

T.333



DONACION
Don : Tesis
Exp :
Inv N : 59554

TESIS

59554

"Efectos de Solvente en la Transferencia de Carga Heterogénea de Cuplas Redox Orgánicas. Estudios de los Fenómenos de Solvatación Preferencial en Mezclas binarias de Solvente. Empleo de Ultramicroelectrodos"

de

Marcela Moressi



75082

1911

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

59554

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

INDICE

CAPITULO I

Página

I.1 Introducción	1
I.2 Objetivos	4
I.3 Antecedentes	5
I.4 Referencias	9

CAPITULO II

FUNDAMENTOS TEORICOS

II. 1 Introducción	13
II.2 Naturaleza de las reacciones de electrodo	13
II.3 Celdas electroquímicas y Potenciales de celda	15
II.4 Variables en un experimento electroquímico	19
II.5 Reversibilidad en procesos electroquímicos	20
II.6 Cinética de reacciones de electrodo	23
II. 6. 1 Derivación de la dependencia de k con el potencial	26
II. 6. 2 Condiciones de equilibrio	30
II. 6. 3 Factores que afectan la velocidad de una reacción de electrodo	31
II.7 Reacciones controladas por transferencia de masa. Control difusional	32
II. 7. 1 Modos de transferencia de masa	32
II. 7. 2 Transporte	32
II. 7. 3 Distintos mecanismos de transporte	36
II. 8 Reacciones controladas por activación. Control Cinético	41
II. 9 Técnicas electroquímicas	42
II. 9. 1 Voltametría. Generalidades	44
II. 9. 2 Experimentos en condiciones de transitorio	46

II. 9. 2. 1 Clasificación de las distintas técnicas	46
II. 9. 2. 2 Consideraciones generales sobre este tipo de técnicas	48
II. 9. 2. 3 Cronoamperometría	49
II. 9. 2. 3. 1 Solución de la ecuación diferencial	51
II. 9. 2. 4 Voltametría de barrido lineal y cíclico	53
II. 9. 2. 4. 1 Solución de las ecuaciones difusionales	54
II. 9. 2. 4. 2 Sistema Cuasi-Reversibles	57
II. 9. 2. 5 Electrólisis a potencial controlado	59
II. 9. 2. 5. 1 Solución de la ecuación difusional	60
II. 9. 3 Voltametría en estado estacionario	61
II. 9. 3. 1 El estado estacionario	61
II. 10 ULTRAMICROELECTRODOS	65
II. 10. 1 Introducción	65
II. 10. 2 Qué es un ultramicroelectrodo?	66
II. 10. 3 Difusión hacia Ultramicroelectrodos	68
II. 10. 3. 1 Difusión hacia un electrodo esférico	69
II. 10. 3. 2 Difusión hacia ultramicroelectrodos de disco	75
II. 10. 4 Ventajas de los Ultramicroelectrodos	78
II. 10. 5 Efectos de la resistencia de la solución	80
II. 10. 6 Voltametría cíclica utilizando ultramicroelectrodos	81
II. 10. 6. 1 Respuesta voltamétrica reversible	84
II. 10. 6. 2 Respuesta voltamétrica cuasi-reversible	87
II. 10. 7 Voltametría de estado estacionario sobre UME. Generalidades	89
II. 10. 7. 1 Aplicaciones de la voltametría de estado estacionario	91
II. 10. 7. 2 Medidas de cinéticas de electrodo	91

II. 11 EFECTO DE SOLVENTE SOBRE EL ESPECTRO DE ABSORCION DE COMPUESTOS ORGANICOS. SOLVATACION PREFERENCIAL	97
II. 11. 1 Introducción	97
II. 11. 2 Fuerzas intermoleculares. Interacciones Soluto-Solvente	97
II. 11. 2. 1 Interacciones Ión-Dipolo	98
II. 11. 2. 2 Interacciones Dipolo-Dipolo	99
II. 11. 2. 3 Interacciones Dipolo-Dipolo inducido	100
II. 11. 2. 4 Interacciones Dipolo instantáneo-Dipolo Inducido	100
II. 11. 2. 5 Interacciones tipo puente hidrógeno	101
II. 11. 3 Solvatación	102
II. 11. 4 Efecto de solvente sobre el espectro de absorción UV-Vis de compuestos Orgánicos	103
II. 11. 4. 1 Efecto de solvente sobre el espectro de absorción UV-Vis debido a interacciones específicas	106
II. 11. 5 Parámetros empíricos de solvente	106
II. 11. 6 Aplicación e Interrelación de los parámetros de polaridad de solvente. Ecuaciones multiparamétricas.	109
II. 11. 7 Mezclas binarias de solventes	111
II. 11. 7. 1 Solvatación Preferencial	113
II. 12. Teoría de transferencia electrónica	117
II. 12. 1 Introducción	117
II. 12. 2 Clasificación de los procesos redox orgánicos	118
II. 12. 3 Teorías de transferencia electrónica	119
II. 13 Referencias	128

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III. 1 Electrodo de trabajo	137
III. 1. 1 Construcción de Ultramicroelectrodos	137
III. 1. 2 Tratamiento previo de los electrodos de trabajo	138
III. 1. 3 Determinación del radio de los UME	138
III. 2 Electrodo de referencia	139
III. 3 Contraelectrodos	140
III. 4 Celdas	140
III. 5 Reactivos y Solventes	143
III. 5. 1 Reactivos	143
III. 5. 1 Características Espectrales del sustrato	143
III. 5. 2 Solventes	143
III. 5. 3 Electrolitos soportes	145
III. 6 Instrumental electrónico	145
III. 7 Técnicas y equipamientos	146
III. 8 Medidas de densidad, viscosidad e índice de refracción	147
III. 9 Referencias	149

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION. Estudios electroquímicos

IV. 1 Características electroquímicas del sustrato (TMPD)	150
IV. 2 Ultramicroelectrodos	151
IV. 2. 1 Comportamiento general de los UME	151
IV. 2. 2 Efecto de la concentración de electrolito soporte sobre la respuesta de los UME	154
IV. 2. 3 Efecto del tamaño (r) del UME	160

IV. 2. 4 Determinación de parámetros cinéticos y difusionales mediante el empleo de UME	162
IV. 2. 4. 1 Voltametría cíclica de corriente directa (VCCD). Determinación de k_f^0	162
IV. 2. 4. 2 Cálculo de los Coeficientes de Difusion	167
IV. 2. 4. 3 Voltametría de estado Cuasi-estacionario (V.C.E.C.E.)	176
IV. 3 Referencias	188

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSION. Análisis del Efecto de solvente

V. 1 Estudios espectrofotométricos	191
V. 1. 1. Solvatación de la TMPD	191
V. 1. 2 Análisis en Solventes Puros	196
V. 1. 3. Solvatación del catión radical (TMPD.+)	198
V. 2. Análisis termodinámico. Efecto de solvente sobre los $E_{1/2}$	200
V. 3 Análisis de los coeficientes de difusión. Cálculo del radio solvodinámico	205
V. 4 Efecto de solvente sobre la cinética heterogénea (k_f^0)	214
V. 4. 1 Análisis cualitativo	214
V. 4. 2. Análisis cuantitativo	216
V. 5. Referencias	240

CAPITULO VI

CONCLUSIONES GENERALES

VI. 1 Conclusiones	246
--------------------	-----

Apéndice 1: Función error	249
Apéndice 2: Curva de trabajo Ψ vs. ΔE_p y tablas de valores	251
Apéndice 3: Propiedades de solventes (π^* , α , β , ϵ_s , η , N_D)	253
Apéndice 4: Tabla de viscosidades, índice de refracción y densidades relativas de mezclas	254
Apéndice 5: Permitividades dieléctricas de mezclas	259
Referencias Apéndice	261

Que seguir como línea de investigación?

CAPITULO I

1.1 Introducción

En el presente trabajo se muestran los efectos que la variación en las propiedades del medio causan en los parámetros termodinámicos y cinéticos de reacciones químicas heterogéneas. Sabido es que un cambio de solvente puede modificar considerablemente la velocidad de una reacción química. En 1890, Menschutkin demostró, en un estudio sobre la cuaternización de trietilamina con iodoetano en 23 solventes, que la velocidad de la reacción variaba marcadamente dependiendo de la elección del solvente. Por ejemplo, en dietiléter la velocidad era 4 veces mayor que en n-hexano, 36 veces mayor en benceno, 280 veces mayor en metanol y 742 veces mayor en bencilalcohol [1].

En algunos casos extremos, la velocidad de una reacción puede ser modificada considerablemente solo con un cambio en el solvente.

Este hecho puede ser de gran interés práctico ya sea en el laboratorio o en la industria química. Por lo tanto, es muy importante establecer reglas y teorías acerca de cómo el solvente puede afectar la cinética de una reacción química.

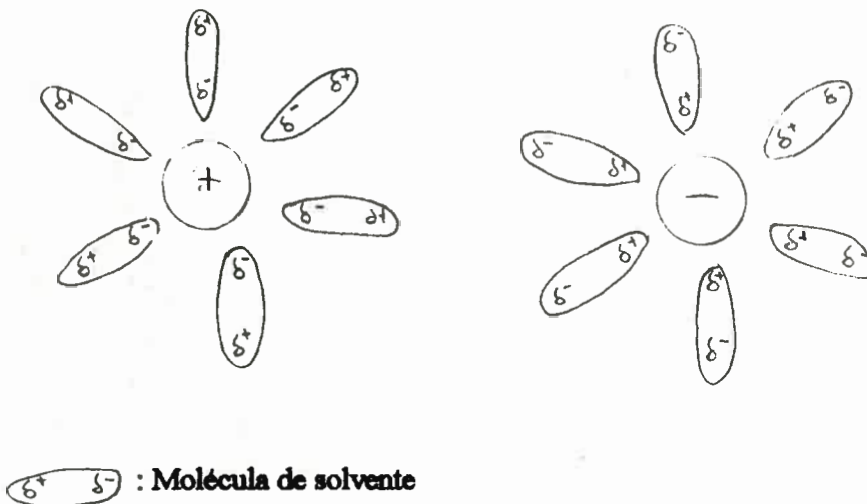
Por otra parte, las reacciones de transferencia electrónica se distinguen por su rol esencial en muchos procesos fisico-químicos y biológicos. De este modo, estudiar los factores que determinan la velocidad de las reacciones de transferencia electrónica es de considerable importancia.

Una forma de contribuir al entendimiento de la influencia del solvente sobre las reacciones químicas es estudiando la cinética y termodinámica de reacciones de transferencia electrónica heterogéneas de cuplas redox orgánicas en distintos solventes puros y en mezclas binarias de los mismos. Estos últimos sistemas, han sido empleados recientemente para analizar el efecto de solvente, ya que permiten una variación gradual de las propiedades del medio. Sin embargo, siempre que se realice un estudio físico o químico de un determinado soluto en mezclas de solventes puede surgir el fenómeno de la

Solvatación Preferencial [2]. El mismo se da cuando el soluto posee más afinidad por uno de los componentes de la mezcla de solvente alterando, de esta manera, la composición a su alrededor respecto de la del seno de la solución [2].

Existen, en principio, dos maneras a través de las cuales el solvente puede afectar la velocidad de una reacción química: en forma estática o en equilibrio y en forma dinámica [3].

Para comprender estos posibles efectos del solvente se deben considerar a las moléculas del mismo como dipolos orientados alrededor del reactivo, producto ó estado de transición formando la capa de solvatación, como se muestra en el siguiente esquema:



Cuando un reactivo se transforma en producto en una reacción química, las moléculas de solvente deben reorientarse, de acuerdo al nuevo ambiente ofrecido por el producto, para alcanzar un estado de menor energía. Si la velocidad con la cual el solvente se reorienta es mayor que la velocidad a la cual ocurre el proceso se considera que el solvente puede afectar la velocidad de la reacción en forma estática.

Esta influencia estática del solvente sobre la constante de velocidad puede ser entendida en términos de la teoría del estado de transición. De acuerdo a esta teoría, el solvente puede modificar la energía de Gibbs de activación como también las entalpías,

entropías y volúmenes de activación, por una solvatación diferencial de reactivos y complejo activado. Las velocidades de las reacciones son muy sensibles a la altura de esta barrera. Por ejemplo, un cambio de solo 2 Kcal/mol en la barrera de activación puede alterar la velocidad de la reacción en un factor de 31, a temperatura ambiente [3]. En estos casos, se supone que la relajación de reorientación del solvente es suficientemente rápida durante el proceso de activación, de manera que el complejo activado está en equilibrio térmico con el solvente. De esta manera, las reglas de efecto de solvente sobre la velocidad de reacción están basadas sobre una solvatación en equilibrio del complejo activado [3].

Sin embargo, esta hipótesis de equilibrio no es necesariamente válida para reacciones químicas rápidas donde la velocidad con que el solvente se reorienta es menor o igual que la velocidad a la cual ocurre el proceso.

En estos casos el solvente puede afectar la velocidad de la reacción vía un efecto dinámico. Para el caso de solventes cuya velocidad de reorientación (la cual puede ser medida a través del tiempo de relajación, τ_L) sea lenta, existirá una contribución significativa de la dinámica a los parámetros de activación determinados experimentalmente. En el caso extremo donde la reorientación del solvente comience a limitar la velocidad de la reacción, no se cumplirá la teoría del estado de transición. Bajo estas condiciones, la constante de velocidad dependerá de la dinámica de reorientación del solvente y variará con alguna medida del acoplamiento del solvente tales como densidad, presión interna o viscosidad [3].

En un sentido amplio, la manera de analizar cómo el solvente afecta a la velocidad de reacciones de transferencia de carga heterogénea es realizando estudios tanto en solventes puros como en mezclas binarias de solventes. Para llevar a cabo lo mencionado es necesario obtener experimentalmente los parámetros cinéticos, termodinámicos y difusionales del sistema bajo estudio. Todos estos datos, en este trabajo, fueron obtenidos mediante técnicas electroquímicas empleando *ultramicroelectrodos*, ya que en muchos de los sistemas, la elección de ciertos solventes para obtener una variación en determinadas

propiedades del medio, tal como la polaridad, generó medios altamente resistivos, lo cual hace imposible llevar a cabo el estudio empleando electrodos de tamaño convencional [4].

Los ultramicroelectrodos son electrodos con áreas superficiales lo suficientemente pequeñas como para modificar las velocidades de transferencia de materia hacia su superficie modificando, de esta manera, las respuestas electroquímicas obtenidas comúnmente con electrodos convencionales [4].

El uso de los ultramicroelectrodos se ha incrementado notablemente en los últimos años. Esto se debe a que varios inconvenientes y desventajas que presentan los trabajos electroquímicos, que emplean electrodos convencionales, pueden ser disminuidos o eliminados con el empleo de estos nuevos electrodos.

El empleo de los ultramicroelectrodos presenta, entre otras, las siguientes ventajas:

- Se generan corrientes eléctricas muy pequeñas, reduciendo considerablemente la caída óhmica de la solución.

- Existe una reducción de las corrientes de cargado capacitivo a proporciones insignificantes.

- A medida que disminuye la superficie del electrodo, aumenta la velocidad de transporte de masa permitiendo que los perfiles de concentración se establezcan rápidamente.

- Exhiben una excelente relación señal/ruido.

- La elevada velocidad de transporte de masa permite realizar medidas cinéticas de reacciones de electrodo rápidas.

1.2 Objetivos

Los objetivos de este trabajo están dirigidos al estudio de los efectos de la solvatación específica y de la dinámica de reorientación del solvente en la cinética y termodinámica de reacciones de transferencia electrónica heterogéneas cuando las mismas se realizan en un medio formado ya sea por solventes puros como por mezclas binarias.

Se considera que los sistemas adecuados para este tipo de estudio deben ser cuplas redox orgánicas simples cuya reversibilidad haya sido previamente establecida, es decir, sistemas donde se considera que no existen reacciones químicas homogéneas acopladas ni adsorción del reactivo o productos sobre la superficie del electrodo. Por lo tanto, se propone, como cupla que satisface lo mencionado, la N,N,N',N',tetrametil-p-fenilendiamina (TMPD) y su correspondiente catión radical [5-8].

Es importante destacar que, dado que recientemente se están empleando los ultramicroelectrodos en medidas electroquímicas y que las aplicaciones de los mismos son muy amplias, paralelamente al estudio del efecto de solvente sobre la cinética heterogénea, en este trabajo también se estudia el comportamiento electroquímico de estos electrodos.

1.3 Antecedentes

Los estudios sobre parámetros cinéticos electroquímicos de sistemas redox orgánicos en solventes no acuosos han sido dirigidos, fundamentalmente, a reacciones de transferencia monoeléctronica [9,10]. La información disponible indica que es pequeño el número de cuplas redox orgánicas simples bien caracterizadas en medios no acuosos [9-13]. Por el contrario, se ha puesto mayor énfasis en el estudio de los fenómenos de solvatación de compuestos orgánicos, fundamentalmente aromáticos, desde un punto de vista macroscópico a partir de determinaciones de parámetros termodinámicos [14,15]. En lo que se refiere a la cupla redox propuesta en este plan, Cauquis y cols. mostraron inicialmente, mediante experimentos de voltametría cíclica, la reversibilidad del sistema TMPD/TMPD^{•+} en acetonitrilo [11a], observación verificada posteriormente por otros autores [5,11b]. Es interesante mencionar también trabajos relacionados con estudios sobre la dinámica de reorientación del solvente en reacciones de transferencia electrónica heterogénea en cuplas redox simples, tales como las correspondientes a la familia de las p-fenilendiaminas metiladas, íntimamente relacionadas estructuralmente con la TMPD [10b,16].

Todos los estudios mencionados precedentemente se han realizado en presencia de solventes puros y, a los fines de establecer los efectos de la dinámica de reorientación y/o polaridad en el mecanismo de transferencia electrónica, se han utilizado solventes con distintas propiedades, no siendo descartable la posibilidad que existan distintas interacciones con el reactivo y/o producto de la reacción de transferencia. Recientemente, se han propuesto modelos físicos que tienen en cuenta los efectos de solvatación específica sobre la termodinámica y cinética de transferencia electrónica. Estos modelos tienen en cuenta distintas contribuciones, a la energética global del proceso de transferencia electrónica, provenientes, por una parte, de cambios en el enlace hidrógeno entre soluto-solvente, interacciones no-específicas con las moléculas de solvente (incluyendo la polarizabilidad del mismo) y efectos diferenciales de los distintos estados de oxidación del soluto sobre el orden interno del solvente [17a] y, por otra parte, utilizan correlaciones con parámetros de solventes, tales como los conocidos parámetros solvatocrómicos de Taft [17b].

Por otra parte, una manera de lograr una variación gradual en la polaridad del medio y, en consecuencia, en otras propiedades tales como capacidad para formar unión puente hidrógeno, índices de refracción, permitividades dieléctricas, etc., es trabajar con mezclas binarias de solventes donde los componentes puros presenten diferencias en las propiedades antes mencionadas. Una ventaja que presentan estas mezclas es que se elimina la posibilidad de que se produzcan cambios estructurales pronunciados, que podrían observarse si se cambiara la naturaleza del solvente. Las interacciones que sufre un dado soluto en estas mezclas binarias se conoce como "solvatación preferencial". Algunos modelos teóricos [18,19] intentan explicar interacciones dieléctricas en el fenómeno de solvatación preferencial, separándolas de las interacciones específicas. Mediante estudios sobre transferencia electrónica óptica en dímeros de valencia mixta basados en complejos de rutenio, realizados en mezclas acetonitrilo-dimetilsulfóxido, se ha logrado establecer una marcada diferencia en la tendencia a la solvatación del catión

complejo por el solvente más básico, fundamentalmente en la primera capa molecular de solvente y su reorientación durante el fenómeno de transferencia electrónica, aún a bajas fracciones molares del mismo [20,21]. De estos estudios, ha logrado establecerse el número de moléculas de solvente que solvatan preferentemente al soluto y el cambio energético debido a su reorganización en el proceso de transferencia electrónica [20,21].

Por su parte, los estudios de efecto de solvente en electroquímica utilizando mezclas binarias de solventes comienzan a desarrollarse, aproximadamente, en el año 1975. Así, Bher y col. realizan estudios en reacciones de transferencia de iones en mezclas de agua/solvente orgánico y propone el primer modelo sencillo para explicar las variaciones de los parámetros cinéticos encontrados [22a]. A partir de este modelo comenzaron a realizarse más estudios y a extender los mismos a reacciones de transferencia de electrones llegando al modelo propuesto por Galus y col. [22b] donde, a partir de estudios espectrofotométricos y electroquímicos realizados paralelamente sobre estos sistemas se ha propuesto que, tanto la composición de la capa superficial del electrodo como la de la capa de solvatación de las especies oxidada y reducida de la sustancia electroactiva, son los principales factores que determinan la cinética de tales sistemas [23].

Por otra parte, en nuestro laboratorio se han estado estudiando también procesos similares a los arriba mencionados desde hace varios años [7,24]. Los primeros estudios relacionados específicamente a cinética electroquímica estuvieron orientados a la determinación de parámetros cinéticos típicos sin considerar efectos de solvente. Así, los estudios sobre la cinética heterogénea de TMPD en acetonitrilo sobre electrodos de platino y carbón vítreo se han realizado en presencia de distintos electrolitos soporte, estableciéndose un mecanismo de reacción del tipo de "no-enlace" (esfera externa), donde la principal contribución a la energía de activación del proceso es debida a la repolarización del solvente [25]. Se han observado coincidencias entre los valores de las

constantes de velocidad formales, k_f^0 y coeficientes de transferencia $(1-\alpha)$, obtenidos por diferentes técnicas electroquímicas, tales como cronocoulometría, semi-integración de voltogramas y diferencias entre potenciales de pico obtenidos por voltametría cíclica [25].

Posteriormente se realizaron estudios de efecto de solvente sobre la cupla TMPD/TMPD⁺, en distintos solventes puros, donde se analizó, por un lado, las variaciones de las velocidades de transferencia electrónica con propiedades de solventes tales como las polaridades y tiempos de relajación dieléctricos y, por otro lado, la termodinámica de la transferencia de carga con distintos parámetros de solventes, tales como permitividades dieléctricas, parámetros de Gutmann y parámetros solvatocrómicos de Taft [26].

Se encontró también que la velocidad de transferencia electrónica para TMPD no depende exclusivamente de las propiedades dieléctricas del solvente como lo predicho por la teoría de Marcus para la electrooxidación de especies [27]. Por el contrario, se observó que la dinámica de reorientación del solvente [28] afecta la cinética de la electrooxidación de TMPD sobre electrodos de Pt. Así, los resultados experimentales fueron explicados considerando que las constantes de velocidad formales dependen tanto del parámetro de polaridad (Marcus) como de la dinámica de reorientación del solvente a través del tiempo de relajación longitudinal (τ_L) de los mismos.

De acuerdo a todo lo mencionado anteriormente, surge la importancia e interés de continuar el estudio de efecto de solvente sobre la cinética heterogénea de cuplas redox orgánicas en mezclas binarias de solvente.

1.4 Referencias

- 1- N. Menshutkin; *Z. Phys. Chem.*, 6(1890)41.
- 2- A. Ben Naim; *Cell Biophysics*, 12(1988)255.
- 3- C. Reichardt; "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", 2nd Ed., V.C.H., Alemania (1990).
- 4- M. I. Montenegro, M. A. Queirós, J. L. Daschbach; "Microelectrodes: Theory and Applications", NATO ASI Series, Vol. 197, Kluwer Academic Publishers, Dordrech (1990).
- 5- D. L. Jeanmarie, R. P. Van Duyne, *J. Electroanal. Chem.*, 66(1975)235.
- 6- H. Debrodt, K. E. Heusler, E. W. Grabner, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 83(1979)1019.
- 7- M. A. Zón, H. Fernández, L. Sereno, J. J. Silber, *Electrochim. Acta*, 32(1987)71.
- 8- R. M. Buchanan, G. S. Calabrese, T. J. Sobieralski, M. S. Wrigton, *J. Electroanal. Chem.*, 153(1983)129.
- 9- a) D. A. Corrigan, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.*, 106(1980)287.
b) D. A. Corrigan, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.*, 233(1987)161.

- 10- a) N. Koizumi, S. Aoyagui, *J. Electroanal. Chem.*, 139(1982)69.
b) A. Kapturkiewicz, W. Jaenicke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, 83(1987)2727.
c) A. Kapturkiewicz, B. Behr, *J. Electroanal. Chem.*, 174(1984)187.
- 11-a) G. Cuaquis, D. Serve, *Anal. Chem.*, 44(1972)2222.
b) R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.*, 95(1973)164
- 12- M. C. Miras, J. J. Silber, L. Sereno, *J. Electroanal. Chem.*, 201(1986)367.
- 13- M. A. Zón, H. Fernández, *J. Electroanal. Chem.*, 295(1990)41.
- 14-a) J. S. Jaworski, *Electrochim. Acta*, 31(1986)85.
b) J. S. Jaworski, *Monatshefte für Chemie*, 117(1986)151.
c) J. S. Jaworski, *Z. Phys. Chem.*, 153(1987)221.
d) J. S. Jaworski, *J. Electroanal. Chem.*, 219(1987)209.
e) J. S. Jaworski, *Electrochim. Acta*, 33(1988)717.
- 15-a) B. Padeuszek, M. Kalinowski, *Electrochim. Acta*, 28(1983)639.
b) M. Svaan, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand.*, B35(1981)559.
c) M. Svaan, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand.*, B38(1984)767.
- 16- M. Opallo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans I*, 82(1986)339.
- 17-a) P. A. Lay, *J. Phys. Chem.*, 90(1986)878.
b) M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, R. W. Taft, *J. Org. Chem.*, 48(1983)2877.

