27,8
3	- 8,463	- 2,929	43	0,0029	1,48	- 12,5	- 4,34
4	- 8,568	- 1,538	43	0,0055	0,79	- 6,8	- 1,25
5	- 9,134	- 0,154	27	0,0008	3,50	- 32,0	- 0,54
						14,93	-132,8 - 39,79

$$\bar{b}_1 = - 8,89;$$

$$\bar{b}_2 = - 2,67 ;$$

S_{b_1}	v_i	$v_i^2 \cdot 10^4$
1	0,05	25
2	0,01	1
3	0,43	1850
4	0,33	1090
5	0,23	530
		3496

$$S_{b_1}^2 = \frac{\sum v_i^2}{n(n-1)} = \frac{0,3496}{20} = 0,0175$$

$$S_{b_1} = (0,0175)^{\frac{1}{2}} = 0,132$$

$$\bar{b}_1 = - 8,89 \pm 0,13$$

s_{b_2}	v_i	v_i^2
1	1,93	3,72
2	0,98	0,96
3	0,37	0,14
4	1,02	1,04
5	2,41	5,80
		<u>11,66</u>

$$s_{b_2}^2 = \frac{11,66}{20} = 0,58$$

$$s_{b_2} = 0,76$$

$$\bar{b}_2 = -2,67 \pm 0,76$$

B)	Exp.	b_{1i}	b_{2i}	p_i	$p_i b_{1i}$	$p_i b_{2i}$	\bar{b}_1	\bar{b}_2
	1	- 8,143	-4,370	1,31	- 10,65	- 5,72		
	2	- 8,191	-3,413	7,85	- 64,30	-26,75		
	3	- 7,758	-2,730	1,48	- 11,48	- 4,04		
	4	- 7,880	-1,360	0,79	- 6,23	- 1,08	-8,19	-2,53
	5	- 8,451	-0,042	3,50	- 29,60	- 0,15		
				<u>14,93</u>	<u>-122,26</u>	<u>-37,74</u>		

s_{b_1}	v_i	$v_i^2 \cdot 10^4$
1	0,05	25
2	0,00	0
3	0,43	1850
4	0,31	962
5	0,26	675
		<u>3512</u>

s_{b_2}	v_i	v_i^2
1	1,84	3,38
2	0,88	0,78
3	0,20	0,04
4	1,17	1,37
5	2,49	6,20
		<u>11,77</u>

$$s_{\bar{b}_1}^2 = \frac{0,3512}{20} = 0,01756 ;$$

$$s_{\bar{b}_1} = 0,132 ;$$

$$\bar{b}_1 = - 8,19 \pm 0,13 ;$$

$$s_{\bar{b}_2}^2 = \frac{11,77}{20} = 0,588 ;$$

$$s_{\bar{b}_2} = 0,77 ;$$

$$\bar{b}_2 = - 2,53 \pm 0,77 ;$$

c)

Exp.	b_{1i}	b_{2i}	p_i	$p_i b_{1i}$	$p_i b_{2i}$
1	- 0,238	- 0,003	1,31	- 0,312	- 0,004
2	- 0,231	- 0,002	7,85	- 1,815	- 0,016
3	- 0,221	- 0,002	1,48	- 0,227	- 0,003
4	- 0,224	- 0,001	0,79	- 0,177	- 0,001
5	- 0,235	- 0,000	3,50	- 0,822	0,000
			14,93	- 3,353	0,024

$$\bar{b}_1 = - 0,225 ;$$

$$\bar{b}_2 = - 0,002 ;$$

$s_{\bar{b}_1}$	v_i	$v_i^2 \cdot 10^6$
1	0,013	169
2	0,006	36
3	0,004	16
4	0,001	1
5	0,010	100

$$s_{\bar{b}_1}^2 = \frac{322 \cdot 10^{-6}}{20} = 161 \cdot 10^{-7}$$

$$s_{\bar{b}_1} = 4 \cdot 10^{-3}$$

$$\bar{b}_1 = - 0,225 \pm 0,004 ;$$

$s_{\bar{b}_2}$	$v_i \cdot 10^3$	$v_i^2 \cdot 10^6$
1	1	1
2	0	0
3	0	0
4	1	1
5	2	4
		6

$$s_{\bar{b}_2}^2 = \frac{6 \cdot 10^{-6}}{20} = 0,3 \cdot 10^{-6} = 30 \cdot 10^{-8}$$

$$s_{\bar{b}_2} = 5,5 \cdot 10^{-4}$$

$$\bar{b}_2 = -0,002 \pm 0,0006$$

Velocidad específica patrón a 25°C.

