

Fig. 2 - Esquema electrónico da interface

DETERMINACION DE PARAMETROS CINETICOS DE REACCIONES ELECTRODICAS CASI-REVERSIBLES CON FORMA REDUCIDA SOLUBLE EN DISOLUCION, MEDIANTE METODOS DE LA ELECTROQUIMICA SEMI-INTEGRAL (III).

M.Barrera, M.Pérez Sánchez y L.Fernández Mérida.
Departamento de Química Física. Facultad de Farmacia.
Universidad de La Laguna. TENERIFE. ESPAÑA.

Esta comunicación forma parte de una serie de trabajos sobre Técnicas Electroquímicas Semi-integrales (1,2,3). El estudio que presentamos ahora es válido para electrodos esféricos donde transcurren reacciones electródicas casi-reversibles y comenzamos con la ecuación de la curva $i-t$ deducida por (4), a partir de la ecuación $i-t$ general aportada por (5), a saber :

$$i/i_0 = 1 - \lambda_p [1 - \exp(\lambda^2 t) \text{fcer}(\lambda \sqrt{t})] / \lambda \quad [1]$$

para la reducción a un producto soluble en disolución cuyo coeficiente de difusión se relaciona con el de la forma oxidada mediante la desigualdad $0,67 \leq (D_R/D_O) \leq 1,50$.

La ecuación de la curva $q-t$ se obtuvo por integración de la dependencia $i-t$:

$$q/i_0 = (2/\sqrt{\pi}) (\lambda_p / \lambda^2) \sqrt{t} + [(\lambda - \lambda_p) / \lambda] t + (\lambda_p / \lambda^3) [\exp(\lambda^2 t) \text{fcer}(\lambda \sqrt{t}) - 1] \quad [2]$$

Aplicando las Técnicas Semi-integrales de Oldham-Spanier (6) se han obtenido las siguientes ecuaciones:

$$i - [2/\pi^{1/2}] \cdot [m/t^{1/2}] = [1 - (4/\pi)] i_0 - \lambda [m - (2/\pi^{1/2})(q/t^{1/2})] \quad [3]$$

$$[(m + \lambda q) / i_0 t] = [\lambda - \lambda_p] + [2/\pi^{1/2}] t^{-1/2} \quad [4]$$

$$[(i + \lambda m) / i_0] = [2/\pi^{1/2}] \cdot [\lambda - \lambda_p] t^{1/2} + 1 \quad [5]$$

siendo:

i = intensidad de corriente en amperios en el tiempo t segundos.

q = carga en culombios en el tiempo t segundos.

m = semi-integral de la corriente en amperios·segundo^{1/2} = semi-diferencial de la carga en culombios·segundo⁻¹ en el tiempo t segundos.

- $\lambda_p = [k_f/D_0^{1/2}] + [k_b/D_R^{1/2}]$, tiene dimensiones de segundo^{-1/2}.
- $\lambda = \lambda_p + \{[k_f D_0^{1/2} + k_b D_R^{1/2}] / [a(k_f + k_b)]\}$, tiene dimensiones de segundo^{-1/2}.
- D_0 = coeficiente de difusión de la forma oxidada, sus unidades son metro²·segundo⁻¹.
- D_R = coeficiente de difusión de la forma reducida, sus unidades son metro²·segundo⁻¹.
- k_f = constante de velocidad de la reacción de primer orden heterogénea de reducción, tiene dimensiones de metro·segundo⁻¹.
- k_b = constante de velocidad de la reacción de primer orden heterogénea de oxidación, tiene dimensiones de metro·segundo⁻¹.
- a = radio del electrodo esférico, sus unidades son metros.
- i_0 = intensidad de corriente en amperios en el tiempo $t=0$ segundos = $nFAk_f C^b$.
- n = número global de electrones implicados en la reacción electroquímica, equivalentes/mol.
- F = constante de Faraday = 96484,6 culombios/equivalente.
- $A = 4\pi a^2$ = área del electrodo esférico, en metro².
- C^b = concentración en el seno de la disolución de la especie electroreducible, sus unidades son mol/metro³.