- 18- a) K. S. Nitsche, P. Suppan, *Chimia.*, 36(1982)346.
b) P. Suppan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, 83(1987)495.
- 19- R. Cattana, J. Perez, J. J. Silber, J. Anunziata, *Spectrochim Acta* 49A(1993)903.
- 20- R. L. Blackburn, J. T. Hupp, *J. Phys. Chem.* 92(1988)2817.
- 21- R. L. Blackburn, S. K. Doorn, J. A. Ruberts, J. T. Hupp; *Langmuir*, 5(1989)696.
- 22- a) B. Behr, J. Taraszewska, *Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochemistry*, 58(1975)71.
b) K. Maksymiuk, J. Stroka, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.* 248(1988)35.
- 23- a) C. Cronmolly, K. C. Pillai, W. E. Waghorne, *J. Electroanal. Chem.* 207(1986)177.
b) W. Gorski, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.* 237(1987)209.
c) J. Wilson, O. H. K. Ting, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.* 247(1988)85.
d) M. Certnarska, J. Stroka, *J. Electroanal. Chem.*, 234(1987)71.
- 24- M. A. Zón, H. Fernández, L. Sereno, J. J. Silber, *Electrochim. Acta*, 32(1987)1733.
- 25- H. Fernández, M. A. Zón, *J. Electroanal. Chem.*, 283(1990)251.
- 26- H. Fernández, M. A. Zón, *J. Electroanal. Chem.*, 332(1992)237.

- 27- a) R. A. Marcus, *Can. J. Chem.*, 37(1959)155.
b) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 43(1965)679.
c) R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 15(1964)155.
- 28- a) M. J. Weaver, T. Gennett, *Chem. Phys. Lett.*, 113(1985)213.
b) L. Zusman, *Chem. Phys.*, 49(1980)295.
c) I. V. Alexandrov, *Chem. Phys.*, 51(1980)449.
d) D. F. Calef, P. G. Wolynes, *J. Phys. Chem.*, 87(1983)3387.
e) D. F. Calef, P. G. Wolynes, *J. Phys. Chem.*, 78(1983)470.
f) F. Sanchez Burgos, M. L. Moyá, M. Galán, *Prog. Reaction Kinetics*, 19(1994)1.

CAPITULO II

FUNDAMENTOS TEORICOS

II.1 Introducción

La electroquímica estudia cambios químicos asociados con transferencia de cargas entre dos fases. La transferencia de carga puede ocurrir *homogéneamente*, es decir en el seno de una fase (solución) o *heterogéneamente*, sobre la superficie de un electrodo. Para asegurar la electroneutralidad, dos o más hemireacciones de transferencia de carga deben llevarse a cabo en direcciones opuestas simultáneamente. Para el caso de transferencia de carga heterogénea estas hemireacciones usualmente ocurren en electrodos diferentes. Cuando la suma de los cambios de energía libre de estos electrodos es negativa es posible obtener energía eléctrica del sistema (baterías). Si, por el contrario, los cambios de energía libre son positivos, hay que entregar energía eléctrica al sistema para obligar a que ocurra la reacción química (electrólisis) [1]. A continuación se describen brevemente estos últimos procesos como así también los fundamentos teóricos de las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo.

II.2 Naturaleza de las reacciones de electrodo

Las reacciones de electrodo o heterogéneas tienen lugar en la región interfacial electrodo-solución. En esta región existe una distribución de cargas que difiere de la del seno de la solución. Como consecuencia, existen distintos procesos fisicoquímicos que se producen en la interfase. En general, puede clasificarse a estos procesos como *Faradaicos* y *No-Faradaicos*. Los primeros comprenden aquellos procesos donde ocurre una transferencia de carga a través de la interfase, la cual causa una oxidación o reducción según el sentido en que fluyan los electrones. Estos procesos



1911

...

...

Main body of text, very faint and illegible.

...

Bottom section of text, very faint and illegible.



son denominados faradaicos porque están gobernados por la *ley de Faraday*, la cual establece que la magnitud del cambio químico causada por el flujo de corriente es proporcional a la cantidad de carga que pasa por la interfase.

Por otra parte se denominan no-faradaicos a aquellos procesos que transcurren sin transferencia de carga a través de la interfase [2]. Estos procesos, tales como la adsorción y/o desorción de especies, solventes, etc., cambian la estructura de la interfase electrodo-solución a medida que cambia el potencial de electrodo o la composición de la solución. Los procesos no-faradaicos están asociados a corrientes capacitivas transitorias.

Cuando ocurre una reacción de transferencia de cargas en la interfase pueden presentarse simultáneamente ambos procesos. En general, los procesos faradaicos son los de mayor interés en estudios electroquímicos. Sin embargo, los efectos de los procesos no-faradaicos deben tenerse en cuenta en el análisis de los datos electroquímicos si se desea obtener información correcta acerca de la transferencia de carga.

El electrodo, en la transferencia de carga, puede actuar como fuente (reducción) o como sumidero (oxidación) de los electrones transferidos a o desde las especies en solución. Para que la transferencia electrónica ocurra, debe existir una correspondencia entre las energías de los orbitales electrónicos del dador y aceptor donde la transferencia tiene lugar. En el electrodo, este nivel es el orbital más alto ocupado, el cual es denominado nivel de energía de Fermi, E_F , y en las especies solubles es simplemente el orbital del electrón de valencia que será entregado o recibido. Para lograr tal correspondencia el nivel de energía de Fermi del electrodo es modificado haciendo el potencial del electrodo suficientemente negativo (reducción) ó suficientemente positivo (oxidación).

Los valores de los potenciales pueden ser controlados externamente. Así, es posible controlar el camino y la extensión en que deseamos que ocurra una reacción de electrodo.



The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records and the role of the various departments involved in the process. It highlights the need for clear communication and coordination between different units to ensure that all necessary information is captured and processed correctly.

The second section details the specific procedures and protocols that must be followed to maintain these records. This includes instructions on how to handle incoming documents, how to categorize and index them, and how to ensure their long-term preservation. The document emphasizes the importance of consistency and attention to detail in every step of the process.

The third part of the document addresses the challenges and potential pitfalls associated with record-keeping. It identifies common areas where errors often occur, such as misfiling or incomplete entries, and provides strategies to avoid these mistakes. It also discusses the importance of regular audits and reviews to ensure the integrity and accuracy of the records over time.

Finally, the document concludes with a summary of the key points and a call to action for all staff members. It stresses that maintaining accurate records is not just a clerical task, but a critical component of the organization's overall success and accountability.



Es necesario destacar la importancia de la estructura de la región interfacial ya que un cambio en la distribución de cargas en esta región respecto de la del seno de la solución implica que los reactivos no poseen los mismos niveles de energía que los del seno de la solución, debiendo, necesariamente, ajustar su conformación a esta nueva distribución de cargas para que la transferencia del electrón pueda ocurrir [1].

II.3 Celdas electroquímicas y Potenciales de celda

En los puntos anteriores se describió brevemente algunos de los procesos y factores que afectan la transferencia de carga a través de interfases. A continuación se describen las interfases de interés.

Una de las dos fases que contribuye a la interfase de interés es un electrolito, el cuál es simplemente una fase a través de la cuál la carga es transportada por el movimiento de los iones. Los electrolitos pueden ser soluciones líquidas, sales fundidas o sólidos iónicamente conductores. La segunda fase es un electrodo, donde la carga es transportada por movimiento electrónico. Los electrodos pueden ser sólidos ó líquidos y de diversos materiales conductores o semiconductores de la electricidad.

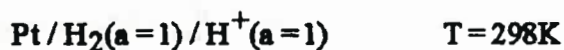
Es natural estar interesados en los eventos que pueden ocurrir en una sola interfase. Sin embargo, no podemos, experimentalmente, tener una interfase aislada, sino que se debe estudiar un conjunto de interfases llamadas *celdas electroquímicas*. Estos sistemas son definidos generalmente como dos electrodos separados por una fase de electrolito.

En general existe una diferencia de potencial medible entre los dos electrodos, esté pasando corriente o no. Esta diferencia es realmente una manifestación del conjunto de todas las diferencias de potencial eléctrico de la distribución de cargas de todas las interfases existentes.

La magnitud de la diferencia de potencial en una interfase afecta las energías relativas de los portadores en las dos fases, por lo tanto, controla la dirección de la transferencia de carga. De este

modo, la medida y control de los potenciales de celda (la diferencia de potencial a través de los electrodos de una celda) es uno de los aspectos más importantes de la electroquímica experimental.

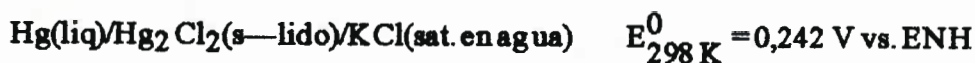
La reacción química total que tiene lugar en una celda puede ser dividida en dos hemireacciones independientes, las cuales describen los cambios químicos reales en los dos electrodos. Cada hemireacción responde a la diferencia de potencial interfacial para el correspondiente electrodo. La mayoría de las veces se está interesado en solamente una de estas reacciones; el electrodo donde ocurre es denominado *electrodo de trabajo o indicador*. Para establecer el potencial eléctrico absoluto de esta interfase se debe, por definición, evaluar el trabajo requerido para traer una carga de prueba positiva y de masa nula desde el infinito al interior de la fase. Desafortunadamente, no se puede evaluar experimentalmente la diferencia de potencial de una interfase electrodo-solución aislada, ya que solo es medible la diferencia de potencial entre dos conductores electrónicos. Sin embargo, los potenciales de electrodo de las hemireacciones, se pueden referir al potencial de un *Electrodo de Referencia Patrón*. Este electrodo trabaja con una hemireacción en condiciones normalizadas de manera que su potencial se mantiene constante y de esta manera es posible controlar el potencial del electrodo de trabajo. Un ejemplo de este tipo de electrodo es el *Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH)*:



donde las barras separadoras indican las distintas fases que componen el electrodo y entre paréntesis se indican las correspondientes actividades.

Todos los potenciales electroquímicos y las FEM de reducción se tabulan con respecto a él, cuyo potencial absoluto se define como cero.

Por razones prácticas, se utilizan normalmente como electrodos de referencia interfases cuasi-idealmente no polarizables [2] diferentes del electrodo normal de hidrógeno. Por ejemplo, el electrodo de calomel saturado (ECS), que se representa por [3]:

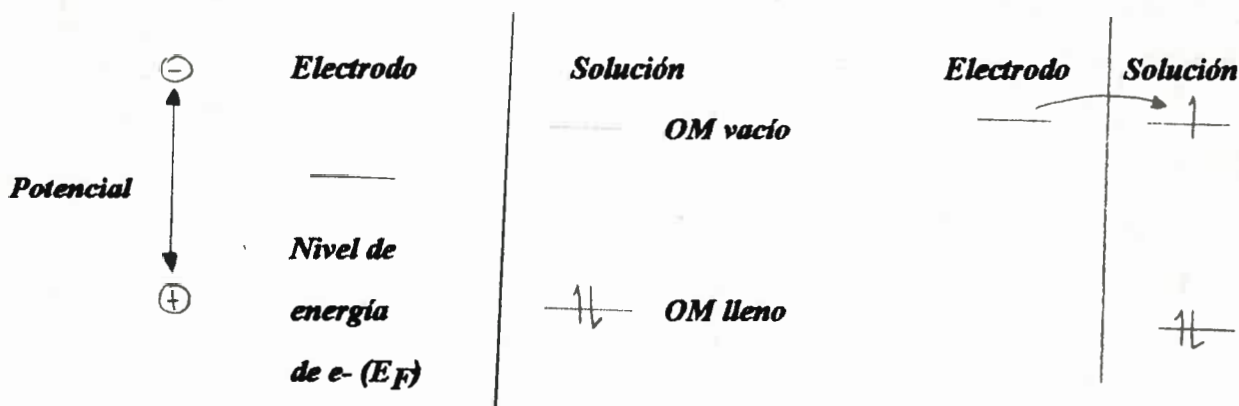
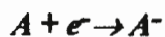


Este electrodo fué utilizado como electrodo de referencia en este trabajo.

Debido a que el electrodo de referencia tiene una composición constante su potencial es fijo, por lo tanto cualquier cambio en la celda será atribuible al electrodo de trabajo. Se dice que se controla u observa el potencial del electrodo de trabajo respecto del referencia y esto es equivalente a observar o controlar la energía de los electrones dentro del electrodo de trabajo.

Llevando el electrodo a potenciales más negativos la energía de los electrones es aumentada y, eventualmente pueden alcanzar un nivel tan alto como para ocupar estados vacantes sobre las especies en el electrolito. En este caso existirá un flujo de electrones desde el electrodo a la solución (corriente de reducción), Figura 1 a. De la misma manera, la energía de los electrones puede ser disminuida por imposición de un potencial más positivo y de esta manera los electrones sobre los solutos en el electrolito encontrarán una energía más favorable sobre el electrodo provocando su transferencia. El flujo electrónico desde la solución al electrodo es una corriente de oxidación (Figura 1 b). El potencial crítico al cuál estos procesos ocurren está relacionado al potencial standard, E^0 , que tiene un valor determinado para la sustancia química específica en el sistema.

a) REDUCCION



b) OXIDACION

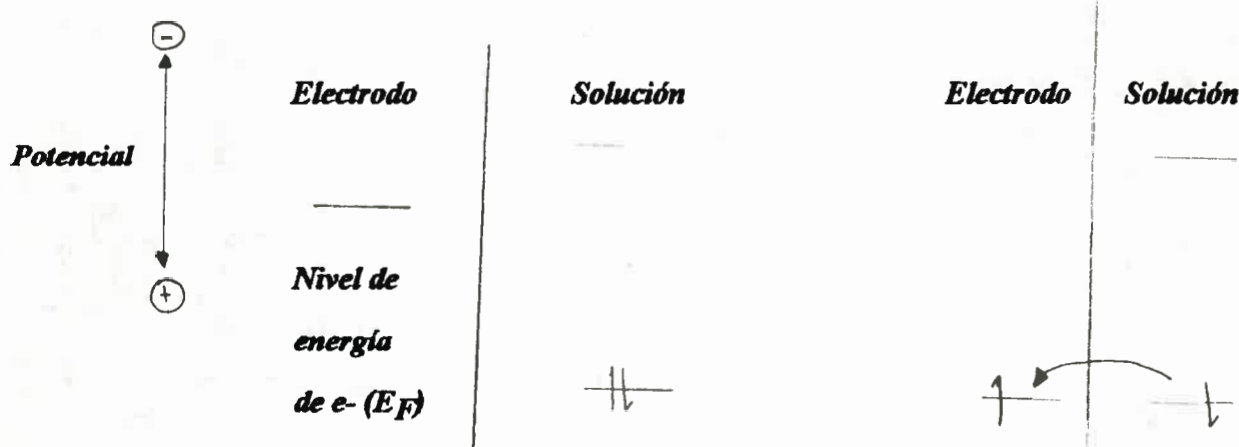


Figura 1: Representación de un proceso de reducción (a) y de oxidación (b) para la especie A en solución.

En general, cuando el potencial de un electrodo es cambiado desde su valor de equilibrio (o corriente cero) a un potencial más negativo, la sustancia que se reducirá primero, suponiendo que todas las posibles reacciones de electrodo son rápidas, es el oxidante con E^0 menos negativo. Por ejemplo, para un electrodo de Pt inmerso en una solución acuosa conteniendo 0,01 M de Fe^{+3} ($E^0 =$

+0,77 V vs. ENH), Sn^{+4} ($E^0 = +0,15$ V vs. ENH) y Ni^{+2} ($E^0 = -0,25$ V vs. ENH) en HCl 1 M, la primera sustancia en reducirse será Fe^{+3} debido a que el E^0 de su cupla es el más positivo. Por el contrario, si el potencial del electrodo es cambiado a valores más positivos la sustancia que primero se oxidará es la de E^0 menos positivo.

Estas predicciones están basadas sobre consideraciones termodinámicas, de manera que, cinéticas lentas pueden evitar que una reacción ocurra a una velocidad significativa en una región de potencial donde el E^0 indicaría que la reacción fuese posible.

II.4 Variables en un experimento electroquímico

La investigación del comportamiento electroquímico de un dado sistema consiste en mantener constantes ciertas variables de la celda electroquímica y observar como las restantes varían con cambios en las variables controladas. Los parámetros de importancia son mostrados en la Figura 2 .

Otro camino para visualizar un experimento electroquímico es en términos de la forma en la que el sistema en estudio responde a una perturbación. De esta manera, la celda electroquímica es considerada una caja negra a la cual se le aplica una cierta función de excitación (Ej. un salto de potencial) y se mide una cierta función respuesta (Ej. variación de la corriente eléctrica resultante con el tiempo)

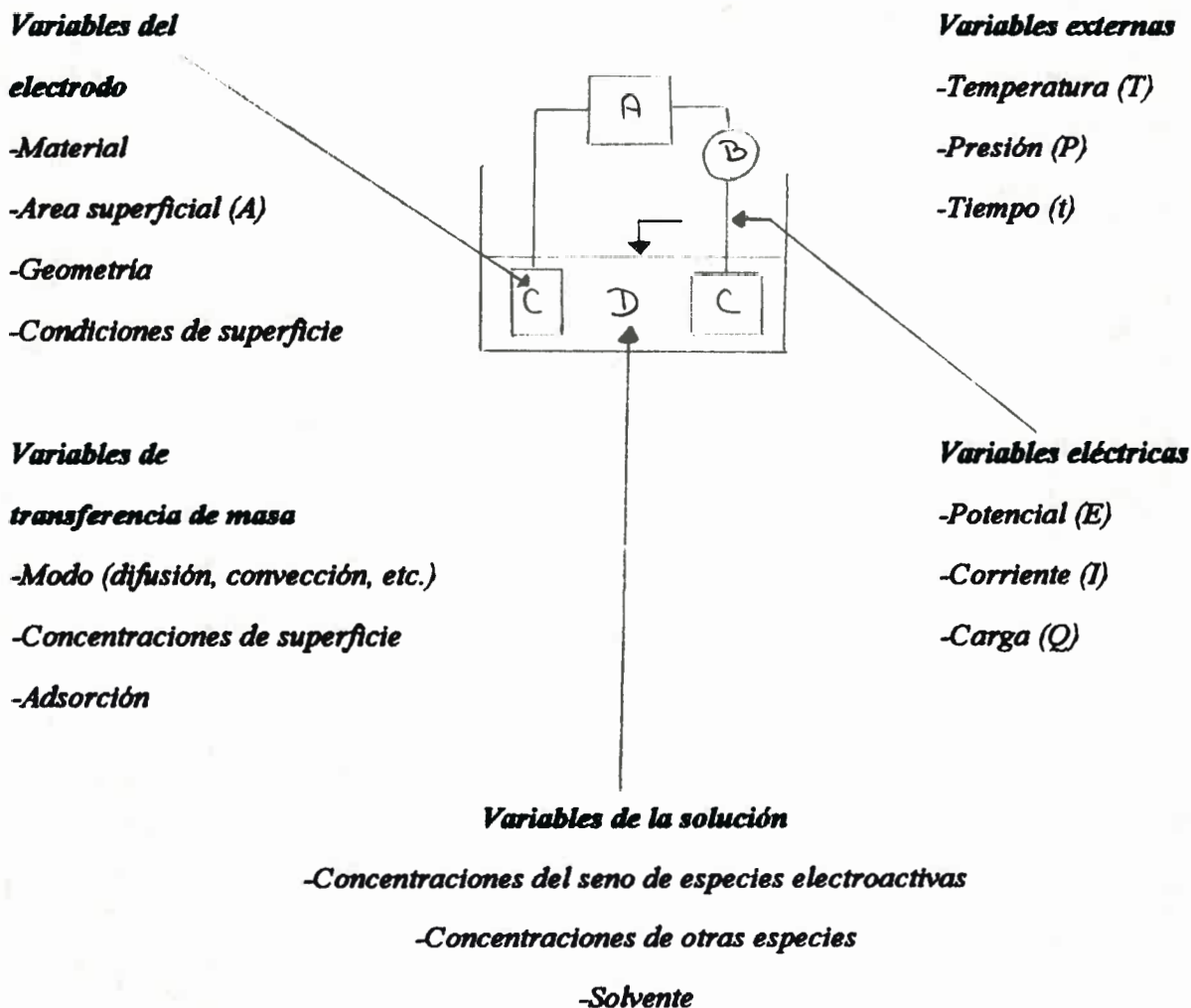


Figura 2: Variables que afectan la velocidad de una reacción de electrodo. A = Fuente de Potencial; B = microamperímetro; C = Electrodo; D = Solución electrolítica.

II.5 Reversibilidad en procesos electroquímicos

Dado que en electroquímica se utilizan asiduamente los adjetivos *reversible* e *irreversible* para referirse a la característica de algún proceso de electrodo, y que su interpretación puede causar

ambigüedad en quienes no se hallen familiarizados con el lenguaje usado en electroquímica, se da a continuación una síntesis breve sobre aspectos formales de la reversibilidad:

a) Reversibilidad química

Si se supone el siguiente proceso de reducción en la superficie de un electrodo:



cuando se produce un flujo de electrones inverso al descrito, el fenómeno que ocurre es exactamente el opuesto al anterior:



el proceso de electrodo es químicamente reversible.

b) Reversibilidad Termodinámica

Un proceso es reversible termodinámicamente cuando un cambio infinitesimal en su fuerza directriz hace que el proceso progrese en esa dirección. Un cambio reversible entre dos estados requiere que éstos estén conectados por una serie continua de estados de equilibrio, y, para atravesarlos, se debe emplear un intervalo de tiempo infinito. Es de notar que si un proceso electroquímico es reversible químicamente puede, o no, ser reversible en sentido termodinámico.

c) Reversibilidad práctica

Dado que los procesos reales ocurren a velocidades finitas, éstos no pueden ser descritos como reversibles en el sentido estricto de la termodinámica. Sin embargo, los procesos electroquímicos pueden ocurrir con suficiente rapidez de manera que las ecuaciones termodinámicas puedan ser aplicadas con bastante exactitud; bajo esas circunstancias, dichos procesos son llamados reversibles en un sentido práctico. Estos procesos cumplen con la ecuación de Nernst o alguna forma derivada de ella:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O^{v_O}}{a_R^{v_R}} \quad (1)$$

donde a_O es la actividad de la forma oxidada y a_R de la forma reducida de la cupla:



mientras los v representan los coeficientes estequiométricos y n el número de electrones intercambiados [2].

Generalmente resulta complicado trabajar con actividades para evaluar los potenciales de las hemireacciones, debido a que los coeficientes de actividad, γ , casi siempre son desconocidos. Una manera de evitar este inconveniente es trabajar con el potencial formal (E_f^0), el cual se define como el potencial de la hemireacción (medido vs. ENH) cuando los coeficientes de actividad de las especies O y R son constantes. Para ello la concentración de las otras sustancias presentes en el medio deben estar en exceso respecto de las concentraciones de O y R.. De esta manera, el E_f^0 queda definido como [2]:

$$E_f^0 = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_O^{v_O}}{\gamma_R^{v_R}} \quad (3)$$

La ecuación de Nernst puede escribirse nuevamente como:

$$E = E_f^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^{VO}}{C_R^{VR}} \quad (4)$$

II.6 Cinética de reacciones de electrodo

Consideremos dos sustancias A y B vinculadas por una reacción elemental unimolecular como la siguiente:



La velocidad del proceso directo, v_1 , es:

$$v_1 = k_1 C_A \quad (6)$$

mientras que la velocidad de la reacción inversa es:

$$v_{-1} = k_{-1} C_B \quad (7)$$

donde k_1 y k_{-1} son las constantes de velocidad para cada proceso, respectivamente.

La velocidad de conversión neta de A a B es:

$$v_{\text{net}} = k_1 C_A - k_{-1} C_B \quad (8)$$

En el equilibrio, la conversión neta es cero, por lo tanto:

$$k_1/k_{-1} = K = C_B/C_A \quad (9)$$

donde K es la constante de equilibrio aparente.

La teoría cinética predice una razón de concentraciones constante en el equilibrio tal como lo hace la termodinámica. De esta manera, en el límite del equilibrio las ecuaciones cinéticas deben coincidir con las ecuaciones termodinámicas. La cinética describe la evolución del flujo de masa a través del sistema en el tiempo, incluyendo tanto la aproximación al estado de equilibrio como la mantención dinámica de este estado. Por su parte, la termodinámica describe solamente el equilibrio. En el equilibrio, las velocidades de conversión de A y B son iguales y se las suele denominar velocidad de intercambio, v_0 :

$$v_0 = k_1 C_A(\text{eq}) = k_{-1} C_B(\text{eq}). \quad (10)$$

Para una reacción de electrodo, el equilibrio está caracterizado por la ecuación de Nernst, la cual vincula el potencial del electrodo con las actividades en el seno de la solución de los participantes (ecuación (1)). Cualquier teoría de cinética de electrodo debe predecir este resultado bajo las condiciones correspondientes.