$$k_s = (7/3 \tau \cdot D_{Cr^{+++}})^{\frac{1}{2}} \cdot \text{antilog} \left[\varnothing \ln (D_1/D_2)^{\frac{1}{2}} \right]$$

$$D_{Cr^{+++}} = 1,01 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$$

$$\tau = 8 \text{ seg.}$$

$$\left(\frac{7 \cdot 10,1 \cdot 10^{-6}}{3 \cdot 8} \right)^{\frac{1}{2}} = (2,945)^{\frac{1}{2}} \cdot 10^{-3} = 1,717 \cdot 10^{-3}$$

$$\left(\frac{D_{Cr^{+++}}}{D_{Cr^{++}}} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{2,60}{3,25} = 0,80$$

$$\ln \left(\frac{D_{Cr^{+++}}}{D_{Cr^{++}}} \right)^{\frac{1}{2}} = \ln 0,80 = -0,223$$

Corrida	log \varnothing	antilog \varnothing	k_s
1	- 2,47 = $\bar{3},53$	$3,39 \cdot 10^{-3}$	$5,83 \cdot 10^{-6}$
2	- 2,49 = $\bar{3},51$	$3,25 \cdot 10^{-3}$	$5,59 \cdot 10^{-6}$
3	- 2,24 = $\bar{3},76$	$5,78 \cdot 10^{-3}$	$9,94 \cdot 10^{-6}$
4	- 2,37 = $\bar{3},63$	$4,29 \cdot 10^{-3}$	$7,37 \cdot 10^{-6}$
5	- 2,43 = $\bar{3},57$	$3,73 \cdot 10^{-3}$	$6,42 \cdot 10^{-6}$

$$\bar{k}_s = (7,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}; \quad \log (\bar{k}_s)_{25^\circ\text{C}} = - (5,15 \pm 0,05)$$

TABLA X.

Medida de la entalpía de activación.

k_s	$\log k_s$	t	T	$10^3/T$
$7 \cdot 10^{-6}$	- 5,15	25°C	298 °K	3,356
$1,4 \cdot 10^{-5}$	- 4,85	35°C	308 °K	3,247
$2,5 \cdot 10^{-5}$	- 4,60	45°C	318 °K	3,145

$$d \log k_s / d 1/T = - 2.500 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$\Delta H_s^\ddagger = - \frac{R d \ln k_s}{d 1/T} = 11 \text{ kcal/mol}$$

TABLA XI

Coeficientes de Difusión.

Ión Crómico

$$\underline{25^{\circ}\text{C}} : \text{tg } \phi = \frac{I_d (\mu\text{A})}{\text{c.m}^{2/3} \tau^{1/6} \cdot 10^{-8}} = 2,3 \times 10^2$$

$$D_{\text{Cr}^{+++}} = \left[\frac{\text{tg } \phi}{7,082 \cdot 10^4} \right]^2 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{seg}^{-1}$$

$$\begin{array}{r} 10^5 \cdot D_{\text{Cr}^{+++}} \\ (\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}) \end{array} \quad \begin{array}{r} t^{\circ} \text{C} \end{array}$$

1,0	25
1,2	35
1,4	45

t (°C)	$i_1^{\text{Cr}^{++}}$ (μA)	$i_1^{\text{Cr}^{+++}}$ (μA)	$\frac{D_{\text{Cr}^{++}}}{D_{\text{Cr}^{+++}}}$
25	3,25	2,6	1,58
35	2,3	2,7	0,73
45	3,4	3,3	1,06

$$\frac{D_{\text{Cr}^{++}}}{D_{\text{Cr}^{+++}}} = \left(\frac{i_1 \cdot \text{Cr}^{++}}{i_1 \cdot \text{Cr}^{+++}} \right)^2 \cdot \left(\frac{\tau_1}{\tau_2} \right)^{1/3}$$

TABLA XII.

Concentraciones de las soluciones de $(\text{ClO}_4)_3\text{Cr}$.