El análisis de $i - [2/\pi^{1/2}] \cdot [m/t^{1/2}]$ vs. $[m - (2/\pi^{1/2})(q/t^{1/2})]$ nos permite obtener, de su pendiente, el valor de λ y, de su ordenada en el origen, el valor de i_0 . Con este valor de corriente podemos calcular k_f . Obtenidos i_0 y λ se realizarán las dependencias $[(i + \lambda m)/i_0]$ vs. $t^{1/2}$ y $[(m + \lambda q)/i_0 t]$ vs. $t^{-1/2}$. La primera de ellas será una recta con ordenada en el origen la unidad y de su pendiente podemos obtener λ_p una vez que λ es conocida y, de acuerdo con la definición de λ_p y teniendo en cuenta que ya se conoce k_f , podemos determinar k_b . Asimismo se puede trabajar alternativamente con la otra dependencia que debe dar una recta de pendiente $2/\pi^{1/2}$ y desde su ordenada en el origen obtendremos el valor de λ_p y en definitiva el de k_b una vez que k_f era conocido. Es evidente pues, que los valores de k_f y de k_b quedarán perfectamente determinados para los diferentes potenciales. Resulta interesante señalar que las dos

últimas dependencias ofrecen la posibilidad de un chequeo interno del método, puesto que aquellas exigen una ordenada en el origen y una pendiente determinadas; asimismo obsérvese las dos maneras alternativas de determinar k_b .

Para la comprobación del método propuesto, hemos simulado una curva $i-t$ y otra $q-t$ con los siguientes valores : $n = 2$ equivalentes/mol; $F = 96.484,6$ culombios/equivalentes; $A = 3,2 \cdot 10^{-6}$ metro²; $C^b = 1$ mol·metro⁻³; $k_f = k_b = 1 \cdot 10^5$ metro·segundo⁻¹; $D_0 = 5 \cdot 10^{-10}$ metro²·segundo⁻¹ y $D_R = 7,5 \cdot 10^{-10}$ metro²·segundo⁻¹. Los datos $t-i-q$ se recogen en la Tabla 1. El análisis de regresión, conforme a [3], [4] y [5], se ilustra en las Figuras 1,2 y 3, respectivamente. Las constantes de velocidad recuperadas han sido $k_f = 1,00015 \cdot 10^{-5}$ metro·segundo⁻¹ y $k_b = 1,00051 \cdot 10^{-5}$ metro·segundo⁻¹, en perfecto acuerdo con los valores de partida. El valor recuperado para la ordenada en el origen de la dependencia [5] fue de 0,9995, en perfecto acuerdo con el valor teórico de 1. El valor recuperado para la pendiente de la dependencia [4] fue de 1,1279, en perfecto acuerdo con el valor teórico de 1,1284. La comprobación experimental en un sistema real se encuentra en desarrollo.

Tabla 1. Datos de corriente y carga simulados con los parámetros indicados en el texto para valores de tiempo entre 0 y 1 segundo.

t/s	10 ⁶ i/A	10 ⁶ q/C	t/s	10 ⁶ i/A	10 ⁶ q/C	t/s	10 ⁶ i/A	10 ⁶ q/C
0,00	6,175	0	0,34	3,930	1,542	0,68	3,391	2,778
0,02	5,454	0,114	0,36	3,888	1,621	0,70	3,368	2,845
0,04	5,196	0,220	0,38	3,847	1,698	0,72	3,345	2,912
0,06	5,012	0,322	0,40	3,808	1,774	0,74	3,323	2,979
0,08	4,865	0,421	0,42	3,770	1,850	0,76	3,302	3,045
0,10	4,742	0,517	0,44	3,734	1,925	0,78	3,281	3,111
0,12	4,636	0,611	0,46	3,700	2,000	0,80	3,261	3,176
0,14	4,542	0,702	0,48	3,667	2,073	0,82	3,241	3,241
0,16	4,457	0,792	0,50	3,635	2,146	0,84	3,222	3,306
0,18	4,380	0,881	0,52	3,604	2,219	0,86	3,203	3,370
0,20	4,309	0,967	0,54	3,574	2,290	0,88	3,184	3,434
0,22	4,244	1,053	0,56	3,546	2,362	0,90	3,166	3,498
0,24	4,183	1,137	0,58	3,518	2,432	0,92	3,148	3,561
0,26	4,127	1,220	0,60	3,491	2,502	0,94	3,131	3,624
0,28	4,073	1,302	0,62	3,465	2,572	0,96	3,114	3,686
0,30	4,023	1,383	0,64	3,440	2,641	0,98	3,097	3,748
0,32	3,976	1,463	0,66	3,415	2,709	1,00	3,081	3,810