Consideremos la reacción de la ecuación (2). El proceso directo ocurre a una velocidad v_1 la cual debe ser proporcional a la concentración en la superficie de R. Si expresamos la concentración de R a una distancia x desde la superficie del electrodo y al tiempo t , como: $C_R(x,t)$, la concentración de superficie será $C_R(0,t)$. La constante de proporcionalidad que vincula la velocidad con la concentración es la constante de velocidad, k_1 :

$$v_1 = k_1 C_R(0,t) \quad (11)$$

Esta velocidad, que es la correspondiente a la reacción electroquímica, es directamente proporcional a la corriente (I) que circula por el circuito externo. Esto se demuestra a través de la ley de Faraday:

$$Q = nFN \quad (12)$$

donde Q es la carga eléctrica intercambiada, n el número de electrones que se intercambia por mol de sustancia electrolizada, F es la constante de Faraday (carga de un mol de electrones) y N es el número de moles electrolizados. Tomando la derivada de ambos miembros con respecto al tiempo, se tiene que:

$$\partial Q / \partial t = I = nF \partial N / \partial t \quad (13)$$

donde $\partial N / \partial t$ (moles por segundo) es la velocidad (v) con que ocurre el proceso electroquímico. Por lo tanto la ecuación (11) es igual a:

$$v_1 = I_a / nFA \quad (14)$$

Dado que la reacción directa es una oxidación habrá una corriente anódica I_a , de la misma forma, para la reacción inversa existe una corriente catódica, I_c .

$$v_{-1} = k_{-1} C_O(0,t) = I_c / nFA \quad (15)$$

La velocidad de la reacción neta es:

$$v_{\text{net}} = v_1 - v_{-1} = k_1 C_R(0,t) - k_{-1} C_O(0,t) = I/nFA \quad (16)$$

y tenemos:

$$I_{\text{net}} = I_a - I_c = nFA \left\{ k_1 C_R(0,t) - k_{-1} C_O(0,t) \right\} \quad (17)$$

Se debe notar que la velocidad de las reacciones heterogéneas se describen de distinta manera que las homogéneas. En los sistemas heterogéneos la reacción ocurre sobre una superficie, de ahí que debemos tomar la constante para un área interfacial unitaria. Las dimensiones son $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$. De este modo, las constantes de velocidad heterogéneas tienen dimensiones de cm s^{-1} , si las concentraciones se expresan como mol cm^{-3} . Debido a que la interfase puede responder solamente a sus vecinos inmediatos, las concentraciones que van en las expresiones de velocidad son siempre concentraciones de superficie, las cuales pueden diferir de aquellas del seno de la solución.

También queda claro que cualquier especie que participe en la reacción redox heterogénea tendrá un comportamiento cinético que estará fuertemente influenciado por la diferencia de potencial interfacial. En el próximo punto se describe la dependencia de la constante de velocidad (k) con el potencial (E) [2].

II.6.1 Derivación de la dependencia de k con el potencial

Consideremos el proceso general de la ecuación (2), y supongamos que los perfiles de energía libre en función de la coordenada de reacción tiene la forma general que se muestra en la figura 3.

La barrera para la oxidación a este potencial, ΔG_a^* , es ahora menor que ΔG_{0a}^* en una fracción del cambio de energía total. Llamemos a esta fracción $1-\alpha$, donde α puede tomar valores entre 0 y 1. El coeficiente de transferencia α , es una medida de la simetría de la barrera de energía. De este modo tenemos:

$$\Delta G_a^* = \Delta G_{0a}^* - (1-\alpha)nFE \quad (18)$$

Si se analiza la figura 3 se observa que la barrera catódica, ΔG_c^* , al potencial E es más alta que ΔG_{0c}^* en αnFE , por lo tanto:

$$\Delta G_c^* = \Delta G_{0c}^* + \alpha nFE \quad (19)$$

Asumiendo ahora que las constantes de velocidad tienen la forma de Arrhenius, de manera tal que puedan ser expresadas como:

$$k_1 = A_1 e^{-\Delta G_a^*/RT} \quad (20)$$

$$k_{-1} = A_{-1} e^{-\Delta G_c^*/RT} \quad (21)$$

Insertando las expresiones correspondientes a las energías de activación (ecs. (18 y 19)) se obtiene:

$$k_1 = A_1 e^{-\Delta G_a^*/RT} e^{(1-\alpha)nfE} \quad (22)$$

$$k_{-1} = A_{-1} e^{-\Delta G_c^*/RT} e^{-\alpha nfE} \quad (23)$$

donde $f = F/RT$. El primero de los dos factores de estas expresiones forma un producto que es independiente del potencial y es igual a la constante de velocidad para $E=0$ sobre la escala en uso, a la cual designamos como k_1^0 o k_{-1}^0 :

$$k_1 = k_1^0 e^{(1-\alpha)nfE} \quad (24)$$

$$k_{-1} = k_{-1}^0 e^{-\alpha nfE} \quad (25)$$

Consideremos ahora el caso especial en el cual la interfase está en equilibrio con una solución en la cual $C_O^* = C_R^*$. De este modo, $E = E_f^0$ y $k_1 C_R^* = k_{-1} C_O^*$, lo cual implica que $k_1 = k_{-1}$, esto es:

$$k_1^0 e^{(1-\alpha)nfE_f^0} = k_{-1}^0 e^{-\alpha nfE_f^0} = k_f^0 \quad (26)$$

donde k_f^0 recibe el nombre de *constante de velocidad formal* y corresponde al valor de k_1 y k_{-1} para $E = E_f^0$. Sustituyendo la ecuación (26) en la (24) y (25), se obtiene finalmente:

$$k_1 = k_f^0 e^{(1-\alpha)nf(E-E_f^0)} \quad (27)$$

$$k_{-1} = k_f^0 e^{-\alpha nf(E-E_f^0)} \quad (28)$$

k_f^0 se interpreta como una medida de la facilidad cinética de la cupla redox. Un sistema con un valor grande de k_f^0 alcanzará el equilibrio en una escala corta de tiempo, pero un sistema con k_f^0 pequeño será lento.

Es importante notar que k_1 y k_{-1} pueden alcanzar valores considerables aunque k_f^0 sea pequeña, esto se logra aplicando un E relativo a E_f^0 lo suficientemente grande.

II.6.2 Condiciones de equilibrio

En el equilibrio la corriente neta (I) es cero. Al no fluir corriente no existe un gradiente de concentración, por lo tanto, las concentraciones en la superficie ($x=0$) son las mismas que las del seno de la solución, y, por lo tanto, el potencial de electrodo responderá a las concentraciones de O y R en el seno de la solución. Insertando las ecuaciones (27) y (28) en la ecuación (17) obtenemos la dependencia I - E :

$$I = nFAk_f^0 \left\{ C_R(0,t) e^{(1-\alpha)nf(E-E_f^0)} - C_O(0,t) e^{-\alpha nf(E-E_f^0)} \right\} \quad (29)$$

Si $I=0$ se tiene:

$$nFAk_f^0 C_O(0,t) e^{-\alpha nf(E_{eq}-E_f^0)} = nFAk_f^0 C_R(0,t) e^{(1-\alpha)nf(E_{eq}-E_f^0)} \quad (30)$$

en donde E_{eq} es el potencial de equilibrio correspondiente a $I=0$. En situación de equilibrio, las concentraciones de O y R sobre la superficie del electrodo son las del seno de la solución, por lo tanto, reordenando la ecuación (30), se obtiene:

$$e^{nf(E_n - E_0')} = C_O^*/C_R^* \quad (31)$$

La cual es simplemente una forma exponencial de la ecuación de Nernst.

Aunque en el equilibrio la I neta es cero, en realidad existe una actividad faradaica balanceada, la cual puede expresarse en lo que denominamos corriente de intercambio, I_0 , la cuál es igual en magnitud a la I_c o I_a y será definida posteriormente.

II.6.3 Factores que afectan la velocidad de una reacción de electrodo

Consideremos nuevamente la reacción de electrodo, expresada en la ecuación (2), compuesta de una serie de etapas que causan la conversión de la especie reducida disuelta, R , a la forma oxidada, O , también en solución. Tal serie de etapas gobiernan la velocidad del proceso de electrodo y, en consecuencia, la corriente eléctrica [2,4], a saber:

- 1) Procesos de transporte de materia entre el seno de la solución y la superficie del electrodo y viceversa.
- 2) Reacciones de transferencia de carga heterogéneas.
- 3) Reacciones químicas precediendo o siguiendo a la transferencia electrónica.
- 4) Otras reacciones de superficie tales como adsorción, desorción o cristalización (electrodeposición).

Los procesos más simples involucran solamente transferencia de masa de un reactivo al electrodo (etapa 1) y transferencia electrónica heterogénea no involucrando especies adsorbidas (etapa 2) y posterior transferencia de masa del producto hacia el seno de la solución.

Cualquiera de estas etapas puede controlar la velocidad del proceso global de electrodo. Si la velocidad está determinada por la transferencia de materia entre el seno de la solución y el electrodo, el proceso es denominado *difusional*.

Por otra parte, si la etapa determinante de la velocidad de reacción global es la transferencia de carga se dice que el proceso tiene *control activado*.

Dependiendo de la escala de tiempos en que se realice el experimento, es posible estudiar ambos procesos separadamente y determinar los parámetros característicos de cada uno de ellos.

II.7 Reacciones controladas por transferencia de masa. Control Difusional

Las reacciones de electrodo más simples son aquellas en las cuales la cinética de todas las transferencias de electrónicas y reacciones químicas asociadas con ellas son muy rápidas comparadas con aquellas de los procesos de transferencia de masa. Bajo estas condiciones, el sistema puede ser tratado en forma simple ya que: a) las reacciones homogéneas pueden ser consideradas en equilibrio y b) las concentraciones de superficie de las especies involucradas en los procesos faradaicos están relacionadas al potencial de electrodo por la ecuación de Nernst (ecuación (1)).

La velocidad neta de la reacción, v , está entonces gobernada totalmente por la velocidad a la cual las especies electroactivas llegan a la superficie del electrodo. Este tipo de reacciones de electrodo son denominadas *reversibles* o *nerstianas* debido a que las reacciones químicas obedecen las relaciones termodinámicas.

II.7.1 Modos de transferencia de masa

II.7.2 Transporte

Para discutir el concepto de transporte de solutos en medios líquidos es útil introducir primero el concepto de *densidad de flujo*. La *densidad de flujo* es una medida de la cantidad de soluto que atraviesa la unidad de área de una superficie especificada en la unidad de tiempo. De este modo, si dN_i son los moles de la especie i que cruzan un área A en un tiempo dt , entonces, la densidad de flujo j_i de i está definida como:

$$j_i = \frac{1}{A} \frac{dN_i}{dt} \quad (32)$$

La superficie especificada no necesita ser planar y siempre se elige una superficie que esté en ángulo recto con respecto a la dirección del transporte. Las densidades de flujo siempre son positivas cuando la dirección del transporte coincide con el incremento en el valor de las coordenadas espaciales, el cual generalmente se considera desde el electrodo de trabajo hacia la solución.

Relacionado con la densidad de flujo surge la cantidad conocida como *flujo total*, que se denota como J_i . El mismo se define como la velocidad a la cual la especie i cruza una superficie especificada. Si esa superficie tiene un área A y la densidad de flujo a través de ella es uniforme, entonces tenemos:

$$J_i = \frac{dN_i}{dt} = A j_i \quad (33)$$

J tiene unidades de mol s^{-1} y J_i $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

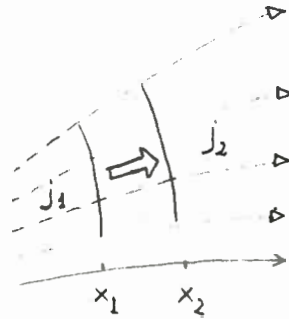
Para una densidad de flujo no uniforme, J_i está dada por la integral sobre la superficie total de interés:

$$\int_A j_i dA \quad (34)$$

La densidad de flujo está relacionada de una manera muy simple a la concentración local C_i de la especie y a su velocidad promedio v_i en la dirección del transporte:

$$j_i = v_i C_i \quad (35)$$

Existen otras leyes de transporte que son obedecidas independientemente del mecanismo de transporte. Consideremos que el transporte se lleve a cabo como se muestra en el siguiente esquema:



El cambio en la concentración de la especie i en esta región viene dada por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{incremento} \\ \text{en concentración} \end{array} \right\} = \frac{(\text{moles que entran}) - (\text{moles que salen})}{\text{volumen}}$$

y si esto ocurre durante un intervalo de tiempo dt tenemos:

$$dC = \frac{j_1 A_1 dt - j_2 A_2 dt}{V} \quad (36)$$

Donde A_1 y A_2 son las áreas de las fases a través de las cuales ocurre el transporte. Si la distancia $(x_2 - x_1)$ tiene un valor pequeño δx , entonces podemos reemplazar j_2 por $j_1 + (\partial j / \partial x) \delta x$, A_2 por $A_1 + (\partial A / \partial x) \delta x$ y V por $A_1 \delta x$. Por último, dividiendo por dt y cancelando términos se obtiene:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx -\frac{\partial j}{\partial x} - \frac{j_1}{A_1} \frac{\partial A}{\partial x} - \frac{\delta x}{A_1} \frac{\partial j}{\partial x} \frac{\partial A}{\partial x} \quad (37)$$

En el límite para δx pequeño resulta:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} - j \frac{\partial \ln A}{\partial x} \quad (38)$$

Esta importante ecuación es denominada *Ley de conservación*.

El término $\partial(\ln A)/\partial x$ en la ecuación (38) toma diferentes formas de acuerdo a la geometría del transporte. Dos casos importantes son analizados a continuación, el *transporte planar* y el *transporte esférico*.

En el *transporte planar* la dirección del movimiento de la especie es paralelo a lo largo de una línea recta tal que $\partial(\ln A)/\partial x$ es cero. De este modo la ley de conservación para el transporte planar toma la siguiente forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} \quad (39)$$

En el *transporte esférico*, la dirección del movimiento del soluto es a lo largo de una línea recta radiante en todas las direcciones desde un origen común. Las superficies que contienen el volumen de interés son ahora porciones de esferas y, debido a que el área superficial de una esfera es $4\pi r^2$, se deduce que $\partial(\ln A)/\partial x$ es igual a $2/r$. La ley de conservación para transporte esférico, por lo tanto, toma la forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial r} - \frac{2}{r}j = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}(r^2 j) \quad (40)$$

donde ahora utilizamos r en lugar de x para representar la coordenada distancia a lo largo de la dirección del transporte.

II.7.3 Distintos mecanismos de transporte

Existen tres mecanismos distintos por medio de los cuales los solutos pueden moverse a través de la solución. Ellos son: *migración*, *difusión* y *convección*. Cada mecanismo está asociado a un gradiente de una propiedad particular que se resume en el siguiente cuadro:

<i>Transporte</i>	<i>Ocurre en respuesta a:</i>
<i>migración</i>	<i>Un gradiente de potencial eléctrico</i>
<i>difusión</i>	<i>Un gradiente de actividad o concentración</i>
<i>convección</i>	<i>Un gradiente de densidad</i>

Migración

Es un mecanismo de transporte que se observa solamente en solutos iónicos, y ocurre como consecuencia de la fuerza que experimenta el ión cuando es sometido a un campo eléctrico.

Un ión con número de carga z_i y movilidad μ_i en un campo eléctrico de fuerza $-d\phi/dx$, se mueve con una velocidad promedio igual a [2]:

$$v_i = \frac{z_i}{|z_i|} \mu_i \frac{d\phi}{dx} \quad (41)$$

donde $|z_i|$ es el valor absoluto del número de carga del ión.

El transporte ocurre en la dirección del campo, el cual ha sido elegido a lo largo de la coordenada x .

De acuerdo con la ecuación (35) y considerando la ley de Nernst-Einstein, la cual relaciona la movilidad del ión i , μ_i , con el coeficiente de difusión del mismo, D_i :

$$\mu_i = z_i \frac{F}{RT} D_i \quad (42)$$

obtenemos la expresión para el flujo migratorio:

$$j_{\text{mig}} = z_i F D_i C_i / RT \frac{d\phi}{dx} \quad (43)$$

Difusión:

Este mecanismo de transporte surge de la existencia de una diferencia de actividad en regiones adyacentes. Es aplicable tanto a iones como a moléculas neutras. Experimentalmente se encuentra que la magnitud de la densidad del flujo difusional es proporcional al gradiente de actividad de la especie i :

$$j_i \propto \frac{\partial a_i}{\partial x} \quad (44)$$

Como es sabido, la actividad depende del coeficiente de actividad γ_i , el cual generalmente varía poco entre dos puntos en una solución, de manera que podemos considerar al flujo difusional directamente proporcional a la concentración C_i de la especie i , resultando:

$$j_{\text{dif}} = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (45)$$

Esta ecuación es denominada *Primera ley de Fick*. En ella la constante de proporcionalidad es el *coeficiente de difusión* de la especie que está sujeta al transporte en solución. El signo menos en la ecuación surge porque la difusión siempre ocurre en dirección contraria al gradiente de concentración.

La primera ley de Fick relaciona la densidad de flujo con la concentración de la especie i en cualquier instante, pero dado que generalmente las concentraciones dependen del tiempo, surge la *segunda ley de Fick*. Esta muestra como depende la difusión con los cambios de concentración con el tiempo.

Si se considera difusión planar, la segunda ley de Fick tiene la siguiente forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (46)$$

Si ahora consideramos difusión esférica, la segunda ley de Fick toma la siguiente forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2D_i}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \quad (47)$$

Convección:

Una característica común de la migración y difusión es que el soluto se mueve a través del solvente. En el caso de la convección la situación es diferente. En este mecanismo de transporte el soluto se mueve en virtud del movimiento que sufre el solvente. La solución se mueve como un todo debido a la influencia de una diferencia de presión o densidad. Es posible distinguir dos tipos de convección: a) convección forzada y b) convección natural.

En el primer caso, la misma resulta de, por ejemplo, agitación de la solución, rotación del electrodo, es decir, se controlaba experimentalmente.

La convección natural, en general no deseada, surge como consecuencia de gradientes de densidad causados por gradientes de temperatura o concentración. Los experimentos electroquímicos generalmente son diseñados de manera tal de minimizar la convección natural. Este mecanismo de transporte es muy eficiente comparado con la difusión o la migración, de manera que generalmente una pequeña convección natural interfiere con los otros mecanismos de transporte.

Teniendo en cuenta todos los mecanismos mencionados anteriormente, a través de los cuales el soluto puede transportarse en la solución, podemos escribir la expresión del flujo total de la especie i a lo largo de la coordenada x ($J_i(x)$) como:

$$J_i(x) = -D_i[\partial C_i/\partial x] - [z_i F D_i C_i/RT][d\phi/dx] + C_i v(x) \quad (48)$$

donde $J_i(x)$ es el flujo de la especie i ($\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) a la distancia x desde la superficie, D_i es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), $\partial C_i(x)/\partial x$ es el gradiente de concentración, $d\phi(x)/dx$ es el gradiente de potencial, z_i y C_i la carga y la concentración de la especie i , respectivamente y $v(x)$ es la velocidad (cm s^{-1}) con la cual se mueve un elemento de volumen en la solución a lo largo del eje x . Esta ecuación es conocida como ecuación de *Nernst-Planck*.

Los tres términos del miembro de la derecha de la ecuación (48) representan las contribuciones de la difusión, migración y convección, respectivamente, al flujo.

En la bibliografía [5-7] se describen trabajos detallados respecto al transporte de materia en sistemas electroquímicos. En general, los sistemas electroquímicos, donde interesa dilucidar propiedades cinéticas, son diseñados de manera tal de eliminar algunos términos de la ecuación (48), con lo que se logra simplificar la solución de la misma.

A fin de eliminar el término migratorio (segundo término en la ecuación (48)) se agrega a la solución una gran cantidad ($> 0,1M$) de un electrolito inerte (*electrolito soporte*) el cual no interfiere en la reacción de electrodo. De esta manera, el número de transporte del mismo se aproxima a la unidad y, por lo tanto, el transporte de los iones del electrolito soporte se convierte en el principal responsable de la corriente migratoria [1].

Por otra parte, si se mantiene la solución sin agitar ($v=0$) y no existen importantes gradientes de concentración en el fluido lo cual se logra trabajando a tiempos cortos, la contribución del tercer término de la ecuación (48) también será despreciable. Por lo tanto esta ecuación se transforma en la primera ley de Fick (ecuación (45)). De esta manera, la resolución del problema bajo control por transferencia de masa consiste en resolver las leyes de Fick.

Por lo general, la solución de este tipo de ecuaciones no presenta una relación funcional única y, para obtenerla, se deben establecer condiciones iniciales y de contorno (que son específicas de cada técnica electroquímica). La solución de la ecuación (46) dará la dependencia funcional de la concentración de la especie electroactiva con la distancia al electrodo y el tiempo de electrólisis. El conocimiento de esta relación funcional es de importancia fundamental, ya que la corriente eléctrica que circula por el sistema electroquímico bajo análisis está relacionada con el flujo de sustancia electroactiva mediante la siguiente ecuación:

$$-J_1(0,t) = I(t)/nFA \quad (49)$$

Tal como se mencionó anteriormente, las distintas técnicas electroquímicas determinan las condiciones de contorno necesarias para la solución de la ecuación (46), generando de este modo las ecuaciones que relacionan las distintas variables del sistema cuando éste es perturbado por un tipo de señal determinado. Usualmente, éstas son una función del potencial controlado (técnicas potencioestáticas o potenciodinámicas) o una función de la corriente constante (técnicas galvanostáticas).

11.8 Reacciones controladas por activación. Control cinético.

Cuando la velocidad de transferencia de carga es lenta con respecto a la transferencia de material electroactivo entre el seno de la solución y la interfase electrodo-solución, la relación entre la velocidad (o corriente) y el potencial aplicado al electrodo tiene la forma de la ecuación (29). Llamando η (sobrepotencial) a la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de equilibrio, E_{eq} , (ec. (30)), y suponiendo que las concentraciones de las formas oxidada y reducida son las del seno de la solución, la ecuación (29) puede ser aproximada como, [2]:

$$I = I_0 \left\{ \exp[-\alpha nF/RT\eta] - \exp[(1-\alpha)nF/RT\eta] \right\} \quad (50)$$

donde

$$I_0 = nFAk_f^0 C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha} \quad (51)$$

La ecuación (50) es conocida como *ecuación de Butler-Volmer*, con la que comúnmente son analizados dos casos límites:

a) *Pequeños sobrepotenciales o característica lineal*: para valores pequeños de η , la ecuación (50) puede ser escrita como [2]:

$$I = I_0(-nf\eta) \quad (52)$$

La cual muestra que la I neta está linealmente relacionada al sobrepotencial en un rango de potencial cercano al potencial de equilibrio. El cociente $-\eta/I$ tiene dimensiones de resistencia y es llamado *resistencia de transferencia de carga*, R_{ct} . Este parámetro da idea de la facilidad cinética del sistema.

b) *Grandes η o comportamiento de Tafel*: para grandes valores de η , positivos o negativos, uno de los dos términos del corchete de la ecuación (50) se hace despreciable, obteniéndose:

$$\eta = [RT/\alpha nF] \ln I_0 - [RT/\alpha nF] \ln I \quad (53)$$

para el caso de un η grande negativo.

Esta relación fue propuesta inicialmente por Tafel en forma empírica, por lo que lleva su nombre.

Si la cinética de electrodo es rápida la aproximación de I límite por transferencia de masa se alcanzará rápidamente no pudiéndose aplicar la relación de Tafel ya que ésta requiere ausencia de efectos de transferencia de masa. Por otra parte, cuando las cinéticas de electrodo son lentas y se requieren significantes sobrepotenciales de activación, se pueden obtener buenas relaciones de Tafel. Así, un gráfico de $\ln I$ vs. η , conocido como gráfico de Tafel, es una herramienta útil para evaluar los parámetros cinéticos, I_0 y α .

En lo que sigue del presente capítulo se dará un desarrollo resumido de las distintas técnicas utilizadas durante el desarrollo experimental de este trabajo.

II.9 Técnicas electroquímicas

Los experimentos electroquímicos pueden ser clasificados en las siguientes clases:

- a) *Experimentos en condición de equilibrio*: son aquellos experimentos llevados a cabo en ausencia de flujo de corriente. La potenciometría es un buen ejemplo. En contraste con el resto de los experimentos electroquímicos, los que ofrecen la posibilidad de medir parámetros cinéticos y de transporte, estos experimentos en equilibrio pueden proveer solamente información termodinámica.
- b) *Experimentos en condición de estado estacionario*: son aquellos que generan una única interrelación entre I-E, una relación que no involucra la frecuencia o el tiempo. Una característica de tales experimentos es su independencia con los detalles de la técnica experimental.

c) *Experimentos donde la variable es una función periódica:* son aquellos donde la I y el E varían periódicamente con el tiempo, a una dada frecuencia impuesta. Por ejemplo, la voltametría de corriente alterna.

d) *Experimentos de transitorio:* son aquellos en los cuales la I y el E varían con el tiempo en una forma no repetitiva. La mayoría de las voltametrías conocidas como de saltos, pulsos, barrido lineal, cíclico y tipo escalera son algunos ejemplos de estos experimentos. Generalmente, uno de los dos parámetros eléctricos (I o E) es obligado a seguir algunas de las variaciones con el tiempo antes mencionadas y se monitorea, también con el tiempo, la otra variable.

Todas las técnicas de los puntos b, c y d se las pueden denominar, en general, como *métodos voltamétricos* que, como se describió en cada punto, involucran el control del potencial del electrodo (o la I) como variable independiente. En estos métodos, a diferencia de los *métodos potenciométricos*, los solutos en la solución, en contacto con el electrodo, sufren oxidación o reducción en la superficie generando la I medida (o controlada). La respuesta voltamétrica depende, como lo mencionamos anteriormente, de la reactividad de los solutos a través de un potencial característico para su oxidación o reducción, y de la velocidad de transferencia de masa del soluto desde la solución hacia el electrodo, los cuales generalmente gobiernan la corriente.