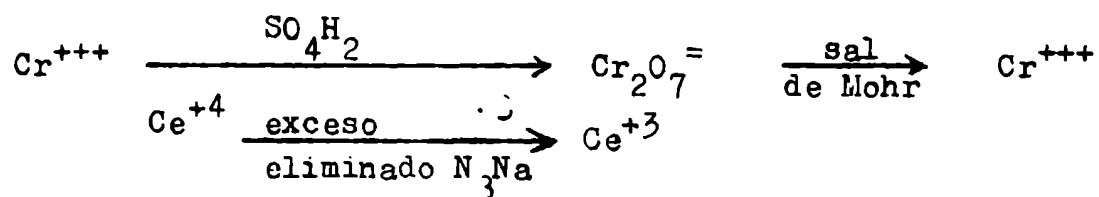
METODO DE ANALISIS USADO : Kolthoff & Furman, p. 286,
"Volumetric Analysis."

DETECCION: biamperométrica.

CONTROL DEL METODO: Se ensayó sobre solución patrón
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$.

ERROR DEL METODO: :2 %

ESQUEMA:



$$\text{equivalente } \text{Cr}_2\text{O}_7^{=} = \frac{\text{mol}}{6}$$

Conc. Cr^{+++} = 2 x conc. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ residual después de agregado

$$\text{N}_3\text{Na} = \left[2 \times \frac{V_{\text{Mohr}} \times N_{\text{sal Mohr}}}{6} \times \frac{1}{V_{\text{sol}(\text{ClO}_4)_3\text{Cr}}} \right] \frac{\text{mol}}{1}$$

BIBLIOGRAFIA.

- 1) A. Frumkin, Z. Physik. Chem., 164 121 (1933).
- 2) J.O'M. Bockris, Comunicación personal a R. Parsons a publicarse próximamente.
- 3) J.B. Randles, Canad. J. Chem., 37 242 (1959).
- 4) P. Guest, "Numerical Methods of Curve fitting", Cambridge University Press, (1961).
- 5) N. Tanaka, R. Tamamichi, Kinetic Parameters of Electrode Reactions, Electrochim. Acta, 9 963 (1964).
- 6) J.E.B. Randles, Trans. Faraday Soc., 48 828 (1952).

CAPITULO VII.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

Variación observada del coeficiente de transferencia.

La Tabla IX del capítulo anterior resume los resultados experimentales de este trabajo.

De acuerdo a la definición operacional de coeficiente de transferencia (α_{ap}), es, para $n = 1$,

$$\alpha_{ap} = - \left(\frac{d \log \bar{k}}{d \eta} \right) \frac{2,303}{f} \quad (1)$$

Como la función experimental y es proporcional a $(\log \bar{k})$ será también

$$\alpha_{ap} = - \frac{2,303}{f} \frac{dy}{d\eta} \quad (2)$$

Aplicada esta definición a la ecuación

$$y_t = b_0 + b_1 \eta + b_2 \eta^2 \quad (3)$$

se obtiene

$$\alpha_{ap} = - (b_1 + 2b_2 \eta) \frac{2,303}{f} \quad (4)$$

e insertando los valores del caso B de la Tabla IX correspondientes a las medidas corregidas por el efecto de doble capa, resulta :

$$\alpha_{ap} = \frac{2,303}{38,92} \text{ Volt} \left[8,19 \pm 0,13 + \eta 2(2,53 \pm 0,77) \right]$$

$$= 0,484 \pm 0,008 + (0,30 \pm 0,09)\eta \quad (5)$$

De la ecuación experimental (5) resulta que la variación observada del coeficiente de transferencia está dado por:

$$\Delta \alpha_{ap} = (0,30 \pm 0,09)\eta \quad (6)$$

con η en voltios

La ecuación (6) debe compararse, a los fines de este trabajo, con el valor estimado a partir de la teoría de Marcus:

$$\Delta \alpha_{ap} = \frac{F}{\lambda} \eta \quad (7)$$

donde

$$\lambda \sim \frac{2 \Delta G_s^{\ddagger}}{\alpha^2} \quad (8)$$

Estimación del valor de la Entropía Patrón de Activación.