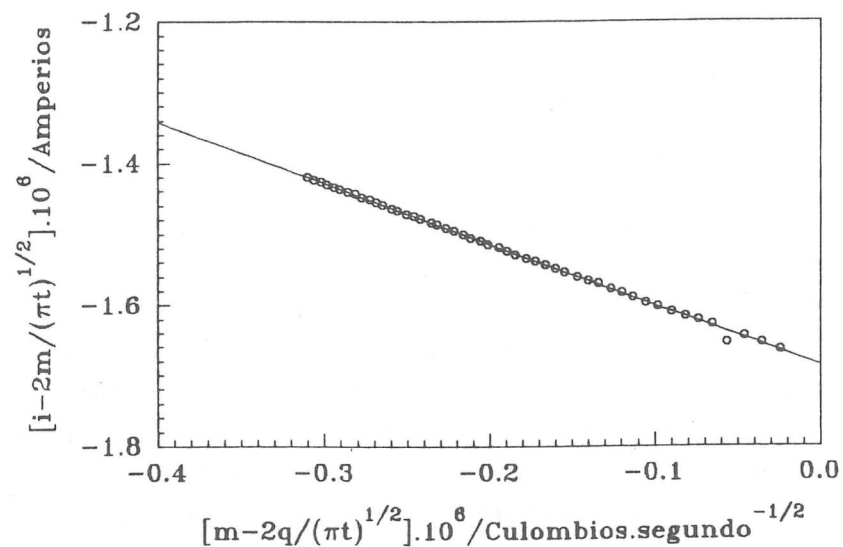


Figura. 1. Análisis de los datos t-i-q de acuerdo con [3].

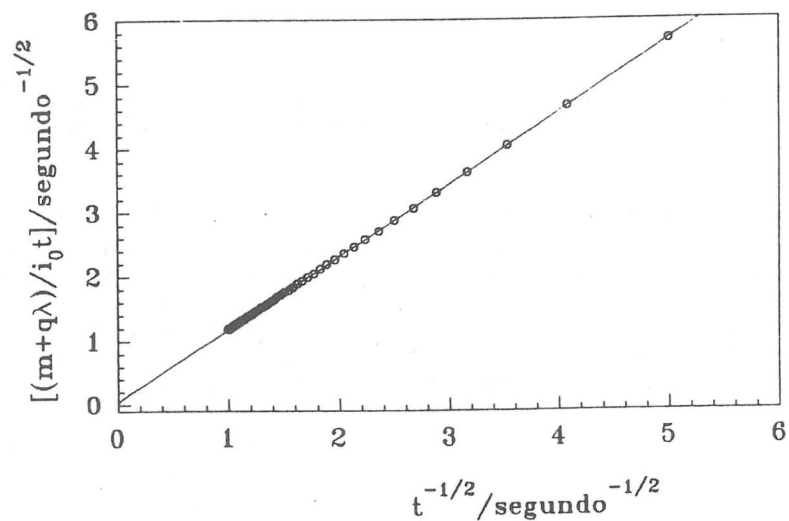


Figura. 2. Análisis de los datos t-q de acuerdo con [4].

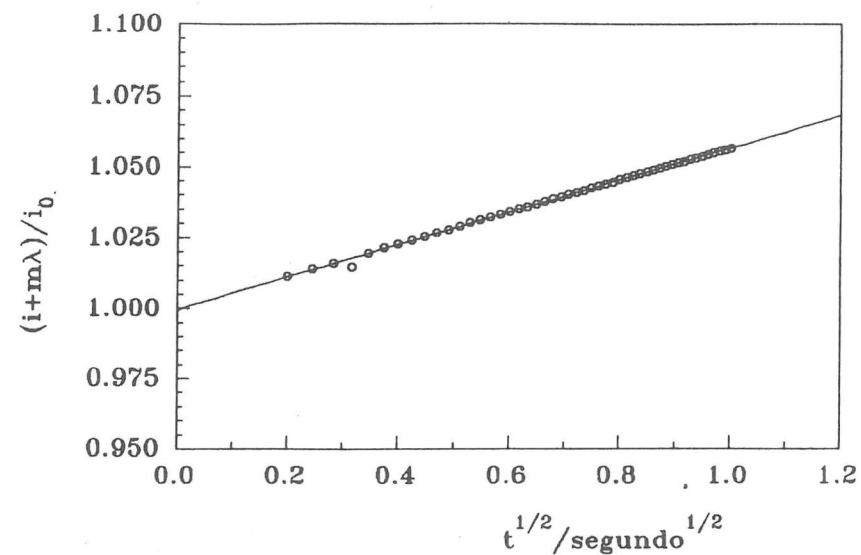


Figura 3. Análisis de los datos t-i de acuerdo con [5].

BIBLIOGRAFIA

- (1) K.B.Oldham, J.Electroanal.Chem.,145(1983)9.
- (2) M.Barrera y M.Pérez Sánchez;23R.Bienal R.S.E.Q.,164 (1990).
- (3) M.Barrera,M.Pérez Sánchez,L.Fernández Mérida,O.González Díaz, F.Hernández Luis y J.L.Arbona Illada;IX Congreso Iberoamericano de Electroquímica,259 (1990).
- (4) A.M.Bond y K.B.Oldham, J.Electroanal.Chem.,158(1983)193.
- (5) J.R.Delmastro y D.E.Smith, J.Phys.Chem.,71(1967)2138.
- (6) K.B.Oldham y J.Spanier, J.Electroanal.Chem.,26(1970)331.