El orden con que se han listado anteriormente los distintos tipos de experimentos, es el orden de aumento de complejidad de las técnicas, tanto en su estructura teórica como en la sofisticación de los aparatos necesarios para implementarlas. De este modo se concluye que la voltametría en estado estacionario es la técnica más simple para la medida de los parámetros electroquímicos cinéticos y difusionales [8].

A continuación se describen en detalle algunas de las técnicas electroquímicas utilizadas en este trabajo.

II. 9.1 Voltametría. Generalidades

La palabra "Voltametría" fué impuesta para describir la medida (metría) de la interdependencia entre el potencial del electrodo (volt-ios) y la corriente de la celda (en am-peres). Generalmente, el tiempo es un tercer factor, de manera tal que la voltametría puede ser considerada como una interrelación de tres variables E, I y tiempo (t) en una gran variedad de experimentos electroquímicos pertenecientes a cualquiera de los tres puntos b, c y d de la clasificación realizada anteriormente. En términos matemáticos, la teoría voltamétrica es concerniente con las distintas formas de la función f en la siguiente ecuación:

$$f\{E, I, t\} = 0 \quad (54)$$

la cual puede ser considerada como la que describe todo tipo de voltametría.

La voltametría se puede utilizar a los fines de lograr distintos objetivos. Un objetivo común es conocer acerca del mecanismo de reacciones de electrodo. Por el contrario, si el mecanismo es conocido, el objetivo puede ser medir la cinética del proceso de transferencia de electrones o de alguna reacción homogénea asociada. También, se puede acceder, vía voltametría, a las propiedades termodinámicas y de transporte de especies solubles. Con respecto a los objetivos del presente trabajo, la voltametría se llevó a cabo, fundamentalmente, para medir propiedades cinéticas, termodinámicas y de transporte del sistema bajo estudio.

Las interferencias causadas por cualquier diferencia de potencial de unión líquida y de resistencia óhmica no-compensada son minimizadas por diseños experimentales adecuados y pueden, entonces, ser ignoradas o corregidas adecuadamente.

El electrodo de trabajo es posicionado en una celda conteniendo generalmente 100 ml de solución o menos. Por lo general, únicamente la especie electroactiva está presente en la solución y el experimento se lleva a cabo en ausencia del producto de reacción.

En la mayoría de los casos se utiliza un exceso de electrolito soporte por las razones ya discutidas. Como regla práctica, se acepta que el electrolito está presente en suficiente exceso cuando la especie electroactiva no contribuye más que en un 3% a la fuerza iónica de la solución. Las ventajas de utilizar un exceso de electrolito soporte incluye:

- a) Incrementa la conductividad eléctrica de la solución con lo cual se reduce la caída óhmica.
- b) Cuando un exceso de electrolito soporte está presente en la solución, la migración de la especie electroactiva y de su producto es despreciable debido a que sus números de transporte son pequeños. Este hecho simplifica el modelo del proceso de electrodo y facilita el análisis de los voltogramas experimentales.
- c) La doble capa eléctrica comienza a poblarse predominantemente por los iones del electrolito soporte, por lo tanto la estructura de la misma deja de estar influenciada por la presencia o ausencia de la especie electroactiva de manera tal que se puede realizar una corrección por blanco.
- d) En las vecindades del electrodo de trabajo se producen gradientes de concentración de la especie electroactiva, los cuales, en ausencia de electrolito soporte, pueden dar lugar a gradientes de densidad apreciables y generar en consecuencia convección natural no deseada. Cuando la solución tiene otros componentes, la dependencia de la densidad de la solución con la concentración del componente menor es disminuida.
- e) Si la especie electroactiva es un ión, el coeficiente de actividad de éste, en ausencia de electrolito soporte, es una función de su concentración y por lo tanto cambia durante el experimento voltamétrico. La presencia de electrolito soporte aumenta la fuerza iónica de la solución y por lo tanto previene cambios no deseados en el coeficiente de actividad del ión electroactivo.

El objetivo de un experimento voltamétrico es siempre registrar la dependencia sobre el potencial de la corriente *faradaica* debido a alguna reacción de electrodo de interés. No obstante, los voltogramas pueden tener algún componente de corriente no-faradaica debido a fenómenos capacitivos, como así también de pequeñas corrientes faradaicas debidas a impurezas en el electrolito soporte o a otras causas, las cuales son sumadas a la corriente medida. Existen maneras de restar estas corrientes espurias de la faradaica correspondiente a la reacción de interés. Un

procedimiento comunmente utilizado en voltametría es la sustracción del blanco de la solución. El blanco es un voltagrama registrado bajo condiciones idénticas a las de la solución de interés pero en ausencia de especie electroactiva, luego por sustracción del segundo al primero es posible eliminar estos efectos [9].

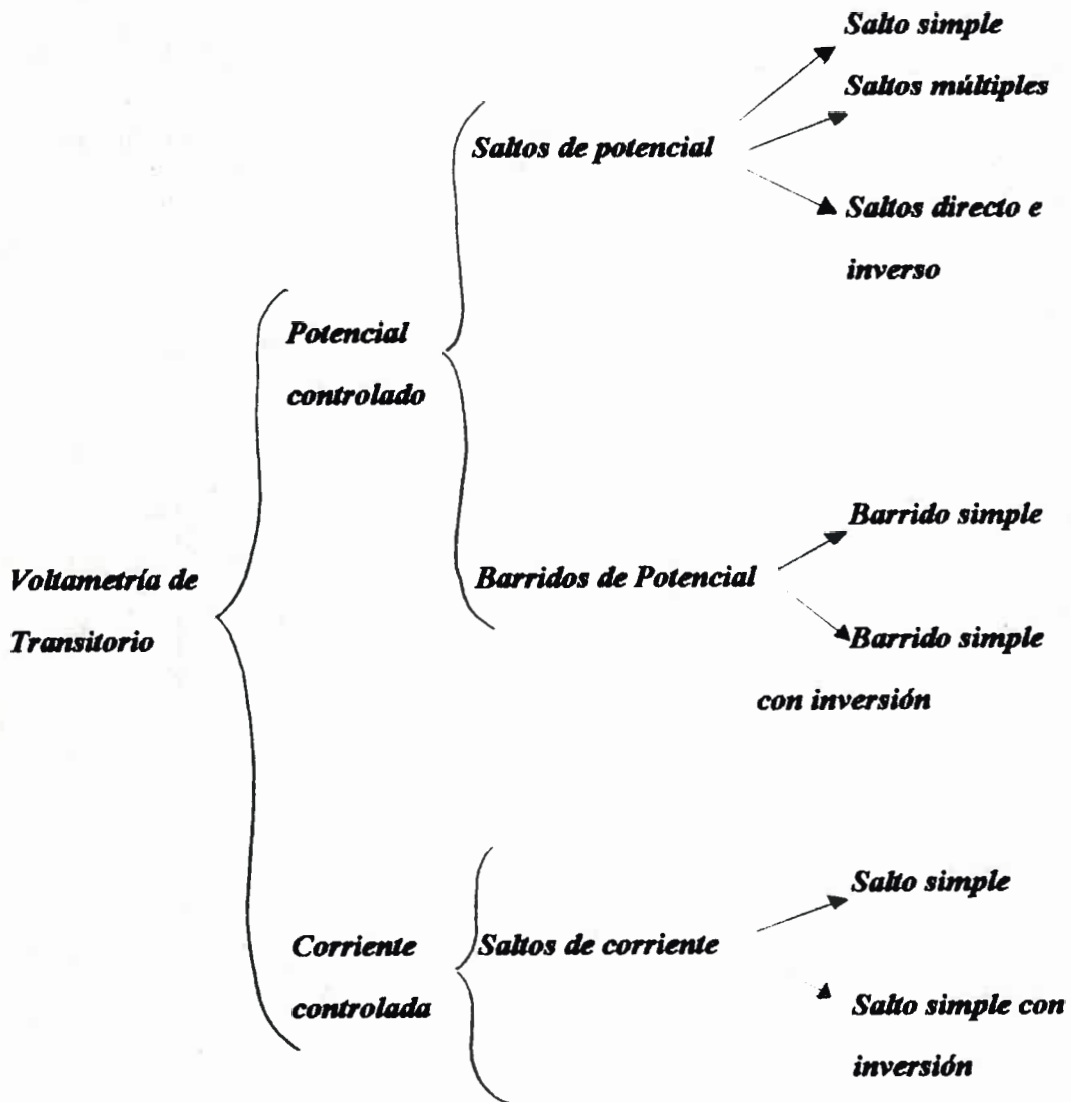
II.9.2 Experimentos en condiciones de transitorio

II.9.2.1 Clasificación de las distintas técnicas

En un experimento de voltametría transitoria, inicialmente el electrodo de trabajo está en una condición tal que no fluye corriente. Este estado es perturbado por la imposición de un cambio en potencial (E) observándose la variación en corriente (I), ó por imposición de una I y observando la variación en E. La primer variedad de voltametría de transitorio es llamada *Voltametría de Potencial Controlado o Cronoamperometría*, este último nombre significa que el experimento mide (-metría-) la I (-ampero-) como una función del tiempo (-crono-). La segunda variedad de voltametría se denomina *Voltametría de Corriente Controlada o Cronopotenciometría*.

Además, se puede realizar una clasificación adicional de la cronoamperometría dependiendo de la manera en la cual el potencial del electrodo es variado. Los métodos de *Salto de Potencial* consisten en dar uno o más cambios repentinos de E. Cuando la perturbación consiste en una sucesión de saltos de E igualmente espaciados tenemos la *Voltametría en escalera*. Por otro lado un salto de E seguido por otro salto de polaridad opuesta es conocido como *Pulso de potencial*. Existen distintos tipos de *Voltametría de Pulso* las cuales emplean pulsos de diferentes formas y diferentes secuencias. Por otra parte, puede ser impuesto un cambio gradual de potencial y siempre que este sea lineal con el tiempo tenemos la *cronoamperometría de barrido lineal*. Si la dirección del barrido o la rampa es invertido tenemos la *Voltametría Cíclica*.

Una variedad similar es posible obtener cuando la variable controlada es la I. El siguiente gráfico resume las distintas técnicas mencionadas anteriormente:



Las técnicas mencionadas anteriormente no son los únicos tipos de Voltametría de transitorio. En la actualidad, donde la instrumentación controlada digitalmente puede sintetizar cualquier forma de onda de entrada a la celda, únicamente la imaginación del experimentador limita las distintas posibilidades. Por otra parte, la respuesta experimental (I de la celda o E del electrodo) no necesariamente debe ser analizada en su estado crudo. Se ha logrado, al respecto, importantes avances en el procesamiento de la señal de salida. De esta manera, la linealización, diferenciación, diferenciación múltiple, semidiferenciación, convolución y transformada de Fourier son utilizadas para mejorar aspectos de la respuesta voltamétrica. Por último, la elección de que voltametría adoptar depende del objetivo de estudio y, lo más importante, de las condiciones impuestas por el propio sistema en cuestión.

II.9.2.2 Consideraciones generales sobre este tipo de técnicas

Tal como se mencionó anteriormente, el sobrepotencial óhmico (I R) y las I no faradaicas provenientes del cargado de la doble capa eléctrica constituyen componentes no deseados tanto para el sobrepotencial efectivo como para la corriente faradaica, respectivamente. A pesar de que el sobrepotencial óhmico es atenuado por el uso de una celda de 3 electrodos la existencia de una resistencia no compensada residual (R_u) puede causar problemas [1,2].

En las voltametrías de transitorio, la diferencia entre el E experimentado por el electrodo y el E aplicado a la celda incluye un término que representa la caída I R total:

$$E(t) = \Delta E(t) - E_{ref.} - R_u I(t) = \Delta E(t) - E_{ref.} - R_u [I_f(t) + I_{nf}(t)] \quad (55)$$

La I medida contiene una contribución que proviene de la I capacitiva, pero si la capacidad C puede ser considerada constante, y si la diferencia entre $\Delta E(t)$ y E(t), causada por la resistencia no compensada, es lo suficientemente pequeña como para ser ignorada, esta contribución nofaradaica es

también aproximadamente una constante, bajo estas condiciones $I(t)$ e $I_f(t)$ difieren solamente en una salida que no varía.

Para la voltametría de salto de Potencial la ecuación anterior se aplica, pero ahora el voltage de la celda (ΔE) es mantenido constante. De acuerdo a esto I_{nf} es insignificante y el $E(t)$ del electrodo es constante con mínimos cambios debido al término $R_u I(t)$ dependiente del tiempo. Estas técnicas tienen algunos inconvenientes, a pesar de que la teoría reconoce que la transición ocurre instantáneamente durante el salto de potencial, la corriente capacitiva es infinita. Por lo tanto, existe un tiempo de respuesta (rise time) finito, ignorado por la teoría, durante el cual el electrodo está cambiando desde E_1 a E_2 . Aún con un potencióstato ideal, un tiempo de respuesta cero es, por cierto, ilusorio [1].

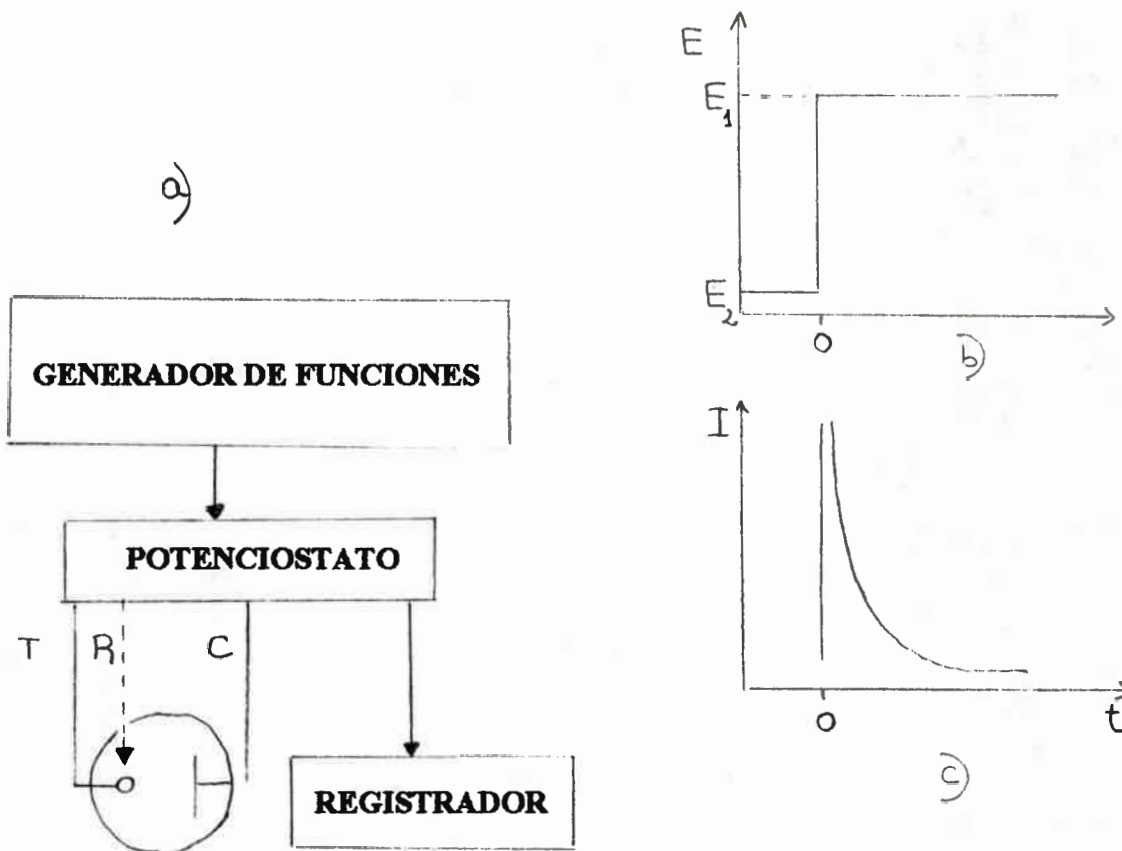
II.9.2.3 Cronoamperometría

En la figura 4(a) se muestra el circuito básico, en bloques, usado en esta técnica. También se incluye el tipo de perturbación impuesta al electrodo de trabajo (Fig. 4(b)) y la respuesta en corriente típica del sistema electroquímico (Fig. 4(c))

La técnica consiste en cambiar instantáneamente el potencial del electrodo de trabajo desde un valor E_1 , en el que no ocurren procesos faradaicos, hasta un valor E_2 en el que el sistema bajo estudio alcanza su corriente límite difusional, es decir, a un valor de potencial donde la concentración de la especie electroactiva sobre la superficie del electrodo es cero, y, por lo tanto, el gradiente de concentración es máximo. Bajo estas condiciones la corriente alcanza su valor máximo controlado por difusión.

El generador de funciones es el instrumento encargado de realizar el salto de potencial. La señal producida (figura 4(b)) se transmite al potencióstato, que cumple la función de imponer al electrodo de trabajo tal valor de potencial con respecto a un electrodo de referencia.

La respuesta en corriente del sistema electroquímico a la perturbación de potencial impuesta se registra en función del tiempo mediante un osciloscopio o registrador adecuado y es del tipo de la mostrada en la Fig. 4(c).



T = electrodo de trabajo

R = electrodo de referencia

C = electrodo auxiliar o contra electrodo

Figura 4: Técnica de cronoamperometría. a) Circuito; b) Perturbación potencioestática; c) Respuesta en corriente a la perturbación b).

II.9.2.3.1 Solución de la ecuación diferencial

Dado que, en los sistemas controlados por difusión, la corriente está determinada por la concentración instantánea de la especie electroactiva sobre la superficie del electrodo, es necesario conocer la dependencia funcional de la concentración con la distancia desde el electrodo y el tiempo de electrólisis; esto se obtiene mediante la resolución de la ecuación difusional (punto II.7.3), bajo ciertas condiciones iniciales y de contorno. Para el sistema reversible $R \leftrightarrow O + ne$, bajo control difusional, con la especie oxidada inicialmente ausente la ecuación de difusión y las condiciones iniciales y de contorno son:

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \left(\frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \right) \quad (56)$$

I.- Condiciones iniciales : (t=0)

$$C_R(x,0) = C_R^* \quad Y \quad C_O(x,0) = 0$$

donde C_R es la concentración de la especie electroactiva R en el seno de la solución.

II.- Condiciones de contorno: (t > 0)

$$\text{si } x = 0 \quad C_R(0,t) = 0$$

$$\text{si } x \rightarrow \infty \quad C_R(x,t) = C_R^* \quad Y \quad C_O(x,t) = 0$$

$$D_O \frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x} + D_R \frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} = 0 \quad (57)$$

$$I(t) = nFAD_R \left(\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (58)$$

n, en la ecuación (58), es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica.

La ecuación (57) indica el balance de flujos de las especies R y O sobre la superficie del electrodo y la ecuación (58) establece que, bajo las condiciones del experimento, la concentración de R sobre la superficie del electrodo es reducida a cero luego de la aplicación del salto de potencial, es decir, la reacción es controlada por difusión.

La resolución de la ecuación de difusión se realiza mediante la aplicación del método de la transformada de Laplace [2], que la convierte en una ecuación diferencial ordinaria, la que se resuelve en el espacio de Laplace con la utilización de las condiciones iniciales y de contorno indicadas. Luego de evaluar el flujo de material electroactivo y aplicar la antitransformada se obtiene, a través de la ecuación (58), la expresión de la corriente en el espacio real, y que para el caso de difusión planar es conocida como la ecuación de Cottrell [2]:

$$I(t) = \frac{nFA D_R^{1/2} C_R^*}{(\pi t)^{1/2}} \quad (59)$$

La validez de la ecuación (59) ha sido ampliamente corroborada. Por lo tanto, si se grafica $I(t)$ vs $t^{-1/2}$ se obtienen líneas rectas cuyas pendientes permiten determinar el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, si se conoce n, el área de la superficie del electrodo y la concentración de R en el seno de la solución. Las desviaciones de la linealidad de estos gráficos pueden indicar, entre otras causas, la existencia de una reacción química acoplada a la transferencia de carga.

Sin embargo, existen limitaciones instrumentales y del sistema electroquímico que impiden la utilidad de esta técnica en todo el intervalo de tiempo. A tiempos muy cortos se predicen corrientes elevadas, pero debido a limitaciones en el instrumental de medida y a fenómenos capacitivos las corrientes experimentales no coinciden con lo predicho por la teoría. Por otra parte, a tiempos largos de electrólisis la ecuación de Cottrell predice corrientes muy bajas, pero a causa de los problemas convectivos que se originan dentro de la celda, generados por los gradientes de concentración, las

corrientes reales son mayores que las esperadas. En consecuencia, el intervalo de tiempo donde usualmente se cumple la ecuación (59) es aproximadamente el comprendido entre 20 μ s y 60 segundos, dependiendo del instrumental usado, diseño de la celda electroquímica y dimensiones del electrodo de trabajo.

II.9.2.4 Voltametría de barrido lineal y cíclico

En la Figura 5(a) se muestra un diagrama de bloques del circuito usado en esta técnica; la Figura 5(b) muestra la perturbación impuesta al electrodo de trabajo y la Figura 5(c) muestra la respuesta en corriente típica para este tipo de experimentos.

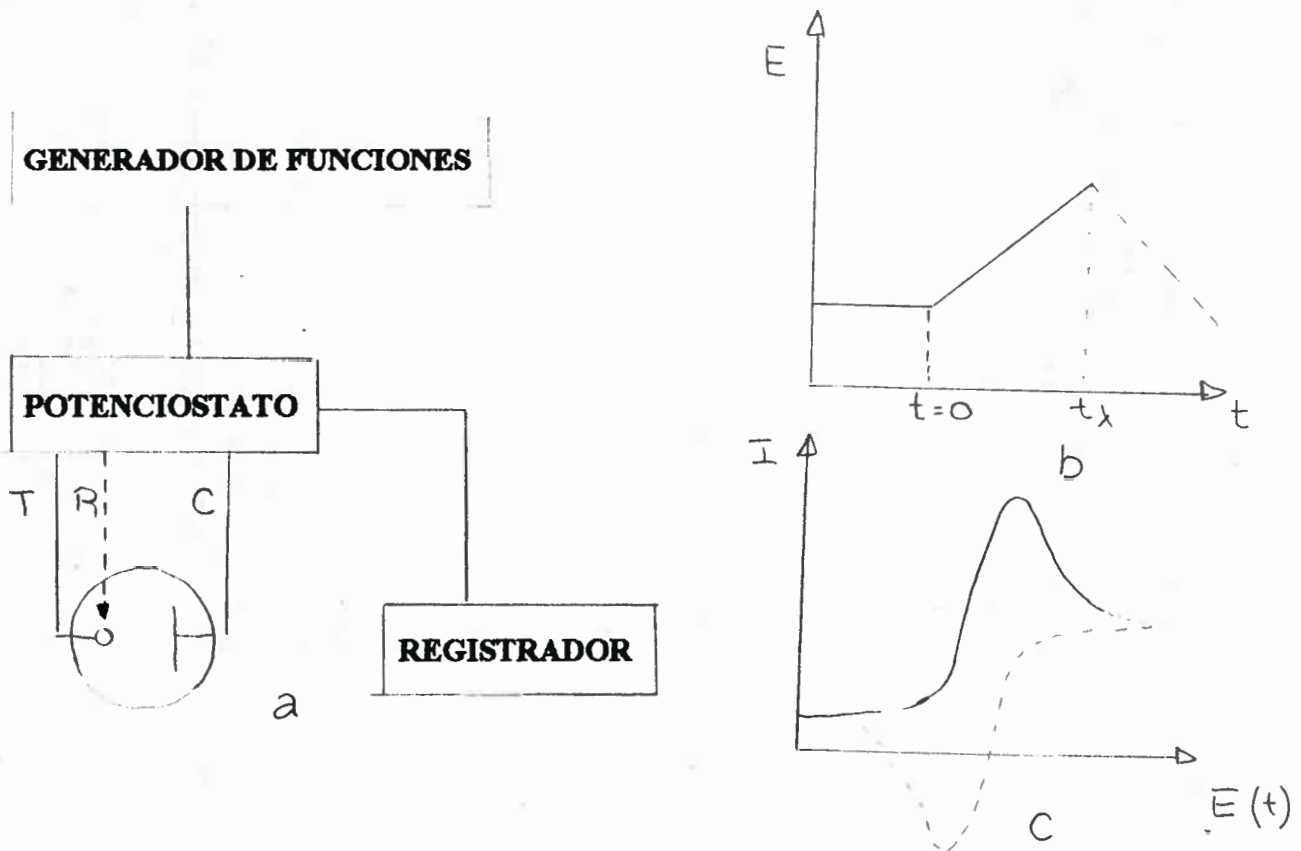


Figura 5: Técnica de barrido de potencial. a) Circuito; b) perturbación; c) respuesta en corriente.

De manera cualitativa, el perfil de la curva I-E puede explicarse de la siguiente forma: supongamos un sistema reversible simple $R \rightleftharpoons O + ne^-$ con un potencial estandar igual a E^0 . A medida que el potencial del electrodo de trabajo se hace más positivo (comenzando desde un valor donde no se registra corriente faradaica), la concentración de la especie electroactiva R en la interfase comienza a disminuir, incrementándose el flujo de R hacia la superficie del electrodo y por lo tanto la corriente (I). Cuando el potencial del electrodo de trabajo es más positivo que E^0 , la concentración de R sobre la superficie del electrodo tiende a cero, y la difusión de la especie electroactiva alcanza su valor máximo y por lo tanto la corriente también es máxima. El flujo continuo de R hacia el electrodo hace que la concentración disminuya en las cercanías de éste, por lo que el gradiente de concentración se hace menor y la corriente comienza a decaer. Esto último explica que el perfil de corriente-potencial sea una onda que presenta un pico de corriente.