Usando la ecuación (32) del trabajo de Marcus⁽¹⁾

$$\vec{k} = 5 \cdot 10^4 p \exp\left(-\frac{\Delta G_s^{\ddagger}}{RT}\right) \quad (9)$$

con $p = \frac{1}{2}$ y el valor experimental de k_s a 25° C, se obtiene

$$\log k_s = 4 + \log 2,5 - \frac{\Delta G_s^{\ddagger}}{RT} \cdot \frac{1}{2,303}$$

de donde

$$(\Delta G_s^{\ddagger}) = +13 \text{ kcal/mol}$$

Esta magnitud determina con el valor experimental de ΔH_s^{\ddagger} , la entropía de activación

$$\Delta S_s^{\ddagger} = -7 \text{ cal/}^\circ\text{K mol.}$$

Para el tipo de reacciones de intercambio electrónico adiabático y con pequeño recubrimiento orbital, Marcus predice entropías de activación negativas. El valor de ΔS_s^{\ddagger} obtenido es, en este sentido, coherente con las exigencias teóricas.

Estimación del valor del parámetro λ
y de la variación esperada de α .

De acuerdo a lo anterior se puede estimar λ por dos caminos diferentes:

- 1) a partir de la aproximación (ΔH_s^{\ddagger}) medido $\sim \Delta G_s^{\ddagger}$ lo cual lleva a un valor que llamaremos λ_1 ;
- 2) a partir de la estimación del coeficiente preexponencial hecha por Marcus para reacciones de este tipo, lo cual nos dará un valor λ_2 .

Con λ_1 y λ_2 la ecuación (7) lleva a los valores

$$\Delta \alpha_1 = \frac{F}{\lambda_1} \eta = +0,26 \eta$$

$$\Delta \alpha_2 = -\frac{F}{\lambda_2} \eta = +0,22 \eta$$

Resulta pues que la variación observada : $+0,2 \eta$ hasta $+0,4 \eta$, tiene el sentido y el orden de magnitud predichos por la teoría.

El efecto de la doble capa eléctrica y la forma de la "parábola de Marcus" .

La Tabla IX nos muestra los valores de la relación:

$$\frac{\bar{b}_2}{\bar{b}_1} \begin{cases} = 0,29 & \text{para datos sin corrección por doble capa} \\ = 0,31 & \text{para datos corregidos por doble capa} \\ = 0,009 & \text{para datos sin corrección por doble} \\ & \text{capa y usando como abscisas } (nf\eta + \ln r) . \end{cases}$$

En la misma Tabla se ve que en los tres casos mencionados el coeficiente aparente de transferencia tiene respectivamente los siguientes valores

$$\bar{\alpha}_{ap} \begin{cases} = 0,525 \pm 0,008 \\ = 0,484 \pm 0,008 \\ = 0,518 \pm 0,009 \end{cases} \quad \text{para } \eta = 0$$

De estas dos series de valores se deduce que el efecto de la doble capa en el caso del sistema estudiado (reducción de un catión trivalente en solución soporte de ClO_4Na 0,5 M, en el intervalo de potenciales - 500 a - 1400 mV respecto del electrodo de calomel con ClK saturado) es de aumentar el valor aparente del coeficiente de transferencia sin alterar prácticamente la curvatura de la relación parabólica entre $\log \bar{k}$ y η .

Además se puede observar que en los diagramas usuales para la representación de datos voltamétricos, $\log \bar{k} = f(nf\eta + \ln r)$ la curvatura de la relación parabólica queda completamente disimulada debido a la escala usada.

El valor del coeficiente de transferencia
corregido.

Llamamos coeficiente de transferencia corregido al que se obtiene para sobrepotencial nulo analizando los datos corregidos por efecto de doble capa.

En nuestro caso es

$$(\bar{\alpha}_{\text{corr}})_{\eta=0} = 0,48 - 0,49$$

Este es muy cercano al valor 0,50 que predicen las teorías de Hush⁽²⁾ y de Marcus, para reacciones de transferencia adiabática de carga y de 1 sólo paso cinético de primer orden.

Esta coincidencia era de esperar, de ser correctas las teorías antedichas, pues la reacción $\text{Cr}^{+++} + 1 \text{e}^- = \text{Cr}^{++}$ es simple y de primer orden⁽³⁾.

Debe tenerse en cuenta aquí que la corrección por efecto de doble capa involucra la elección, en cierto grado arbitraria⁽⁴⁾, de la distancia a la cual se supone que se realiza la transferencia electrónica. Aquí se ha elegido como tal el plano externo de Helmholtz⁽⁵⁾, hipótesis compatible con la existencia de un complejo activado de pequeño recubrimiento orbital.

BIBLIOGRAFIA.

- 1) R.A. Marcus - 132nd Meeting of the Am.Chem.Soc., New York, Sept. 1957, p. 15.
- 2) N.S. Hush, J.Chem.Phys., 28, 962 (1958).