Por otra parte si a un valor determinado de potencial, E_λ (Figura 5(b)) posterior al pico, se invierte el sentido del barrido de potencial la técnica se denomina, como se mencionó anteriormente, voltametría cíclica. En este caso la existencia de la onda catódica se explica si se tiene en cuenta que al potencial E_λ existe un exceso de O sobre la superficie del electrodo, y que cuando el potencial disminuye, esta especie se reduce dando lugar a una corriente catódica [1,2,10].

11.9.2.4.1 Solución de las ecuaciones difusionales

Las ecuaciones difusionales a resolver para el sistema $R \rightleftharpoons O + ne^-$, donde la especie O está inicialmente ausente y bajo condiciones de control difusional, son, nuevamente, las (56) y (60):

$$\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2} \quad (60)$$

Las condiciones iniciales ($t=0$) y de contorno ($t>0$) son:

I- Condiciones Iniciales: ($t=0$)

$$C_R(x,0) = C_R^* \quad \text{y} \quad C_O(x,0) = 0$$

II- Condiciones de Contorno: ($t > 0$)

$$\text{si } x \rightarrow \infty \quad C_R(x,t) = C_R^* \quad \text{y} \quad C_O(x,t) = 0$$

si $x = 0$ se aplican las ecuaciones (57) y (58) (punto II.9.2.3.1)

Por otro lado, cuando la velocidad de transferencia de carga heterogénea es alta, se cumple la ecuación de Nernst sobre la superficie del electrodo:

$$E = E_f^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} \right] \quad (61)$$

Donde E varía con t de acuerdo a:

$$E(t) = E_i - vt \quad (62)$$

Diversos autores encontraron la solución de las ecuaciones de Fick (ecuaciones (59) y (60)) utilizando distintos métodos, tales como la técnica de transformada de Laplace, solución numérica directa o conversión de las ecuaciones diferenciales en ecuaciones integrales, las que pueden evaluarse por medio de series o en forma numérica (referencias 1, 2 y 10 y las citadas allí).

De esta manera la dependencia de la corriente con el potencial puede expresarse como [10]:

$$I = n F A C_R^* (\pi D_R \sigma)^{1/2} \chi(\sigma, t) \quad (63)$$

donde $\chi(\sigma, t)$ es una función adimensional del tiempo llamada función corriente, definida según la siguiente ecuación integral:

$$\frac{\chi(z)}{(\sigma t - z)^{1/2}} dz = \frac{1}{1 + \xi \theta S(\sigma t)} \quad (64)$$

en la que $\xi = (D_R/D_O)^{1/2}$; $\theta = \exp [nF/RT (E_i - E)]$; $S = \exp (-\sigma t)$ y $\sigma = (nFv/RT)$.

La resolución numérica de la ecuación (64) da como resultado tablas numéricas de la función corriente adimensional ($\chi(\sigma, t)$) en función del potencial. A partir de estos valores tabulados es posible reconstruir los voltogramas teóricos con el uso de los parámetros necesarios.

Para un sistema reversible simple, como el definido al comienzo, la función ($\chi(\sigma, t)$) alcanza su valor máximo de 0,4463 (a 298 K) cuando $n(E - E_{1/2}) = -28.5$ mV, siendo E igual al potencial de pico (E_p) del voltograma y $E_{1/2}$ es el potencial de media onda definidos como [2]:

$$E_p = E_f^0 - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \xi - \frac{0,0285}{n} \quad (65)$$

$$E_{1/2} = E_f^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_O^{1/2}}{D_R^{1/2}} \quad (66)$$

El máximo de corriente o corriente de pico (I_p) es:

$$I_p = 0.4463 n F A C_R^* D_R^{1/2} (nF/RT)^{1/2} v^{1/2} \quad (67)$$

I_p es proporcional a $v^{1/2}$ y a la concentración de la especie electroactiva para un proceso reversible y el E_p es independiente de la velocidad de barrido v .

En el caso de la voltametría cíclica, la resolución de las ecuaciones difusionales utiliza las mismas condiciones iniciales y de contorno, salvo para $t > \lambda$ (donde λ es el tiempo en que se invierte el sentido del barrido de potencial).

Cuando el potencial de inversión del barrido es de por lo menos 35 mV más positivo que el potencial de pico, se cumple que [11]:

$$\frac{I_{p_c}}{I_{p_a}} = 1 \quad (68)$$

El valor de ΔE_p ($E_{pa} - E_{pc}$) es uno de los parámetros usados como diagnóstico de la reversibilidad del proceso. Para un proceso reversible simple [12].

$$\Delta E_p = 2.303 RT/nF \quad (69)$$

En sistemas más complejos, por ejemplo cuando se producen reacciones químicas acopladas al proceso de transferencia de cargas, la respuesta electroquímica diferirá en mayor o menor medida respecto al sistema simple, dependiendo esta diferencia del mecanismo particular de que se trate. Dado su extensión y que los sistemas estudiados en el presente trabajo corresponden a sistemas simples no se detallarán aquí dichos mecanismos ni su análisis.

II.9.2.4.2 Sistemas cuasi-reversibles

Para aquellos sistemas donde la velocidad de transferencia de carga es lenta o comparable con la velocidad de transferencia de masa, los cuales son denominados sistemas cuasi-reversibles, se aplican las mismas condiciones de contorno anteriores, excepto para $t > 0$ y $x=0$. Para esta situación, la ecuación de flujo adquiere la siguiente forma [1,2]:

$$D_R \left(\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} \right) = k_f^0 \exp^{(1-\alpha)nF[E(t)-E^*]} \{ C_R(0,t) - C_O(0,t) \exp^{nF[E(t)-E^*]} \} \quad (70)$$

donde $f = nF/RT$ y k_f^0 la constante de velocidad formal.

Para estos sistemas, se encuentra que la forma de la onda y el ΔE_p , obtenidos por voltametría cíclica, son funciones de la velocidad de barrido v , de k_f^0 , de α y del potencial de inversión E_λ . Sin embargo, si E_λ es igual o superior a $90/n$ mV más allá del pico anódico, el efecto de la variación de E_λ es pequeño. En estos casos, las curvas I-E son funciones de α y del parámetro adicional Λ o el parámetro equivalente ψ definidos como [2,11]:

$$\Psi = \Lambda \pi^{-1/2} = \frac{(D_R/D_O)^{\alpha/2} k_f^0}{[D_R \pi v (nF/RT)]^{1/2}} \quad (71)$$

Por otra parte, si α está comprendido entre 0.3 y 0.7, los ΔE_p son independientes de α y sólo dependen del parámetro ψ .

Este método es muy útil para determinar la constante de velocidad formal (k_f^0) para reacciones cuasi-reversibles. De esta manera, el control cinético comienza a manifestarse a través de la dependencia de los ΔE_p con v , de donde es posible obtener ψ para cada ΔE_p y finalmente de una gráfica de ψ vs. $v^{-1/2}$ es posible obtener el valor de k_f^0 . En el Apéndice 2 se muestra un gráfico de ψ vs. ΔE_p y la tabla con los valores correspondientes.

Por último, es importante notar que la reversibilidad o cuasi-reversibilidad de una dada reacción electroquímica depende de la velocidad de barrido. Así, una reacción que presente un comportamiento reversible en un determinado rango de velocidades de barrido puede que se comporte cuasi-reversible o aún irreversible a velocidades de barrido más altas. La transición de un comportamiento reversible a uno irreversible se da cuando la velocidad de la transferencia de carga no es lo suficientemente rápida, comparada con la velocidad de transferencia de masa, para que sea válida la ecuación de Nernst aplicada a las concentraciones superficiales de O y R.

II.9.2.5 Electrólisis a Potencial Controlado

El diagrama en bloque utilizado en este tipo de técnica se muestra en la Figura 6(a), junto al tipo de perturbación aplicada (Figura 6(b)) y la respuesta típica en corriente (Figura 6(c)).

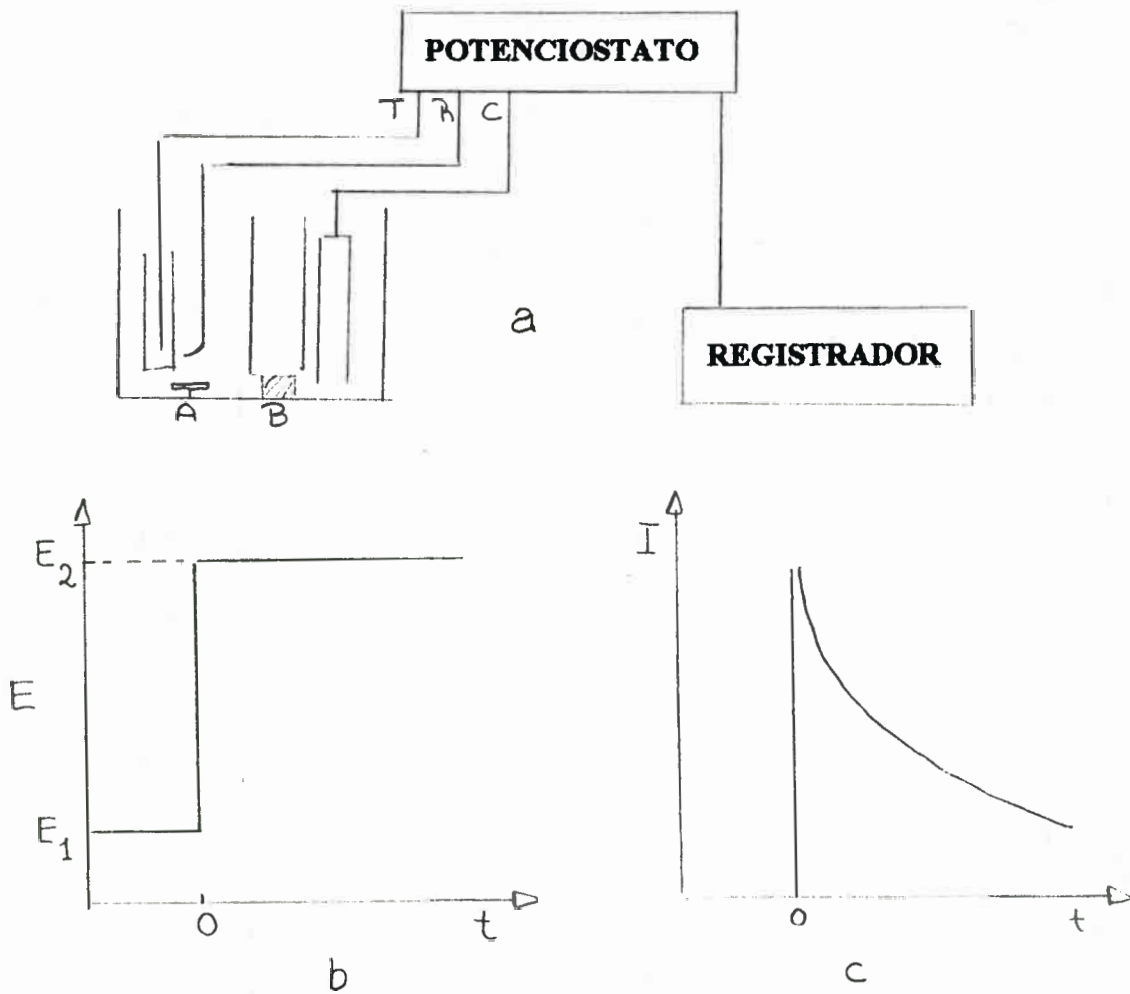


Figura 7: Electrólisis a potencial controlado. a) Circuito (A: agitador, B: tapón de fibra de vidrio); b) Perturbación; c) respuesta en corriente.

La base fundamental en este tipo de técnicas es que, dada la gran relación *área de electrodo de trabajo/volumen de electrólisis*, la composición del medio cambia a medida que transcurre el experimento. Esto último obliga a separar en la celda electroquímica el compartimiento del electrodo auxiliar o contraelectrodo, ya que los productos de electrólisis que allí se generan pueden interferir en el proceso bajo estudio en el electrodo de trabajo. Los separadores que se utilizan normalmente son fabricados de vidrio sinterizado, papel de filtro o membranas de intercambio iónico.

Por otra parte, como lo que se pretende es producir cambios apreciables en la composición del sistema en poco tiempo, se debe mantener una condición de transferencia de masa del seno de la solución hacia la superficie del electrodo lo más eficiente posible. Esto se logra mediante una adecuada agitación de la solución.

Esta técnica provee información acerca de la estequiometría de la reacción global, rendimiento faradaico y reacciones lentas acopladas al proceso principal [13,14]. Se puede obtener mayor información si durante el desarrollo de la electrólisis se realizan medidas a intervalos regulares con otras técnicas, como por ejemplo voltametría cíclica.

II.9.2.5.1 Solución de la ecuación difusional

Si la solución es agitada eficientemente de modo tal que la capa de difusión se mantenga constante y se produzca una adecuada llegada de material electroactivo desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo, y luego se ajusta el potencial a un valor de corriente límite del sistema electroquímico ($R \leftrightarrow O + ne^-$) bajo estudio, el flujo de la especie electroactiva en la superficie del electrodo, y por lo tanto la corriente eléctrica, está dado por:

$$J(t) = \frac{I(t)}{nFA} = m_R C_R^*(t) \quad (72)$$

donde $I(t)$ es la corriente límite al tiempo t y m_R es el coeficiente de transferencia de masa. Por otra parte, el flujo de material electroactivo hacia la superficie del electrodo se relaciona con la velocidad con que se consume por:

$$\frac{I(t)}{nF} = V \frac{dC_R(t)}{dt} \quad (73)$$

donde V es el volumen de electrólisis.

Igualando las ecuaciones (74) y (75) se tiene:

$$\frac{dC_R(t)}{dt} = \left(\frac{m_R A}{V}\right) C_R^* \quad (74)$$

Usando la condición inicial $C_R^*(t) = C_R^*(0)$ a $t=0$, se obtiene la solución en corriente:

$$I(t) = I(0) \exp(-pt) \quad (75)$$

en donde $p = m_R A/V$ e $I(0) = n F A m_R C_R^*$

Tomando logaritmos a la ecuación (77) y realizando un gráfico de $\ln I(t)$ en función de t se puede determinar p e $I(0)$. Con este último dato es posible determinar n_{ap} , es decir el número aparente de electrones consumidos por molécula de reactivo, si se conoce el volumen de electrólisis y la concentración inicial del sustrato. Esta técnica es de mucha utilidad cuando existen reacciones homogéneas lentas acopladas al proceso de electrodo, y que pueden modificar la carga total [13,14].

II.9.3 Voltametría de estado estacionario

II.9.3.1 El estado estacionario

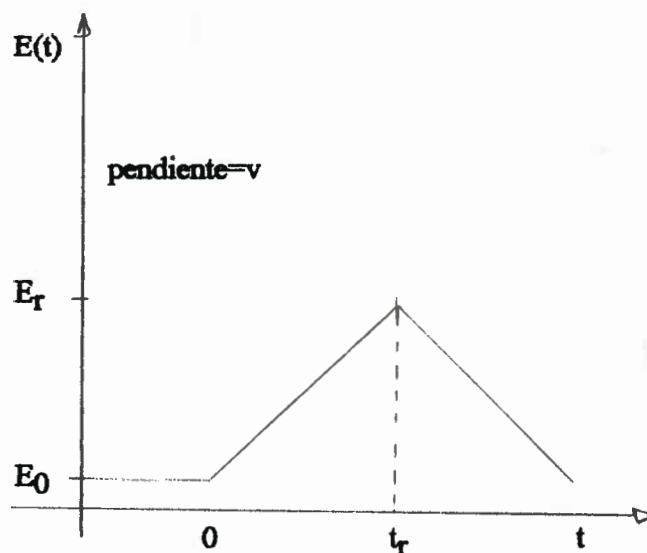
Como se mencionó anteriormente, el *estado estacionario* es un estado en el cual ninguna de las propiedades del sistema cambia con el tiempo. De este modo ni el potencial ni las concentraciones de superficie de las especies electroactivas cambian con el tiempo cuando un Sistema electroquímico está en estado estacionario; las densidades de flujo de O y R y la corriente toman valores estacionarios distintos de cero. Esta constancia de las propiedades se extiende a regiones adyacentes al electrodo, aunque no necesariamente en toda la celda. Por el contrario, en un estado de *equilibrio* las propiedades no solamente son constantes sino también uniformes en cualquier punto del sistema, concepto que no es válido para el estado estacionario.

Aunque un estado estacionario es independiente del tiempo, es alcanzado solamente luego del transcurso de un cierto tiempo. Por otra parte, el alcanzarlo teóricamente requiere el pasaje de un tiempo infinito. Debido a esto, el estado estacionario es aproximado gradualmente más que alcanzado en algún instante específico. De este modo, cuando hablamos de que un sistema alcanzó un estado estacionario significa que "está dentro de algún porcentaje especificado del estado estacionario"

En un experimento voltamétrico en estado estacionario la celda está originalmente en algún estado inicial, con frecuencia el dado por un equilibrio, al que se le aplica alguna perturbación y como resultado la misma pasa, a través de una secuencia de estados al cual se denomina "régimen preestacionario", a un estado estacionario final.

Una propiedad importante de este estado es la independencia de los detalles de como el mismo fué alcanzado. Como un ejemplo de lo que esto significa, consideremos una celda inicialmente en equilibrio con el electrodo a un potencial de cero Voltios. El potencial del electrodo es luego cambiado a un valor de 0,345 V y es mantenido constante en este valor. De esta manera, el sistema progresa a través del régimen preestacionario hacia un estado estacionario en el cual la corriente tiene el valor particular I_{ss} . En un segundo experimento independiente, la misma celda es polarizada forzando a través de ella una corriente constante igual a la I_{ss} del primer experimento. El potencial del electrodo cambiará hasta alcanzar el valor estacionario $E_{ss} = 0,345 \text{ V}$. En otras palabras, en el estado estacionario hay una única relación I-E.

Un voltagrama en estado estacionario puede ser construido punto a punto, es decir aplicando un potencial y esperando que la corriente alcance el valor estacionario. Una forma más conveniente, desde el punto de vista experimental, es ir cambiando el potencial continuamente, siempre que la velocidad de cambio del mismo sea lo suficientemente lenta para no alejarse demasiado del estado estacionario. Tal variación del potencial se muestra en el siguiente esquema:



El mismo t_r es el tiempo de inversión del potencial y v la velocidad de barrido. Este tipo de experimento es llamado comunmente voltametría lineal si la pendiente tiene un único signo y, si éste además se invierte, se denomina voltametría cíclica.

Si v ha sido elegida lo suficientemente pequeña, un gráfico de I vs. E será un voltagrama en estado estacionario ideal como se muestra en la figura 7(a). Si, por el contrario, v no es lo suficientemente pequeña, las ondas de ida y vuelta no se solapan, obteniéndose el voltagrama como se muestra en la figura 7(b). Por último, si v es lo suficientemente grande el voltagrama obtenido es como el que se muestra en la figura 7(c), el cual revela que el sistema no se encuentra en estado estacionario.

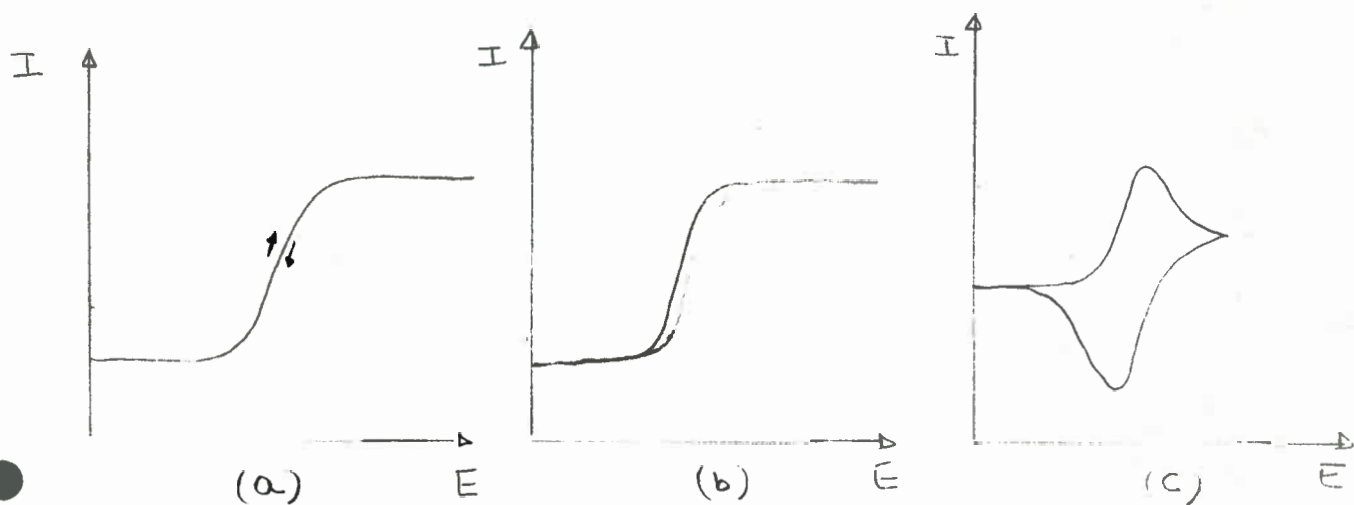


Figura 4: curvas I - E para distintas velocidades de barrido de E

El hecho de que un experimento voltamétrico particular conduzca a un estado estacionario depende de la geometría de la celda y del electrodo, así como de los modos de transporte de materia que operen (punto II.7.1). En muchas situaciones experimentales, el estado estacionario es difícil de ser alcanzado. Las maneras de lograrlo en medios no agitados es mediante el uso de, por ejemplo, celdas de capa fina, celdas de membrana permeable y con ultramicroelectrodos. Particularmente, en el punto II.10.7 se discute la voltametría de estado estacionario utilizando ultramicroelectrodos.

II.10 Ultramicroelectrodos

II.10.1 Introducción

Por qué ultramicroelectrodos?

Cuando disminuimos las dimensiones de un electrodo desde la escala de milímetros a micrometros, ocurren muchos cambios en el comportamiento voltamétrico. En general, se denominan ultramicroelectrodos a aquellos electrodos cuya magnitud principal (diámetro en el caso de discos, esferas, cilindros; ancho en el caso de bandas, etc.) es aproximadamente igual o menor a 50 μm [8], aunque una definición más precisa se dará más adelante.

Aunque las propiedades ventajosas de electrodos muy pequeños fueron reconocidas por muchos años, las investigaciones en esta área comenzaron a ser activas recién a partir de los años 80 [15, 16]. Los avances realizados en el campo de la electrónica, especialmente en la medida de corrientes muy pequeñas, y el advenimiento de materiales microestructurales, proveyeron las herramientas que fueron necesarias para construir y utilizar electrodos de dimensiones pequeñas. Así, los ultramicroelectrodos han provocado un gran impacto tanto en la electroquímica aplicada como fundamental.

Los ultramicroelectrodos han visto incrementado su uso debido a que ellos ofrecen importantes mejoras en la calidad de los datos electroquímicos. Dependiendo de las condiciones experimentales, éstas incluyen: incremento en la resolución temporal, incremento en la densidad de corriente, y disminución de la sensibilidad a los efectos de resistencia de la solución, reducción de las corrientes de carga capacitivo a proporciones insignificantes, incremento de la velocidad de transporte de masa permitiendo que los perfiles de concentración en estado estacionario se establezcan rápidamente y, finalmente, la alta velocidad de transporte de masa permite realizar medidas cinéticas de reacciones de electrodo rápidas [16].

Este último hecho, más los efectos de la disminución de la caída óhmica, son los aspectos más importantes que determinan su empleo en el presente trabajo.

Por otra parte, los experimentos con ultramicroelectrodos son relativamente económicos y simples de llevar a cabo, están basados sobre principios fundamentales sólidos, facilitan ampliar el rango de nuevos experimentos y tienen aplicaciones en muchos campos de la ciencia [8].

De este modo, los ultramicroelectrodos han sido usados, por ejemplo, para aumentar la sensibilidad de la voltametría de stripping anódica en análisis ambiental, para investigar reacciones de transferencia de electrones rápidas y reacciones químicas acopladas, para estudiar reacciones de electrodo en medios de baja conductividad y en medios en ausencia de electrolito soporte, para proveer mecanismos de reacciones de electrodo bajo condiciones cercanas a aquellas que prevalecen en procesos electroquímicos industriales, para mapear la distribución potencial/corriente local en celdas de electrólisis y en medicina como sensores in vivo [8].

II.10.2 Qué es un ultramicroelectrodo?

Un ultramicroelectrodo es un electrodo con dimensiones lo suficientemente pequeñas tal que sus propiedades, como por ejemplo el transporte de masa, sea función del tamaño. En la práctica, sus dimensiones generalmente comprenden el rango de 0,1 a 50 μm . El electrodo más pequeño tendrá un área de 10^{-14} m^2 , la cual puede ser comparada con $5 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ usada en la mayoría de los experimentos electroquímicos, 10^{-2} m^2 usada en un laboratorio típico de electrosíntesis y 400 m^2 que corresponde al área de un electrodo en un proceso electrolítico industrial.

En la literatura se encuentran ultramicroelectrodos con distintas geometrías, ellos son listados en la tabla 1 [8].

<i>Tipo de ultramicro-electrodo</i>	<i>Dimensión crítica</i>	<i>geometría del campo de difusión</i>
<i>Esfera</i>	<i>radio</i>	<i>esférica</i>
<i>Hemiesfera</i>	<i>radio</i>	<i>esférica</i>
<i>Disco</i>	<i>radio</i>	<i>esférica</i>
<i>Alambre</i>	<i>radio</i>	<i>cilíndrica</i>
<i>Línea</i>	<i>ancho</i>	<i>cilíndrica</i>
<i>Anillo</i>	<i>ancho</i>	<i>esférica</i>
<i>Electrodo convencional</i>		<i>lineal</i>

Tabla 1: distintos tipos de geometría de ultramicroelectrodos con sus dimensiones críticas características y formas del campo de difusión en estado estacionario.

El tipo de ultramicroelectrodo más simple de estudiar y discutir precisamente es la microesfera. Los electrodos esféricos son especiales en el sentido que todos los puntos sobre su superficie son enteramente equivalentes y, por lo tanto, la velocidad de difusión no es una función de la posición sobre la superficie. En la práctica, no obstante, es muy difícil fabricar esferas con las dimensiones deseadas y por lo tanto, la simetría perfecta debe ser perturbada. Otras geometrías de electrodo, particularmente los microdiscos, son los más comúnmente usados en el laboratorio. Mientras los microdiscos están inmersos en un campo difusional hemiesférico debemos reconocer que no es posible obtener un flujo de especie electroactiva uniforme (y por lo tanto densidad de corriente uniforme) sobre la superficie del disco. La velocidad de difusión en el perímetro del disco siempre será más alta que la del centro. Como resultado, la velocidad de difusión en el disco, y por lo tanto la densidad de corriente, se estiman generalmente como una

cantidad promedio en el espacio, lo que hace que estas dificultades sean superadas para algunos experimentos [8].

En la figura 8 se muestran los distintos tipos de Ultramicroelectrodos y sus respectivos campos de difusión.

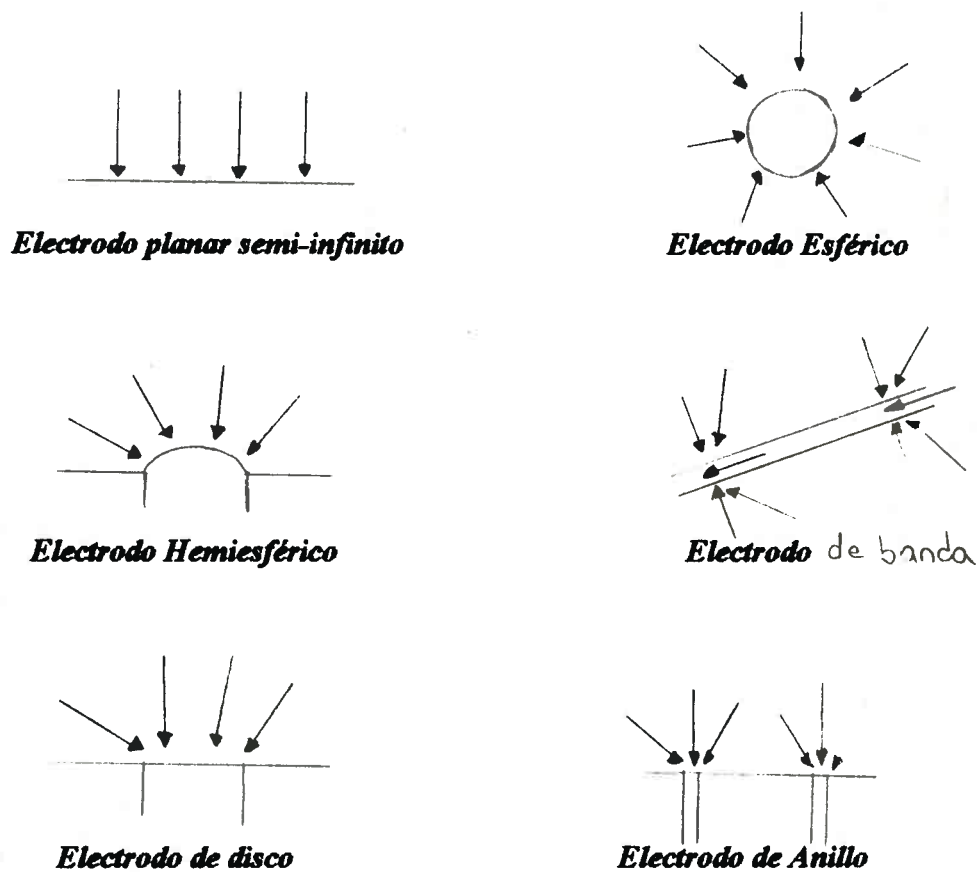


Figura 8: Geometrías más comunes de Ultramicroelectrodos y sus campos de difusión.

II.10.3 Difusión hacia ultramicroelectrodos

Cuando ocurre una electrólisis, se genera un gradiente de concentración entre la superficie del electrodo y la solución. Por esta razón la corriente medida dependerá de los modos de

transferencia de masa que operen. Para un ultramicroelectrodo el modo predominante es la difusión. Esto es debido a que el flujo difusional es muy grande haciendo que los efectos de la convección tiendan a ser menores, a diferencia de lo que ocurre con electrodos de tamaño convencional. Por esta razón, la mayoría de los tratamientos teóricos de corrientes sobre ultramicroelectrodos corresponden a procesos limitados por difusión. La magnitud y dependencia con el tiempo de los procesos de difusión son determinados, en parte, por la geometría del electrodo.

A continuación se analizará la difusión para distintas geometrías de electrodo cuando se lleva a cabo una cronoamperometría. En este experimento, tal como se discutió previamente, el potencial es cambiado desde un valor para el cual no ocurre electrólisis a un valor donde la corriente es limitada por la difusión de las especies al electrodo. Bajo estas condiciones, la derivación de la respuesta corriente-tiempo requiere la solución de las leyes de Fick (ecuaciones (45) y (46), punto II.7.3), bajo las condiciones de contorno apropiadas.

II.10.3.1 Difusión hacia un electrodo esférico

Los procesos que ocurren sobre electrodos esféricos durante la electrólisis, ejemplifican muchos de los factores que son observados en otras geometrías de ultramicroelectrodos. Por ello consideraremos en detalle las propiedades de difusión durante la electrólisis en este tipo de electrodos.

Consideremos un sistema electroquímico simple $R \rightleftharpoons O + ne^-$ en un experimento cronoamperométrico (punto II.9.2.3) cuyo electrodo de trabajo es una esfera de radio r_0 . El problema será considerado en coordenadas esféricas, donde r es la distancia radial desde el centro del electrodo. Solamente se necesita considerar un vector desde el electrodo debido a que el campo de difusión es simétrico y el resultado será el mismo sobre todas las coordenadas angulares (ver figura 8).

Para evaluar la corriente faradaica es necesario conocer la solución del gradiente de concentración sobre la superficie del electrodo:

$$I/nFA = D_R \left[\partial C_R(r_0, t) / \partial r \right] \quad (76)$$

donde D_R es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, A el área del electrodo, F la constante de Faraday, y n el número de electrones por molécula oxidada en este caso. Para obtener una solución para el gradiente de concentración, se debe resolver la segunda ley de Fick, la cual para un sistema en coordenadas esféricas tiene la siguiente forma:

$$\partial C_R(r, t) / \partial t = D_R \left[\partial^2 C_R(r, t) / \partial r^2 + (2/r) \partial C_R(r, t) / \partial r \right] \quad (77)$$

Las condiciones de contorno, necesarias para resolver la ecuación (77), para la oxidación de la especie R cuya concentración en el seno de la solución es C_R^* , son :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} C_R(r, t) = C_R^*$$

$$C_R(r, 0) = C_R^* \quad \text{y} \quad C_O(r, 0) = 0 \quad (r > r_0)$$

$$C_R(r_0, t) = 0 \quad (t > 0)$$

La solución de esta ecuación diferencial de segundo orden, con las condiciones de contorno apropiadas, da la siguiente expresión para el perfil de concentración:

$$C_R(r, t) = C_R^* (1 - r_0/r) \operatorname{erfc} \left[(r - r_0) / (4D_R t)^{1/2} \right] \quad (78)$$

donde erfc es el complemento de la función error. Su definición se da en el Apéndice 2.

Cuando las dimensiones del electrodo son grandes, el radio de curvatura, r_0 es infinito, y la ecuación (78) se puede expresar como:

$$C_R(r,t) = C_R^* \text{erf} \left[\frac{x}{(4 D_R t)^{1/2}} \right] \quad (79)$$

donde $x = r - r_0$. Esta es la expresión para el perfil de concentración correspondiente a un electrodo plano. Por otra parte, a tiempos grandes tenemos:

$$C_R(r,t \rightarrow \infty) = C_R^* (1 - r_0/r) \quad (80)$$

Una comparación gráfica de los perfiles de concentración para electrodos esféricos grandes y pequeños a distintos tiempos de electrólisis se muestra en la figura 9. La ecuación para la difusión planar predice que el perfil de concentración se mantendrá extendido en la solución como una función del tiempo. Para un electrodo esférico pequeño, el crecimiento de la región perturbada por la electrólisis, la capa de difusión, es inicialmente similar a la observada para electrodos planos, pero a grandes tiempos el crecimiento disminuye considerablemente [16].

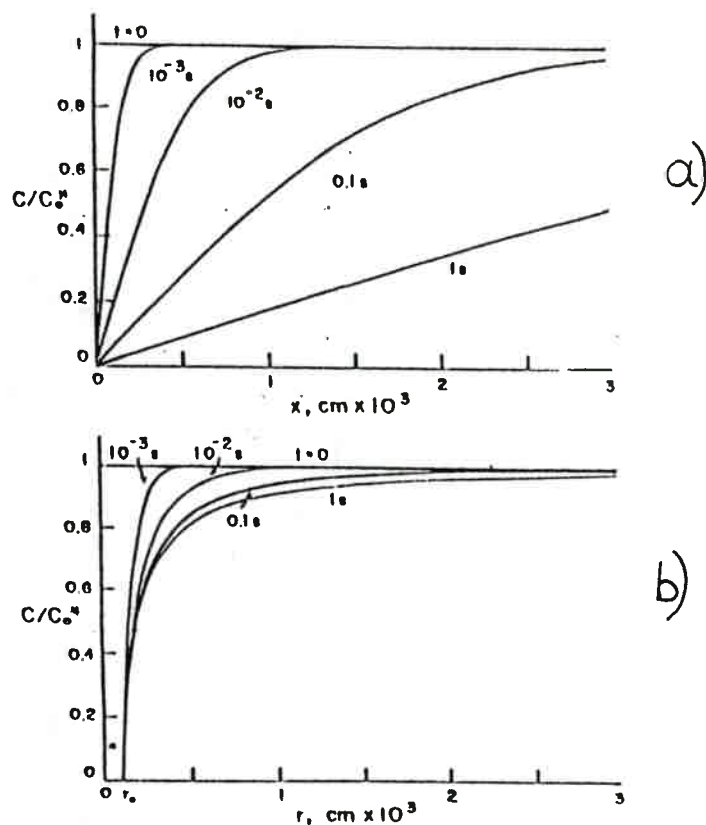


Figura 9: Perfiles de concentración: a) radios grandes ($r_0 \rightarrow \infty$); b) radios pequeño ($r_0 = 10^{-4}$ cm,) para diferentes tiempos luego de aplicarle al electrodo de trabajo un salto de potencial de suficiente magnitud como para que la concentración de la especie electroactiva, sobre la superficie del electrodo, sea cero. Evaluada para $D_0 = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. $n=1$ y $T=298 \text{ K}$. [16]

Este comportamiento puede ser comprendido, también, a partir de la siguiente explicación: para tiempos cortos las dimensiones de la capa de difusión son más pequeñas que las del electrodo, y una molécula en el borde de la capa de difusión ve al electrodo como un plano gigante. Sin embargo, cuando las dimensiones de la capa de difusión exceden las del electrodo comienza a manifestarse la naturaleza esférica del experimento. La población de moléculas que

alimentan al electrodo llegan a través de un ángulo sólido, de este modo, el número de moléculas electroactivas que tienen acceso al electrodo esférico exceden aquellas del electrodo plano.

Diferenciando la ecuación (78) con respecto a r e insertando el resultado en la ecuación (76), se obtiene la corriente para un electrodo esférico:

$$I = nFA D_R C_R^* \left[1/(\pi D_R t)^{1/2} + 1/r_0 \right] \quad (81)$$

donde A es igual a $4 \pi r_0^2$ para una hemiesfera.

Para un electrodo con un radio de 0,1 cm (electrodo convencional), el término transitorio (proporcional a $1/t^{1/2}$) es siempre dominante para rangos de tiempos donde puede ser ignorada la convección natural. Para una microesfera, sin embargo, la situación es diferente, la respuesta es la suma de un componente transitorio y uno estacionario, y cualquiera de ellos puede ser importante. De hecho, para un ultramicroelectrodo es posible reconocer tres tipos de régimen de difusión considerando diferentes escalas de tiempos:

a) tiempos cortos

Para tiempos cortos, el primer término del segundo miembro de la ecuación (81) será mucho mas grande que el segundo, por lo tanto la corriente está dada por la ecuación de Cottrell (ecuación (59), punto II.9.2):

$$I = nFD_R^{1/2} C_R^* A/(\pi t)^{1/2} \quad (82)$$

Por lo tanto, se observará un transitorio con las mismas características que el observado para un electrodo plano de tamaño convencional, donde el modo predominante de régimen de transporte de masa es la difusión lineal.

b) Tiempos largos

Cuando t comienza a ser lo suficientemente grande, la corriente transitoria disminuirá a un valor despreciable y la corriente neta alcanzará un valor en estado estacionario dado por:

$$I = nFAD_R C_R^* / \tau_0 \quad (83)$$

La velocidad de difusión en estado estacionario, y por lo tanto la I en este estado es inversamente proporcional al radio del electrodo. Así, la capacidad de variar la velocidad de difusión en estado estacionario cambiando el tamaño del electrodo tiene consecuencias importantes.

Así, es importante recalcar que la velocidad de difusión en estado estacionario a un ultramicroelectrodo es alta, lo que permite el estudio de transferencias de electrones y reacciones químicas acopladas rápidas, usando técnicas de estado estacionario.

Por otro lado, la alta velocidad de difusión hacia un ultramicroelectrodo tiene otras ventajas como, por ejemplo, de que la corriente es independiente de la convección del sistema.

c) Tiempos intermedios

Entre los dos rangos de tiempo límites mencionados anteriormente, el régimen de difusión es complejo y se debe utilizar la ecuación (81) completa, lo que es sumamente complicado haciendo que, en general, se eviten experimentos en estos rangos de tiempo.

Las expresiones tiempos cortos y largos son relativas al tamaño del electrodo, tal como se muestra en la tabla 2.

<i>Diámetro de la esfera</i> μm	<i>respuesta según</i> <i>Cottrell</i>	<i>respuesta en estado</i> <i>estacionario</i>
0,05	< 2,5 ns	> 0,4 ms
0,5	< 0,25 μs	> 40 ms
5	< 25 μs	> 4 s
50	< 2,5 ms	> 400 s

Tabla 2: Rangos de tiempos estimados para: comportamiento de Cottrell puro y respuesta en estado estacionario, para distintos tamaños de microesferas. Los valores corresponden a tiempos con un 5% de error.

II.10.3.2 Difusión hacia ultramicroelectrodos de disco

La derivación de expresiones rigurosas para considerar la difusión hacia ultramicroelectrodos de disco es una tarea difícil. Como se mencionó anteriormente, el problema reside en el hecho de que el disco no es un electrodo uniformemente accesible. El flujo de material electroactivo sobre la superficie del mismo no es uniforme, debido a que la electrólisis que ocurre en el contorno de la circunferencia del disco disminuye el flujo de material hacia la porción central del mismo. Como consecuencia de que la distribución de corriente sobre la superficie es no uniforme, se denomina difusión convergente a los eventos que ocurren en estructuras semejantes a los discos.

En un comienzo se intentaron dar aproximaciones matemáticas a este problema usando simplificaciones [17] o técnicas de simulación digital [18]. Paralelamente se intentó examinar en forma experimental el comportamiento en estado estacionario de electrodos de disco, pero el

tamaño de los mismos no eran lo suficientemente pequeños como para que predominara esta condición en los rangos de tiempo utilizados.

Saito fué el primero en exponer un análisis claro sobre la naturaleza de estado estacionario de la corriente sobre electrodos de disco, arrivando a la expresión correcta para la corriente límite en estado estacionario para un disco de radio r [19]:

$$I_L = 4nFD_R C_R^* r \quad (84)$$

La condición de estado estacionario significa que la segunda ley de Fick sea cero como en el caso de la esfera; es decir, que no haya cambios en la concentración con respecto al tiempo en la capa de difusión. Para resolver el problema para el disco se deben utilizar coordenadas cilíndricas.

La solución rigurosa de la cronoamperometría para un disco finito fué dada primero por Aoki y Osteryoung [20] y posteriormente, Shoup y Szabo hicieron una corrección menor a este resultado [21]. La solución se divide en dos partes, una a cortos y otra a largos tiempos, con la corriente expresada como función de una variable adimensional del tiempo:

$$\tau = 4D_R t / r_0^2 \quad (85)$$

La corriente se expresa, entonces, como:

$$I / 4nFD_R A C_R^* = f(\tau) \quad (86)$$

A tiempos cortos:

$$\lim_{t \rightarrow 0} f(\tau) = 2^{-1} \pi^{1/2} \tau^{-1/2} + \pi/4 - 3\pi\tau/2^{10} + \dots \quad (87)$$

mientras que, a tiempos largos, tenemos:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(\tau) = 1 + 4\pi^{-3/2} \tau^{-1/2} + 32(9^{-1} - \pi^{-2})\pi^{-3/2} \tau^{-3/2} + \dots \quad (88)$$

Debido a que estas expresiones son engorrosas para uso de rutina con los datos experimentales, Shoup y Szabo [21] propusieron el uso de la siguiente expresión, la cual es exacta dentro de un 0,6% de error para todos los tiempos:

$$f(\tau) = 0,7854 + 0,8862\tau^{-1/2} + 0,2146e^{-0,7823\tau^{-1/2}} \quad (89)$$

Combinando las ecuaciones (86) y (89), se obtiene la expresión que tiene en cuenta la dependencia de I con t, para un sistema reversible, cuando se aplica a un microdisco, utilizado como electrodo de trabajo, un salto de potencial bajo condiciones difusionales:

$$I(t) = 4nFD_R C_R^* r \left[0,7854 + 0,8862\tau^{-1/2} + 0,2146e^{-0,7823\tau^{-1/2}} \right] \quad (90)$$

Cuando $t \rightarrow \infty$, es decir cuando se alcanza el estado estacionario, I(t) es igual a:

$$I = 4nFD_R C_R^* r = I_{L,ss} \quad (91)$$

la que es coincidente con la deducida por Saito anteriormente (ec. (84)). $I_{L,ss}$ es expresada más comunmente como I_L con el mismo significado.

II.10.4 Ventajas de los ultramicroelectrodos

En el punto II.9.2.2 donde se discute sobre algunos inconvenientes que presenta la electroquímica experimental, se menciona la existencia de corrientes capacitivas y la presencia de una resistencia óhmica no compensada. Ambos fenómenos son no deseados ya que, bajo ciertas condiciones experimentales, distorcionan considerablemente la respuesta faradaica, la cual es generalmente la de interés. Por otra parte, en la introducción a este capítulo, se mencionó que, entre otras, las principales ventajas que presentan los UME respecto de los electrodos convencionales, son la disminución de las corrientes de carga capacitivo y de los efectos de la resistencia óhmica de la solución.

Para entender, en primer lugar, la disminución de la corriente capacitiva (I_C) en UME, en general es necesario considerar el flujo de I a través de una celda electroquímica. Para simplificar, consideremos una celda con dos electrodos, donde uno de ellos funcione como contra y referencia simultáneamente, conteniendo una solución de sal inerte. Esta solución tiene una resistencia finita (R) caracterizada por una resistividad específica (ρ), la cual tiene unidades de Ohms-cm. El electrodo de trabajo tiene una capacitancia aparente (C) asociada. La misma surge de la estructura de los iones en la doble capa y del estado de carga del electrodo metálico, para la cual existen distintos modelos que la describen a nivel molecular [2]. El valor de la capacitancia de la doble capa es de alrededor de $20 \mu\text{F cm}^{-2}$ para los materiales de electrodo comunmente usados en soluciones acuosas [16].

Así, en ausencia de procesos faradaicos, el comportamiento de la celda electroquímica se puede asemejar al de un circuito resistor-capacitor en serie [2]. De esta manera, cuando el potencial de un electrodo es cambiado, la impedancia de la celda responde a este cambio de una manera similar al circuito equivalente mencionado. La I que fluirá para la carga o descarga del capacitor para un salto de potencial (ΔE) será entonces:

$$I_c = \frac{\Delta E}{R} \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \quad (92)$$

Si el potencial aplicado es una onda triangular con una pendiente v , se tiene:

$$I_c = vC + \left(\frac{E_i}{R} - vC\right) \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \quad (93)$$

donde E_i es el potencial inicial.

Esta corriente de cargado se suma a la respuesta faradaica distorsionando los datos experimentales. Por lo tanto, generalmente es deseable aumentar la relación I_f/I_c , y, para que ello sea posible, es necesario disminuir la constante de la celda (RC).

La resistencia (R) de una celda, en la que se utiliza un electrodo esférico de radio, r_0 , a una distancia d del mismo es igual a [22]:

$$R = \frac{1}{4\pi\kappa} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{d}\right) \quad (94)$$

donde κ es la conductancia específica de la solución y d la separación entre el electrodo de trabajo y referencia.

Para un UME, $d \gg r_0$ y, por lo tanto, la ecuación (94) se reduce a:

$$R = \frac{1}{4\pi\kappa r_0} \quad (95)$$

Dado que la capacitancia de un UME depende de su área, la constante RC será proporcional al radio del electrodo ($RC \propto r^2 \frac{1}{r}$). De esta manera RC disminuirá a medida que el

electrodo sea más pequeño, y, en consecuencia, de la ecuación (92) se observa que la I_c también disminuirá. Este mismo argumento se aplica a otras geometrías de electrodo.

La disminución en importancia relativa de la corriente de carga en los UME puede ser utilizada ventajosamente en muchos tipos de experimentos. Por ejemplo, en experimentos de salto de potencial se pueden obtener datos libres de distorsión por I_c a tiempos más cortos cuando el flujo lineal difusivo es mayor. Esto permite el estudio de procesos de transferencia electrónica rápidos y reacciones químicas acopladas. En voltametría cíclica, es posible usar velocidades de barrido de potencial grandes y, por lo tanto, investigar, de igual manera, cinéticas de electrodo más rápidas.

11.10.5 Efectos de la resistencia de la solución

El pasaje de I a través de la solución requiere un campo de potencial, el cual conduce a una caída del potencial aplicado entre dos electrodos. Por lo tanto, en una experiencia electroquímica es necesario minimizar la distorsión de los datos por la caída IR no-compensada. Este inconveniente es realmente un problema en experimentos donde la I varía ya que IR también cambiará durante el transcurso del mismo.

Cuando se utilizan electrodos grandes la caída IR generalmente es minimizada por compensación electrónica o por el uso de una celda de tres electrodos y un capilar de Luggin [23]. Aún así, ningún método está libre de estos problemas y, en condiciones extremas (por ejemplo altas velocidades de barrido o medios poco conductores) la distorsión hace que los datos sean imposibles de ser correctamente interpretados [8].

La magnitud de la resistencia (R) que afecta la corriente para un UME es descripta aproximadamente por la ecuación (95).

Para estimar la caída óhmica es necesario multiplicar esta resistencia por las correspondientes corriente faradaica y capacitiva.

De acuerdo a lo discutido anteriormente, la caída óhmica debido a la I_c es disminuída con el empleo de un UME dado que I_c es proporcional al área del electrodo. Este mismo argumento se aplica para la caída óhmica debida a la corriente faradaica. Bajo condiciones de difusión lineal, es decir cuando no se ha alcanzado el estado estacionario, la I_f es proporcional al área del electrodo, de esta manera IR disminuirá con la disminución del radio del mismo. Por otra parte, cuando se alcanza el estado estacionario, la I_{ss} es proporcional a r y, por lo tanto, se hace independiente del tamaño del electrodo. Aún bajo estas condiciones la I que circula es tan pequeña (del orden del nanoAmper) que hace a la caída óhmica despreciable.

Existen muchos experimentos donde la densidad de corriente es alta o el medio tiene una gran resistencia, lo cual conduce a obtener datos muy distorsionados con el empleo de electrodos de tamaño convencional. Sin embargo el empleo de UME reduce considerablemente la caída óhmica permitiendo el desarrollo de nuevos campos de investigación, por ejemplo:

- Estudios en soluciones con altas concentraciones ($>1M$) de la especie electroactiva, fundamentalmente de aplicación industrial.
- Voltametría cíclica a altas velocidades de barrido.
- Estudios en medios poco conductores, tales como soluciones con poco o sin agregado de electrolito soporte, electroquímica en fase gaseosa y en solventes altamente resistivos como Tolueno, Benceno, etc [24].

II.10.6 Voltametría Cíclica utilizando ultramicroelectrodos

De acuerdo a lo discutido en el punto II.9.3, cuando se realiza voltametría cíclica utilizando ultramicroelectrodos, las curvas I-E varían su forma, dependiendo de la velocidad de barrido a la cual se lleve a cabo el experimento (figura 7, punto II.9.3). A continuación se discuten las razones que provocan estas variaciones en la respuesta voltamétrica.