- 3) D. Aikens, y J. Ross, J.Phys.Chem., 65 1213 (1961)
- 4) P. Delahay, "Double Layer and Electrode Processes", Interscience Publ., (1965).
- 5) R. Parsons, Cap. 3, on "Modern Aspectos of Electrochemistry", Butterworth Scientific Publ., 1959.

CAPITULO VIII

RESUMEN Y CONCLUSIONES.

Se ha estudiado la curva voltamétrica (intensidad de corriente en función del potencial del electrodo) del sistema $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$ con el objeto de encontrar una dependencia entre el coeficiente de transferencia y el sobrepotencial. Esta relación funcional, exigida por la teoría cinética de Marcus, aún no había sido observada experimentalmente. Los datos experimentales se han corregido por los efectos de la doble capa eléctrica del electrodo⁽¹⁾.

Las conclusiones que pueden extraerse de este trabajo se detallan a continuación:

- A. Se ha observado que el coeficiente de transferencia es, efectivamente, una función lineal del sobrepotencial, y que esta dependencia no desaparece al tener en cuenta el efecto de la doble capa sobre la cinética del proceso electródico (Tabla IX, casos A y B).
- B. La variación promedio observada en el valor del coeficiente de transferencia es del orden de magnitud y del mismo signo que la variación estimada a partir de ecuaciones derivadas de la teoría de Marcus. Por ejemplo, el valor numérico observado para $\Delta\alpha$, a un sobrepotencial de 0,25 V es de $+(7 + 2) \cdot 10^{-2}$ y el estimado, de $+ 6 \cdot 10^{-2}$.
- C. La variación observada sugiere por su signo y por su orden de magnitud, la validez cualitativa

de la teoría de Marcus en cuanto al coeficiente de transferencia se refiere. El coeficiente de transferencia α_{ap}^{corr} , corregido por efecto de doble capa, obtenido en este trabajo para el sistema Cr^{III}/Cr^{II} , resultó ser una función del sobrepotencial, dada por la ecuación:

$$\alpha_{ap}^{corr} = 0,48 + (0,30 \pm 0,09)\eta \quad (1)$$

D. El coeficiente aparente sin corregir por efecto de doble capa α_{ap} cumple la ecuación:

$$\alpha_{ap} = 0,53 \pm 0,01 + (0,31 \pm 0,09)\eta \quad (2)$$

E. El valor esperado de α , a sobrepotencial nulo, para una reacción de un sólo paso cinético de primer orden, es $\alpha_{\eta=0} = 0,50$ según la teoría de Marcus y tiene también el mismo valor en la teoría análoga de Hush⁽²⁾. Como la reacción $Cr(III) + 1 e^- \longrightarrow Cr(II)$ es cinéticamente el primer orden⁽³⁾, el valor obtenido para $\alpha_{\eta=0}$ coincide dentro del error experimental con lo predicho por estas teorías, confirmando resultados anteriores sobre este mismo sistema⁽⁴⁾.

F. Si bien el valor de la energía libre de activación depende, en este trabajo, de la estimación del coeficiente preexponencial de la ecuación cinética (9), cap. VII, el orden de magnitud obtenido para la variación del coeficiente aparente de transferencia, coincide

con el calculado por la teoría de Marcus, aún suponiendo un error del 20 % en la estimación de la energía libre de activación.

G, El punto anterior sugiere la necesidad de una medida directa de la entropía de activación de esta reacción, para que la variación del coeficiente de transferencia predicha por Marcus pueda considerarse definitivamente comprobada desde el punto de vista experimental.

H. En el método comunmente usado para determinar el coeficiente de transferencia como pendiente de la relación $\log \hat{k} = \phi(nF/RT \cdot \eta + \ln r)^{(5)}$, la curvatura de la función desaparece casi por completo debido a la escala usada, siendo la relación de los coeficientes de segundo y de primer orden igual a 0,01, aproximadamente (Tabla IX, caso C).

Esto puede explicar quizá que la NO linealidad entre el logaritmo de la velocidad específica y el sobrepotencial, prevista por Marcus, haya pasado inadvertida hasta ahora.

REFERENCIAS:

- 1) Ref. (1), cap. VI.
- 2) " (2), cap. VII
- 3) " (3), cap. VII
- 4) Morgan, Thesis, Manchester (1953).
- 5) J.B. Randles, *Canad. J. Chem.*, 37 238 (1959).