Como hemos visto, las curvas voltamétricas registradas para un sistema reversible simple presentan una separación en el potencial de los picos de corriente aproximadamente igual a 59

mV, independiente de la velocidad de barrido, y una función corriente normalizada, $\pi^{1/2} \chi(\sigma, t)$, que también es independiente de la velocidad de barrido e igual a 0.4463 para el máximo del pico.

Cuando estas curvas voltamétricas son registradas con ultramicroelectrodos, a bajas velocidades de barrido, las mismas se desvían de las predicciones teóricas. Se observa un incremento en la separación de picos y comienza a aumentar el valor de la función corriente a medida que la velocidad de barrido disminuye. De esta manera, utilizando electrodos con áreas lo suficientemente pequeñas o velocidades de barrido lo suficientemente bajas, la característica de pico desaparece sobre el voltograma y la I como función del E toma la forma de una curva de polarización sigmoide, alcanzando una meseta (corriente límite) en estado estacionario (punto II.9.3).

La explicación para tal comportamiento está basada en las diferencias que existen en el transporte de masa hacia un UME y hacia un electrodo convencional .

Para los electrodos de tamaño convencional, la transferencia de masa es hacia un plano infinito, obedeciendo el modelo de difusión lineal semiinfinita. En cambio, para los ultramicroelectrodos, la difusión posee dos componentes, uno perpendicular al plano del electrodo o difusión lineal semiinfinita y otro componente radial. Aunque la ecuación diferencial parcial que describe estos fenómenos de difusión combinados son formuladas fácilmente, una solución analítica definitiva a esta ecuación aún no ha sido encontrada.

En este sentido, Heinze [25], a través de simulación digital bidimensional de la respuesta voltamétrica, llegó a la siguiente expresión para la función corriente, la cual considera el transporte de masa por difusión lineal semiinfinita más un término de corrección por la difusión radial para un sistema electroquímico simple:

$$\pi^{1/2} \chi(a, t) = \pi^{1/2} \chi_{id}(a, t) + \sigma \rho(a, t) \quad (96)$$

donde el primer término del segundo miembro de la ecuación (96) corresponde a la función corriente ideal, la cual considera solamente la difusión lineal semiinfinita y, el segundo término es un término de corrección variable que tiene en cuenta la difusión radial. σ es un parámetro adimensional que tiene en cuenta las variables de la difusión radial:

$$\sigma = \left(\frac{D}{a r^2} \right)^{1/2} \quad (97)$$

y a está definido como:

$$a = \frac{nF}{RT} v \quad (98)$$

Como puede deducirse fácilmente, si $r \rightarrow \infty$, lo que implica superficie de electrodo grande o velocidad de barrido elevada (aumenta v), $\sigma \rightarrow 0$ y el término de corrección desaparece de la ecuación (96) observándose solamente difusión lineal semiinfinita. No obstante, para pequeños radios de electrodo, el parámetro de corrección σ depende del coeficiente de difusión (D) y de la velocidad de barrido, manifestándose, bajo estas condiciones, la difusión radial. De esta manera, la difusión radial puede ser variada dentro de amplios límites expandiendo o acortando el rango de tiempo del experimento.

Debe tenerse en cuenta, al variar el rango tiempo (v) del experimento, que se puede introducir en una zona donde la velocidad de reacción deja de estar gobernada por la transferencia de masa (sistemas reversibles) para pasar a depender de la transferencia de carga (sistemas cuasi-reversibles), donde la respuesta voltamétrica comienza a deformarse y los ΔE_p comienzan a depender del parámetro ψ , definido en la ecuación (71) punto II.9.2.4.2). De esta manera, cuando se varía el rango de tiempo de un experimento voltamétrico utilizando un ultramicroelectrodo

como electrodo de trabajo, hay que analizar la dependencia de la función corriente con el parámetro a , σ , t , y ψ .

II.10.6.1 Respuesta voltamétrica reversible

Para un sistema reversible sin complicaciones químicas homogéneas o efectos de adsorción, ψ es grande (> 20), de manera tal que la respuesta voltamétrica dependerá solo del valor de a (ec. (97)).

Para $\sigma \rightarrow 0$, el flujo hacia la superficie del electrodo estará sujeto a condiciones de difusión lineal semiinfinita. Por el contrario variaciones apropiadas de D , r y v que hagan incrementar el valor de σ , harán incluir, en la respuesta voltamétrica, la difusión radial.

La figura 10 muestra curvas voltamétricas simuladas para distintos valores de σ .

Un valor de $\sigma=0$ corresponde a una respuesta voltamétrica de una transferencia de carga reversible igual a las observadas con electrodos de tamaño convencional. Para los otros casos vemos que la respuesta voltamétrica se caracteriza por una función corriente expandida, una separación de picos ensanchada y una forma sigmoide de la curva I-E, con una meseta en los casos en que $\sigma > 1$.

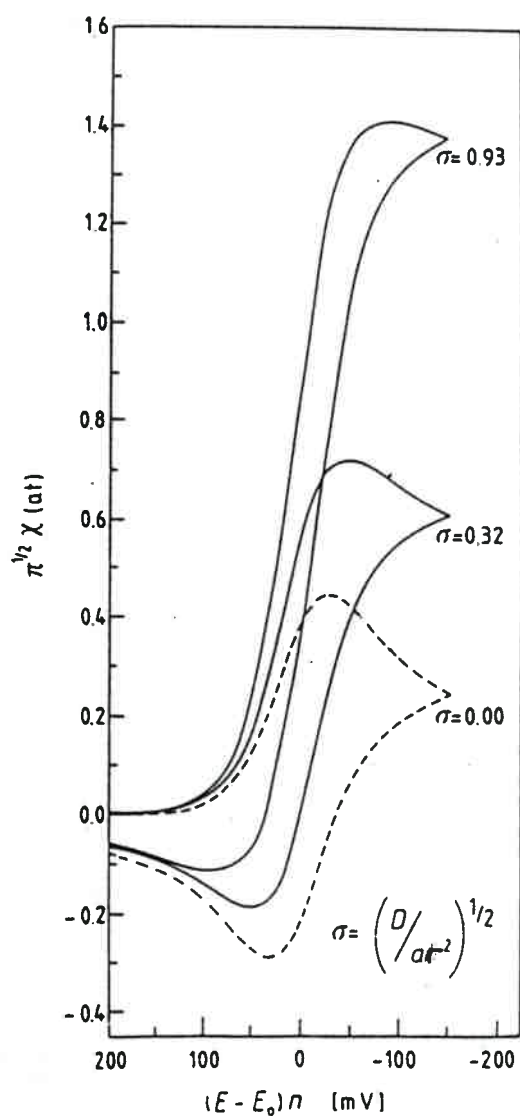


Figura 10 Curvas de voltametría cíclica simuladas para una transferencia de carga reversible, bajo condiciones de difusión lineal semiinfinita ($\sigma=0$) y bajo la influencia de la difusión radial ($\sigma=0,32; 0,93$). [25]

Desafortunadamente, no es posible tabular el término de corrección radial para diferentes incrementos de potencial. La razón de esto es que ρ depende de a (ec. (96)) y debe ser construida

como una función de dos variables. Sin embargo, existen algunos criterios de diagnóstico que permiten una interpretación cuantitativa del efecto de la difusión radial.

Uno de ellos es un gráfico de los valores de pico de la función corriente simulado vs. $\log \sigma$ (figura 11). El mismo revela que, para áreas de electrodo pequeñas, $\pi^{1/2} \chi^P$ es más grande que el correspondiente para el caso de un disco infinito (áreas grandes). Los cambios en $\pi^{1/2} \chi^P$ son pequeños para $\sigma \leq 0.003$, pero en una amplia zona la curva se modifica y hay un incremento característico en la función corriente a medida que σ aumenta..

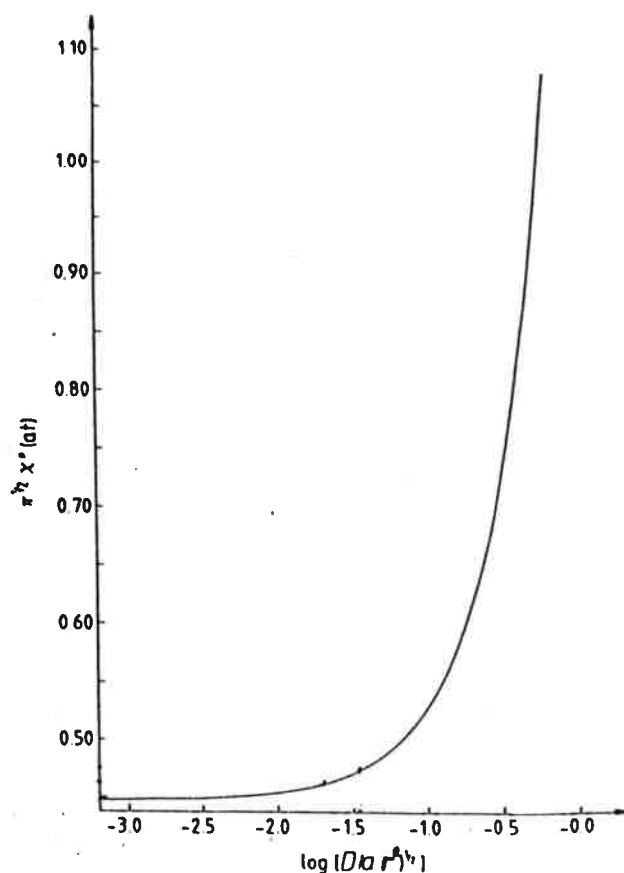


Figura 11: Valores de la función corriente del pico ($\pi^{1/2} \chi^P(at)$) como función de la corrección por difusión radial (σ). [25]

Cuando la función corriente no es conocida, la influencia del efecto radial puede ser estimada a partir del hecho de que el cociente entre la corriente de pico y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido disminuye con el incremento de v . Esto es opuesto a lo que ocurre en el caso de la difusión lineal pura, donde $I_p/v^{1/2}$ es independiente de v . Por último, se observa un aumento en la separación de los picos anódicos y catódicos (ΔE_p) con la disminución de la velocidad de barrido. Por ejemplo, para un electrodo de radio menor que 1×10^{-4} m (100 μm), la separación de los potenciales de pico es alrededor de 100 mV, para velocidades de barrido aún mayores que 50 mv/s. Cuando el radio del electrodo se disminuye a 20 μm , para una velocidad de 50 mV/s ya se obtiene una curva sigmoidea, y los picos desaparecen totalmente. Este corrimiento inusual puede ser explicado cualitativamente por el hecho de que, debido al flujo radial, el efecto de disminución de la especie electroactiva sobre la superficie del disco, la cual produce una disminución de la densidad de corriente, se produce en forma posterior que para el caso de difusión lineal.

Una propiedad muy importante de la función corriente generada para un ultramicrodisco, es que solamente la densidad de corriente de la componente faradaica incrementa con la disminución del radio (r), mientras que la densidad de corriente de cargado de la doble capa permanece constante. De este modo el empleo de ultramicroelectrodos aumenta la relación de I faradaica a I de cargado, lo cual es de mucho interés práctico cuando se realizan medidas a velocidades de barrido rápidas.

II.10.6.2 Respuesta voltamétrica cuasi-reversible

Como se discutió en el punto II.9.2.4.2, conociendo el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, D , y la velocidad de barrido, v , es posible determinar la constante de velocidad heterogénea (k_f^0) de una reacción de electrodo a partir de las medidas de ΔE_p . Sin embargo, puede ocurrir que los valores de k_f^0 calculados de esta manera utilizando

ultramicroelectrodos, sean valores menores a los medidos utilizando otras técnicas. Es por ello que debe tenerse en cuenta que, bajo ciertas condiciones, los cambios en la separación de los potenciales de pico son inducidos tanto por la transferencia de carga como por el proceso de difusión radial.

Dado entonces que, tanto el efecto de difusión radial (σ) como el efecto del parámetro cinético (ψ) producen un corrimiento del ΔE_p en la misma dirección, una interpretación que no tenga en cuenta la posible influencia de la difusión radial producirá un valor de constante heterogénea más bajo. La corrección en la variación de los ΔE_p por la contribución de la difusión radial puede realizarse a partir de la siguiente ecuación [25]:

$$\Delta E_p = 59 + \Delta_{\sigma} \Delta E_p + \Delta_{\psi} \Delta E_p \quad (99)$$

donde $\Delta_{\sigma} \Delta E_p$ y $\Delta_{\psi} \Delta E_p$ son los incrementos en ΔE_p debidos a las influencias de la difusión radial y la cinética heterogénea, respectivamente.

Si el radio del electrodo de disco y el D de la especie electroactiva son conocidos, el término de incremento debido a la difusión radial ($\Delta_{\sigma} \Delta E_p$) puede ser obtenido para cada velocidad de barrido con la ayuda de curvas de trabajo adecuadas (ΔE_p vs. $\log \sigma$) obtenidos por simulación [26]. De esta manera, es posible obtener la magnitud corregida $\Delta E_p = f(\psi)_{\sigma=0}$, a partir de la cual se puede calcular el verdadero valor de la constante de velocidad heterogénea.

Es evidente que la corrección mencionada anteriormente es necesaria cuando la cinética heterogénea comienza a manifestarse a una velocidad de barrido donde la componente radial de la difusión aún es importante. Sin embargo, para ciertos valores de k_f^0 es posible que a la velocidad de barrido donde comienzan a modificarse los ΔE_p por la manifestación cinética, la componente radial a la difusión sea prácticamente despreciable y la k_f^0 puede ser determinada a partir de los corrimientos de los ΔE_p experimentales sin necesidad de corrección.

II.10.7 Voltametría de Estado Estacionario sobre UME. Generalidades

Si consideramos la reacción $R \rightleftharpoons O + ne^-$, en una experiencia voltamétrica a bajas velocidades de barrido se obtiene una curva I-E estacionaria, de acuerdo a lo discutido anteriormente

La naturaleza del estado estacionario para voltagramas cíclicos obtenidos sobre ultramicroelectrodos ha sido utilizada ventajosamente en varias aplicaciones. Así, un hecho que es de particular importancia es la facilidad con la cual puede ser analizado el voltagrama cuando la curva I-E se ha obtenido en condiciones de estado estacionario. Bajo estas condiciones, la derivada de la concentración con respecto al tiempo debe ser cero. De este modo, la derivada en la ecuación (76) puede ser aproximada por:

$$I/nFA = D_R [C_R^* - C_R(r_0)]/\delta \quad (100)$$

donde C_R^* y $C_R(r_0)$ son las concentraciones de la especie R en el seno de la solución y en la superficie del electrodo, respectivamente y δ el espesor de la capa de difusión. Esta aproximación es conocida como la aproximación de Nernst. Para poder describir la curva voltamétrica en forma completa es necesario dar una expresión para $C_R(r_0)$ y δ . Por motivos de simplicidad, consideraremos en lo siguiente que la superficie del UME es del tipo de una esfera.

Para el sistema reversible indicado al comienzo con R y O ambos en solución, la concentración de superficie para O $C_R(r_0)$ está relacionado al potencial aplicado a través de la ecuación de Nernst:

$$C_R(r_0)/C_O(r_0) = \exp \left[nF/RT (E - E_f^0) \right] \quad (101)$$

donde E_f^0 es el potencial de oxidación formal para la cupla. Cuando el potencial aplicado, E , es mucho más positivo que E_f^0 , $C_R(r_0) = 0$, lo cual corresponde a la condición que hemos considerado en la cronoamperometría. Bajo condiciones de estado estacionario la I para este potencial, E , es:

$$I_L = a r_0 n F D_R C_R^* \quad (102)$$

donde a es igual a 2π para una hemiesfera y 4π para una esfera. De este modo, por sustitución:

$$I_L/nFA = \frac{D_R C_R^*}{\delta} = \frac{D_R C_R^*}{r_0} \quad (103)$$

La ecuación (101) se puede simplificar cuando $D_R = D_O$, la cual es una aproximación razonable en muchos casos. De esta manera $C_O(r_0) = C_R^* - C_R(r_0)$. Así, sustituyendo el valor de δ y $C_R(r_0)$ en la ecuación (100) y reagrupando se obtiene la siguiente expresión para la curva voltamétrica completa para un electrodo esférico bajo condiciones de estado estacionario:

$$\frac{I}{nFA} = \frac{D_R C_R^*}{r_0 \{1 + \exp[(-nF/RT)(E_f^0 - E)]\}} \quad (104)$$

La ecuación (104) puede ser reordenada de la siguiente manera:

$$E = E_f^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_L - I}{I} \quad (105)$$

De la ecuación (105) se deduce que un gráfico de E vs $\ln(I_L - I)/I$, para un sistema reversible simple bajo condiciones de estado estacionario, debe ser lineal con una pendiente igual a RT/nF y una ordenada al origen igual al potencial formal. El análisis presentado es extrapolable a otras geometrías de UME, tal como el disco, más frecuentemente usado.

II.10.7.1 Aplicaciones de la voltametría de Estado Estacionario

La voltametría de estado estacionario sobre UME es un nuevo campo que presenta la electroquímica; y sus aplicaciones son numerosas y no están, aún, totalmente explotadas.

Dentro de las aplicaciones más importantes podemos mencionar medidas de cinéticas de electrodo, medidas de coeficientes de difusión y de la concentración de la especie electroactiva. Esta última aplicación es importante para su empleo en determinaciones electroanalíticas.

El coeficiente de difusión (D) y la concentración pueden ser calculados directamente de la corriente límite. Dado que D depende en forma directa con la I_L (ec. (84) ó (91) para un disco y ec. (83) para una esfera o hemiesfera) es más exacto medirlo utilizando voltametría de estado estacionario que voltametría transitoria, donde la I es proporcional a $D^{1/2}$. Por otra parte, una I constante es medible con más precisión que una que esté cambiando con el tiempo.

Además las ecuaciones (83) ó (91) pueden ser utilizadas para calcular concentraciones. Esta aplicación analítica es de gran interés para las investigaciones actuales.

II.10.7.2 Medidas de Cinética de Electrodo

La voltametría de estado estacionario puede ser utilizada para determinar los parámetros cinéticos (k_f^0 y $(1-\alpha)$) para la transferencia de carga. De hecho éste ha sido uno de los objetivos por la cual se la utilizó en este trabajo.

Para realizar determinaciones cinéticas a partir de medidas de corriente, la velocidad de transferencia de carga tiene que ser lo suficientemente pequeña en comparación con la velocidad de transporte de materia. Por ejemplo, si el transporte de materia ocurre por difusión a través de una capa de difusión de espesor δ , se podrán determinar valores de $k_f^0 < D/\delta$. Se supone inicialmente que el experimento voltamétrico es una cronoamperometría sobre un electrodo plano grande (convencional) en una solución no-agitada. Considerando que el valor de $\delta = (\pi Dt)^{1/2}$, si $D = 9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, k_f tendrá que ser menor que $2 \times 10^{-3} / t^{1/2}$. Para cualquier experimento de rutina, $t = 20 \text{ ms}$, así que podrán determinarse entonces valores de constantes menores que 0.01 cm/s , mientras que para un experimento que demande un tiempo de $200 \mu\text{s}$ se podrán determinar constantes menores que 0.1 cm/s . Estas escalas de tiempo corresponden a velocidades de barrido de 1 y 130 V/s respectivamente si se utiliza una experiencia de voltametría cíclica.

Sin embargo, mediante el empleo de electrodos pequeños (UME) se aumenta considerablemente el transporte de materia y es posible determinar constantes de velocidad a través de experimentos simples sobre escalas de tiempo relativamente grandes y empleando un análisis relativamente simple de los datos voltamétricos.

La ventaja más importante que presenta la voltametría cíclica de estado estacionario (VCEE), respecto de las técnicas de relajación o de transitorio, como la voltametría cíclica, es la ausencia, prácticamente, de las limitaciones causadas por la corriente de carga de la doble capa, y las de la resistencia óhmica [8]. Esta última ventaja es importante en el sentido que permite la obtención de parámetros cinéticos y termodinámicos en medios altamente resistivos donde es muy difícil, y en algunos casos imposible, obtener estos parámetros con las técnicas tradicionales utilizando electrodos de tamaño convencional. Este hecho es posible, ya que esta técnica lo único que requiere, desde el punto de vista experimental es, al menos, un voltograma a baja velocidad de barrido, lo que implica corrientes pequeñas y, en consecuencia, la caída óhmica no interfiere aún trabajando a concentraciones de electrolito soporte bajas.

Se han desarrollado varios métodos para la determinación de los parámetros cinéticos empleando voltametría en estado estacionario [26-32].

De acuerdo a los estudios y análisis efectuados, el método más sencillo respecto de los citados anteriormente es el desarrollado por Galus y col. [28]. El mismo fue utilizado en este trabajo y se describe a continuación.

Dada una reacción cuasi-reversible del tipo:



la I total está dada por:

$$I = nFA \{k_1 C_R(0) - k_{-1} C_O(0)\} \quad (106)$$

donde $C_R(0)$ y $C_O(0)$ son las concentraciones de la especie reducida y oxidada sobre la superficie del electrodo, respectivamente. Por otra parte, k_1 y k_{-1} son las constantes de velocidad para los procesos anódico y catódico, respectivamente, para un dado potencial E.

Como se mencionó anteriormente, cuando el electrodo es suficientemente pequeño y el barrido lo suficientemente lento, $(r/(Dt))^{1/2} \ll 1$, se obtienen curvas I-E en estado estacionario con una corriente límite dada por la ecuac. (91). Usando esta ecuación y suponiendo un perfil de concentración lineal en la capa de difusión podemos expresar $C_R(0)$ y $C_O(0)$ como:

$$C_R(0) = \frac{I_L - I}{4nFD_R r} \quad (107)$$

$$C_O(0) = \frac{I}{4nFD_O r} \quad (108)$$

Por otro lado recordando la dependencia de k_1 y k_{-1} con el potencial en la forma clásica como:

$$k_1 = k_f^0 \exp[(1 - \alpha)nf(E - E_f^0)] \quad (109)$$

$$k_{-1} = k_f^0 \exp[-\alpha nf(E - E_f^0)] \quad (110)$$

Combinando las ecuaciones (106), (107), (108), (109) y (110) y considerando $A = \pi r^2$ (área del electrodo) se obtiene:

$$\left(\frac{4D_R}{\pi k_f^0 r}\right) \exp[-(1 - \alpha)nf(E - E_f^0)] = \frac{(I_L - I)}{I} - \left(\frac{D_R}{D_O}\right) \exp[-nf(E - E_f^0)] \quad (111)$$

Si consideramos a la ecuación de Nernst para una reacción reversible como sigue:

$$E = E_f^0 + \left(\frac{1}{nf}\right) \ln\left(\frac{D_R}{D_O}\right) + \left(\frac{1}{nf}\right) \ln\left[\frac{I_r}{I_L - I_r}\right] \quad (112)$$

Entonces el último término de la ecuación (111) puede ser escrito como:

$$\frac{4D_R}{\pi k_f^0 r} \exp[-(1 - \alpha)nf(E - E_f^0)] = \frac{(I_L - I)}{I} - \frac{(I_L - I_r)}{I_r} \quad (113)$$

donde I_r es la corriente calculada considerando al proceso totalmente reversible (ecuación (112)) e I la corriente medida experimental para el proceso controlado cinéticamente a un dado potencial E .

La ecuación (113) muestra que la calidad para determinar k_f^0 y $(1-\alpha)$ depende de la diferencia entre el comportamiento del sistema bajo las condiciones experimentales respecto de su comportamiento reversible. De esta manera, para valores suficientemente grandes de k_f^0 o valores suficientemente positivos del potencial, el miembro derecho de la ecuación será cero. Sin embargo, si k_f^0 es comparativamente pequeña, el último término del miembro derecho de la ecuación (113) será pequeño a un E donde I tiene un valor medible.

Los efectos de transferencia de carga lenta y del tamaño del electrodo sobre la corriente y el potencial se pueden observar a través del valor de la pendiente de gráficos de $\ln(I_L - I)/I$ vs. E. Para un dado valor de k_f^0 , a medida que r aumenta la reacción se vuelve reversible y dicho gráfico es lineal con la pendiente predicha por la ecuación (112), pero si r comienza a disminuir, la velocidad de transferencia de materia aumenta relativamente y la transferencia de carga comienza a limitar la corriente. Esto se traduce en un corrimiento del potencial de media onda a valores más positivos (para una oxidación) acompañado con una disminución de la pendiente y linealidad del gráfico.

La ecuación (113) puede usarse de dos maneras para determinar k_f^0 .

El primer método está basado en la forma logarítmica de la mencionada ecuación como sigue:

$$\ln\left[\frac{(I_L - I)}{I} - \frac{(I_L - I_r)}{I_r}\right] = \ln\left(\frac{4D_R}{\pi k_f^0 r}\right) - (1-\alpha)nf(E - E_f^0) \quad (114)$$

De esta manera, para un dado valor de r, un gráfico de $\ln[(I_L - I)/I - (I_L - I_r)/I_r]$ vs. $(E - E_f^0)$ debe ser lineal, a partir del cual se pueden extraer los valores de k_f^0 y $(1-\alpha)$ de la ordenada y

pendiente, respectivamente, conociendo D y r . Los valores de I_r son calculados a partir de la ecuación (112) suponiendo que E_f^0 ó $E_{1/2}(\text{rev})$ son conocidos.

El valor de $E_{1/2}(\text{rev})$ se puede calcular a partir de una curva voltamétrica a baja velocidad de barrido obtenida con un UME lo suficientemente grande como para que el sistema se comporte reversiblemente, mientras que los valores de I son extraídos desde las curvas I-E experimentales tomadas bajo condiciones donde el sistema se comporta en forma cuasi-reversible.

El segundo método es una combinación de las ecuaciones (109) y (113) para dar:

$$\frac{I_L}{I} = \frac{4DR}{\pi k_1 r} + \frac{I_L}{I_r} \quad (115)$$

Así, un gráfico de I_L / I vs. $1/r$ será lineal con una pendiente que depende de la constante de transferencia de carga. Obteniendo así gráficos de I_L / I vs. $1/r$ para distintos potenciales es posible calcular los valores de k_1 para cada E . Luego a partir un gráfico de $\ln k_1$ vs. $(E - E_f^0)$ se obtiene k_f^0 y $(1-\alpha)$.

II.11 Efecto de Solvente sobre el Espectro de Absorción de Compuestos Orgánicos. Solvatación Preferencial.

II.11.1 Introducción

De acuerdo a lo planteado en los objetivos, en el presente trabajo se intenta explicar el efecto de solvente en la cinética de transferencia electrónica heterogénea, cuando la misma se lleva a cabo en mezclas binarias de solventes. Es por ello que uno de los aspectos a analizar es la solvatación de las especies que intervienen en la cupla redox bajo estudio.

Por otra parte, es de conocimiento general las ventajas que presentan los estudios espectroscópicos con respecto a determinaciones sobre efectos de solvatación preferencial [33]. Este hecho justifica la aplicación de los mismos en este trabajo para dilucidar los aspectos generales del efecto de solvente en los sistemas aquí estudiados.

A continuación se discute acerca de los fundamentos teóricos del efecto de solvente sobre el espectro de absorción de compuestos orgánicos, como así también su empleo para detectar y analizar el fenómeno de solvatación preferencial (SP).

II.11.2 Fuerzas Intermoleculares. Interacciones Soluto-Solvente

En un sentido simple podemos definir a las *soluciones* como fases líquidas homogéneas consistiendo de más de una sustancia, las cuales se hallan en distintas concentraciones. Generalmente, el componente que se halla en exceso se denomina *solvente* y el o los componentes que se hallan en menor proporción se denominan *solutos*. El solvente, en la mayoría de los casos, no debe ser considerado como un continuo macroscópico caracterizado solamente por constantes físicas tales como densidad (δ), permitividad dieléctrica (ϵ), índice de refracción (n), etc., sino como un discontinuo formado por moléculas individuales que interactúan mutuamente. De acuerdo a la extensión de estas interacciones existen solventes con una estructura interna pronunciada (tales como el agua o los alcoholes) y otros donde las interacciones entre sus moléculas son débiles (por ejemplo los hidrocarburos).

Por otra parte, cuando un soluto se disuelve en un solvente, las moléculas de éste también interactúan con las moléculas de soluto. De hecho, estas interacciones entre las moléculas de soluto y las de solvente son las responsables de la solubilidad mutua.

Las fuerzas intermoleculares son generalmente clasificadas en tres categorías [34,35]:

1- *Interacciones no-específicas o de Van der Waals*: son interacciones atractivas entre moléculas. Incluyen interacciones dipolares entre el dipolo permanente del soluto y el del solvente, si ambos son polares, como también los dipolos inducidos si alguno es no-polar. También se incluyen dentro de las interacciones no-específicas a las interacciones dispersivas, las cuales están siempre presentes, aún cuando tanto el soluto como el solvente sean no-polares.

2- *Interacciones específicas*: incluyen puente hidrógeno, complejo electrón dador-aceptor etc.. Son efectivas únicamente cuando las moléculas interactuantes tienen sitios específicos que pueden ponerse en contacto, es decir, se requiere proximidad entre las moléculas. Son direccionales y conducen a compuestos moleculares estequiométricos.

3- *Interacciones solbofóbicas*: a diferencia de las anteriores ocurren con un aumento en la energía libre de Gibbs del sistema. Este tipo de interacciones se presentan al disolver, por ejemplo, hidrocarburos en agua.

II.11.2.1 Interacciones Ion-Dipolo [34]

Este tipo de interacción se da entre iones y moléculas eléctricamente neutras con una distribución de carga asimétrica la cual genera un momento dipolar permanente μ . Cuando estos dipolos se encuentran dentro del campo eléctrico que genera el ión, se orientan de manera tal que la carga atractiva respecto de la del ión quede cerca de éste, en tanto que la carga repulsiva quede alejada. La energía potencial de este tipo de interacción está dada por:

$$U_{ion-dipolo} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{ze\mu\cos\theta}{r^2} \quad (116)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, z_e la carga del ión, r la distancia del ión al centro del dipolo, y θ el ángulo dipolar relativo a la línea r del ión y el centro del dipolo.

Este tipo de interacciones pertenecen al tipo no-específica y son importantes en soluciones de compuestos iónicos en solventes dipolares.

II.11.2.2 Interacciones dipolo-dipolo [34]

Este tipo de interacción se da entre moléculas que poseen momentos dipolares permanentes μ debido a su distribución asimétrica de carga.

Cuando dos moléculas dipolares son óptimamente orientadas una respecto de la otra a una distancia r , se generan fuerzas de atracción proporcionales a $1/r^3$. La energía puesta en juego en este tipo de interacción es la siguiente:

$$U_{\text{dipolo-dipolo}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3kTr^3} \quad (117)$$

donde k es la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta.

A medida que la temperatura aumenta, la energía de interacción comienza a ser menos negativa hasta que a temperaturas muy altas todos los dipolos se orientan al azar y la energía potencial es cero.

Este tipo de interacciones también son del tipo no-específicas y son las principales responsables de la asociación de solventes orgánicos dipolares como dimetilsulfóxido (DMSO) y Dimetilformamida (DMF) [35].

II.11.2.3 Interacciones dipolo-dipolo inducido [34]

El campo eléctrico del dipolo de una molécula con momento dipolar permanente μ puede inducir un momento dipolar en una molécula vecina. De esta manera se originan interacciones del tipo dipolo-dipolo inducido.

El momento dipolar inducido será más grande cuanto mayor sea la polarizabilidad α de la molécula apolar que experimente la inducción del dipolo permanente. La energía de interacción promedio sobre todas las posibles orientaciones del dipolo permanente está dada por:

$$U_{\text{dipolo-dipolo inducido}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2}{r^6} \quad (118)$$

De la misma forma una partícula cargada puede inducir un momento dipolar en una molécula vecina. En este caso la fuerza de interacción dependerá de la polarizabilidad de la molécula apolar y del campo polarizante ejercido por la carga del ión.

Este tipo de interacción también corresponde a las del tipo no-específica y son importantes en soluciones de compuestos dipolares o iónicos en solventes no-polares.

II.11.2.4 Interacciones dipolo instantáneo-dipolo inducido [34]

Aún para aquellos átomos y moléculas que no poseen un momento dipolar permanente, el continuo movimiento electrónico da como resultado, en cualquier instante, un pequeño momento dipolar el cual puede polarizar o inducir un momento dipolar en una molécula vecina. La energía de tales interacciones denominadas de dispersión suelen ser expresadas como:

$$U_{\text{dispersión}} = -\frac{3\alpha_1 \alpha_2}{2r^6} \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \quad (119)$$

donde I_1 , I_2 , son los potenciales de ionización y α_1 , α_2 las polarizabilidades de las especies interactuantes.

Estas fuerzas de dispersión son de corto alcance y son válidas para todos los átomos y moléculas. Ellas son las responsables de la agregación de moléculas que no poseen cargas libres ni momentos dipolares permanentes.

II.11.2.5 Interacciones del tipo puente hidrógeno [34]

Este tipo de interacciones se da en solventes que poseen grupos hidroxilos u otros grupos con un átomo de hidrógeno unido a un átomo electronegativo. Como consecuencia, estos líquidos son fuertemente asociados y poseen puntos de ebullición anormalmente elevados. Una definición general del puente o enlace hidrógeno es: cuando un hidrógeno enlazado covalentemente a un átomo forma un segundo enlace con otro átomo, este segundo enlace es denominado puente hidrógeno.

Para que se establezca este tipo de interacción es necesario, entonces, una sustancia que contenga hidrógeno, la cual sería el donador de hidrógeno, y otra que tenga disponible un par de electrones para poder establecer el enlace, a la que se denomina aceptor de hidrógeno.

Los más importantes dadores del par de electrones (o aceptores de hidrógeno) son: los átomos de oxígeno en alcoholes, éteres y compuestos carbonílicos; como así también átomos de nitrógeno en aminas. Por otra parte, los más importantes dadores de hidrógeno son los grupos hidroxilo, amino, carboxilos y amidas. Los electrones π de los compuestos aromáticos, alquenos y alquinos, también pueden actuar como débiles aceptores de hidrógeno.

En general los solventes que contienen grupos dadores de hidrógeno se denominan *solventes próticos* y ellos son agua, alcoholes, amoníaco, ácidos carboxílicos y aminas primarias.

Los enlaces hidrógeno son aproximadamente diez veces más débiles que un enlace covalente simple pero diez veces más fuertes que cualquier fuerza de interacción del tipo no-específica.

II.11.3 Solvatación

El término *solvatación* se refiere a la capa circundante de moléculas de solvente más o menos fuertemente enlazadas a una determinada molécula o ión [34]. Esta capa de solvente es el resultado de las fuerzas intermoleculares entre soluto-solvente, mencionadas en el punto anterior. Para soluciones acuosas el término utilizado es hidratación.

La solvatación tiene asociada una *energía de solvatación*, la cual es considerada como el cambio de energía de Gibbs cuando un ión o molécula es transferido desde el vacío al seno de un determinado solvente.

La energía de Gibbs de solvatación, ΔG_{solv}^0 , es una medida de la capacidad para solvatar de un dado solvente, y es el resultado de varios factores de diferente naturaleza:

- a) La energía necesaria para que una molécula o ión genere un hueco o cavidad en el seno del solvente.
- b) La energía de orientación de los dipolos del solvente causada por la presencia de una molécula polar o un ión.
- c) La energía de las fuerzas intermoleculares no-específicas.
- d) La energía de las fuerzas intermoleculares específicas que puedan establecerse.

Existen tres aspectos importantes a tener en cuenta en el fenómeno de solvatación: la estequiometría de la especie solvatada, generalmente descrita como número de solvatación o de coordinación; la capacidad de la especie solvatada para intercambiar la capa de moléculas de solvente con aquellas del seno de la solución y la estructura fina de la capa de solvatación.

El *número de coordinación* se define como el número de moléculas de solvente en la primera esfera de coordinación del ión o molécula [36]. Esta primera esfera de coordinación está compuesta solamente de moléculas de solvente a una distancia tal que no se puede interponer otra molécula de solvente. Este tipo de solvatación se suele denominar también *solvatación primaria o química*.

El *número de solvatación* se define como el número de moléculas de solvente por ión o molécula que permanecen unidas al mismo cuando éste experimenta movimientos de traslación [37,38,39]. El número de solvatación depende del método de medida que se utilice para su determinación, de esta manera pueden ser incluidas la segunda o esferas más altas de coordinación.

El orden parcial de moléculas más allá de la primera capa de coordinación se denomina *solvatación física o secundaria*.

II.11.4 Efecto de solvente sobre el espectro de absorción de compuestos orgánicos

Quando se mide el espectro de absorción de un compuesto en solventes de diferentes polaridad se encuentra que la posición, la intensidad y la forma de la banda de absorción son generalmente modificadas por estos solventes.

Estos cambios son el resultado de interacciones intermoleculares soluto-solvente, previamente descritas, las cuales tienden a alterar las diferencias de energía entre el estado fundamental y excitado de la especie que absorbe [40]. En estas situaciones no se consideran aquellos cambios espectrales que provienen de alteraciones de naturaleza química llevadas a cabo por el medio, tales como transferencia de protón o electrón entre solvente y soluto, ionización, complejación o equilibrio de isomerización. Las teorías de efecto de solvente sobre el espectro de absorción asumen que los estados químicos del soluto aislado y solvatado son los mismos y consideran estos efectos solamente como una perturbación física de los estados moleculares relevantes de la especie que absorbe. De este modo el efecto de solvente puede ser utilizado para obtener información sobre las interacciones soluto-solvente.

El término *solvatocromismo* es usado para describir el cambio en posición o corrimiento de la banda de absorción UV/Vis, debida a un cambio en la polaridad del medio. Un corrimiento hacia menores longitudes de onda se lo denomina *hipsocrómico* o *solvatocromismo negativo*, por

el contrario un corrimiento a mayores λ se lo denomina *batocrómico* o *solvatocromismo positivo* [34].

El efecto de solvente sobre el espectro de absorción, depende fundamentalmente de la naturaleza de la transición. En este sentido las transiciones electrónicas de mayor interés corresponden a las $n \rightarrow \pi^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$ y las absorciones de transferencia de carga.

Se ha establecido experimentalmente que, solamente aquellas moléculas con electrones π cuya distribución de carga, y consecuentemente, el momento dipolar del estado fundamental sea considerablemente diferente del correspondiente al estado excitado, exhibirán un pronunciado corrimiento solvatocrómico.

A medida que el estado excitado es más polar que el estado fundamental se produce un corrimiento batocrómico del máximo de la banda de absorción a medida que se incrementa la polaridad del solvente. Si por el contrario, el estado fundamental es más polar que el excitado se produce un corrimiento hipsocrómico.

Es posible dar una interpretación cualitativa del corrimiento debido al solvente considerando: a) el momento dipolar de la transición presente durante la absorción, b) la diferencia entre los momentos dipolares permanentes entre el estado fundamental y excitado, c) el cambio en el momento dipolar del estado fundamental inducido por el solvente y d) el principio de Franck-Condon [40]. De acuerdo a esto cuatro casos límites pueden ser distinguidos para las transiciones electrónicas intramoleculares en solución [41]:

1) *Soluto no-polar en un solvente no-polar*. En este caso, solamente contribuyen a la solvatación del soluto fuerzas de dispersión. Estas fuerzas, como se discutió previamente, operan en cualquier solución y causan un pequeño corrimiento batocrómico, la magnitud de este corrimiento es función del índice de refracción del solvente (o bien de la permitividad dieléctrica óptica del mismo), de la intensidad de la transición y del tamaño de la molécula de soluto.

2) *Soluto no-polar en un solvente polar*. En ausencia de un momento dipolar neto del soluto no existe una orientación neta de las moléculas de solvente alrededor del soluto, y en general se espera un corrimiento al rojo.

3) *Soluto dipolar en un solvente no-polar.* En este caso las fuerzas que contribuyen a la solvatación son del tipo dipolo-dipolo inducido y de dispersión. Si el momento dipolar del soluto incrementa durante la transición electrónica, el estado excitado de Franck-Condon estará más solvatado que el fundamental y, en consecuencia, se observará un corrimiento al rojo o batocrómico, cuya magnitud dependerá del índice de refracción del solvente y del cambio en el momento dipolar del soluto. Si por el contrario el momento dipolar del estado excitado es menor que el del fundamental, se observará un corrimiento al azul o hipsocrómico, también proporcional a los dos factores mencionados anteriormente.

4) *Soluto dipolar en un solvente polar.* Las interacciones que intervienen en este caso son del tipo dipolo-dipolo. En este caso, nuevamente el corrimiento dependerá del aumento o disminución del momento dipolar del estado excitado de Franck-Condon respecto del estado fundamental. De esta manera, si el momento dipolar del soluto incrementa durante la transición electrónica, el estado excitado se estabilizará en mayor medida respecto del estado fundamental provocando un corrimiento batocrómico con el aumento de la polaridad del solvente, cuya magnitud, en este caso, dependerá del cambio en el momento dipolar durante la transición, del valor del momento dipolar del solvente y de la extensión de la interacción de las moléculas de soluto y solvente. Por el contrario si el momento dipolar del soluto disminuye durante la transición se observará un corrimiento contrario al anterior a medida que aumente la polaridad del solvente, es decir un corrimiento hipsocrómico.

Para aquellos compuestos fuertemente solvatocrómicos, el corrimiento observado de la banda inducido por el solvente, no puede ser explicado solamente en términos de un cambio en el momento dipolar del soluto durante la transición. En estos casos debe tenerse en cuenta, también, el cambio en el momento dipolar del estado fundamental del soluto inducido por las moléculas o caja de solvente que solvatan dicho estado. En muchos casos, la interacción de las moléculas de soluto dipolar con el campo de reacción inducido por el momento dipolar total (permanente e

inducido) de las moléculas de solvente, pueden alterar la estructura electrónica del cromóforo [42-44].

II.11.4.1 Efecto de solvente, sobre el espectro de absorción UV/Vis, debido a interacciones específicas

El efecto de la adición de un solvente prótico sobre el espectro de absorción de un soluto puede ser analizado considerando el tipo de transición. Para una transición $n \rightarrow \pi^*$, se produce una disminución de la energía del estado n cuando se está en presencia de un solvente capaz de formar puente hidrógeno, mientras que la energía del estado π^* no se ve modificada; esto se traduce en un corrimiento al azul. Este corrimiento se suma al esperado para este tipo de transición a medida que aumenta la polaridad del solvente, ya que el estado excitado de esta transición siempre es menos polar que el estado fundamental, observándose un corrimiento hipsocrómico con el aumento de la polaridad del solvente [45,46].

Las interacciones específicas, tipo puente hidrógeno, también intervienen en la solvatación de compuestos saturados que contienen un átomo con un par de electrones libres, lo cual da lugar a las transiciones $n \rightarrow \sigma^*$. Estas transiciones sufren un significativo corrimiento hipsocrómico con el incremento de la polaridad del solvente, especialmente en solventes próticos [47].

II.11.5 Parámetros empíricos de solvente

A lo largo de los años, se ha intentado entender los efectos de solvente en términos de la *polaridad* del solvente. Este término es utilizado para describir la capacidad de un solvente para solvatar a especies cargadas o dipolares disueltas en él.

Este concepto se comprende fácilmente en forma cualitativa, pero es muy dificultoso definirlo y expresarlo cuantitativamente. En general, esto se hace involucrando principalmente propiedades físicas de los solventes, tales como: permitividad dieléctrica, momento dipolar o

índice de refracción. La mayoría de estas aproximaciones son inadecuadas, ya que estas teorías consideran al solvente como un continuo no-estructurado, ignorando las interacciones solvente-solvente, y tampoco tienen en cuenta las interacciones específicas soluto-solvente, tales como puente hidrógeno. Igualmente, el momento dipolar del solvente no es totalmente adecuado para medir la polaridad del mismo, ya que la distribución de carga de una dada molécula de solvente puede que no esté representada únicamente por su momento dipolar sino que pueden tener peso su momento cuadrupolar o multipolar [48].

Se ha establecido [49,50], que la polaridad de un solvente está determinada por su capacidad o poder de solvatación para reactivos, complejos activados y para moléculas en su estado fundamental y excitado. Esta capacidad depende de la acción de todas las posibles fuerzas intermoleculares, ya sean específicas o no-específicas, entre las moléculas del soluto y del solvente. Estas fuerzas intermoleculares incluyen: interacciones coulómbicas entre iones, interacciones entre dipolos, inductivas, de dispersión, puente hidrógeno y de transferencia de carga.

Es obvio, que esta nueva definición de polaridad de solvente no puede ser medida o cuantificada por una cantidad física individual, tal como la permitividad dieléctrica, ya que estos parámetros físicos macroscópicos no pueden tener en cuenta todas las posibles interacciones soluto-solvente a un nivel molecular.

Por otra parte, la complejidad de las interacciones soluto-solvente, han hecho imposible la derivación de expresiones matemáticas generales que permitan calcular propiedades, dependientes del solvente, de un dado sistema en solventes de distinta polaridad.

Esta falta de expresiones teóricas para calcular el efecto de solvente y la inadecuada definición de *polaridad de solvente* en función de constantes físicas simples, ha hecho que surgieran *escalas empíricas de polaridad de solvente*, las cuales están basadas en un determinado proceso de referencia, el cual es sensible al efecto de solvente.

Si se selecciona un proceso de referencia sensible al solvente, se puede asumir que este proceso refleja todas las posibles interacciones soluto-solvente, las cuales pueden estar presentes

en otros procesos dependientes del solvente. Se puede considerar que este proceso de referencia refleja la capa de solvatación de un soluto estandar, la cual resume la gran variedad de interacciones soluto-solvente. Debido a ésto, los parámetros empíricos constituyen una medida más completa de la polaridad de un solvente que cualquier otra constante física.

Hay que tener en cuenta que, al aplicar estos parámetros empíricos se supone que la contribución de las fuerzas intermoleculares en la interacción entre el solvente y el soluto estándar es la misma que la interacción entre el solvente y el soluto de interés. Por lo tanto, se espera que una determinada escala empírica de solvente basada sobre un proceso de referencia particular no sea de validez general para todo tipo de reacciones o absorciones. Como procesos de referencia se pueden considerar la velocidad de alguna reacción, la posición del equilibrio o el espectro de absorción de un compuesto dado.

Alguno de los parámetros empíricos de polaridad de solvente han sido obtenidos a partir de medidas espectroscópicas de compuestos estandar sensibles al solvente, que absorben luz en el rango espectral correspondiente a UV/Vis, IR, ESR y NMR.

Kamlet, Taft y col [51-54] desarrollaron un método denominado *Método de comparación solvatocrómica*, el cual fué desarrollado para evaluar la basicidad o escala β de los solventes aceptores de hidrógeno, la acidez o escala α de los solventes dadores de hidrógeno y la escala π^* de polaridad-polarizabilidad de solvente, a partir de datos espectrales UV/Vis de compuestos solvatocrómicos.

La escala π^* es denominada de esta manera debido a que es derivada de los efectos de solvente sobre la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ de una variedad de compuestos nitroaromáticos. Esta escala mide la capacidad del solvente para estabilizar una carga o un dipolo en virtud de su efecto dieléctrico.

En el Apéndice 3, Tabla 1 se muestran los parámetros π^* , α , β , para algunos solventes orgánicos entre los que figuran los utilizados en el presente trabajo. Estos datos han sido tomados de la más reciente recopilación [55].

Por otra parte, a partir de medidas de equilibrio, Gutman introdujo una nueva escala de solvente [56,57]. La misma está basada en el hecho que muchas reacciones químicas pueden ser influenciadas por interacciones de coordinación entre un sustrato aceptor de electrones y un solvente dador de un par de electrones. Este parámetro empírico es denominado *Número Dador* (DN) y mide la basicidad de Lewis de un determinado solvente.

El DN puede ser definido como el valor negativo de la entalpía molar para la formación de un aducto entre el sustrato estándar y solventes dadores de electrones. De acuerdo a esta definición, este parámetro tiene unidades de kcal mol^{-1} . Sin embargo, es útil el uso de parámetros adimensionales, por este motivo se ha definido el número dador como $\text{DN}^N = \text{DN}/(38,8 \text{ kcal mol}^{-1})$ [58].

El número dador es considerado como una medida semicuantitativa de las interacciones soluto-solvente del tipo dador-aceptor, importantes en la química de coordinación.

Complementario al DN, Gutman y col. [59-62] introdujeron el llamado número aceptor (AN) como una medida de la acidez de Lewis de los solventes. Los números aceptores son obtenidos a partir de los corrimientos químicos (δ) de los espectros de $^{31}\text{P-NMR}$.

Los valores de AN son números sin dimensiones que expresan las propiedades de acidez de Lewis de un dado solvente A respecto de aquel del SbCl_5 , el cual es considerado como compuesto estandar. Estos parámetros son útiles para caracterizar la acidez de Lewis de solventes próticos y de ácidos.

II.11.6 Aplicación e interrelación de los parámetros de polaridad del solvente. Ecuaciones multiparamétricas.

De acuerdo a lo discutido en el punto anterior se puede concluir que existen distintas escalas empíricas de parámetros de solvente. A pesar de que en la actualidad se hayan propuesto

más de 30 escalas diferentes, son muy pocas las utilizadas con frecuencia; de hecho, las mencionadas anteriormente son algunas de las más importantes .

A pesar del hecho de que los parámetros empíricos mencionados anteriormente pueden servir como una buena aproximación de las distintas propiedades del solvente, hay muchos ejemplos de procesos conocidos los cuales no pueden ser correlacionados con un único parámetro empírico de solvente

Ha sido ya ampliamente discutido, que el concepto simple de polaridad como una característica única del solvente es una aproximación gruesa. La capacidad de solvatación de un determinado solvente es el resultado de diferentes tipos de interacciones soluto-solvente.

Con el empleo de ecuaciones multiparamétricas es posible tener en cuenta dos o más aspectos de la solvatación. Las mismas tienen la siguiente forma general [63]:

$$A = A_0 + bB + cC + dD + \dots \quad (120)$$

donde A es una determinada propiedad fisicoquímica dependiente del solvente y A_0 es una constante correspondiente al valor de la propiedad en fase gaseosa o en un solvente inerte. B, C, D,...representan los distintos parámetros de solventes, los cuales tienen en cuenta las diferentes interacciones soluto-solvente y b, c, d,... son los respectivos coeficientes de regresión los cuales describen la sensibilidad de la propiedad A a las diferentes interacciones soluto-solvente.

La separación de la polaridad del solvente en distintos mecanismos de interacción soluto-solvente es puramente formal y puede que no tenga validez teórica debido a que dichas interacciones podrían estar acopladas no actuando en forma independiente. De todas maneras, si se puede hacer una separación de los distintos mecanismos que intervienen es posible que los parámetros obtenidos con estas correlaciones múltiples puedan ser utilizados para interpretar el efecto de solvente, obteniendo, de esta forma información acerca del tipo y magnitud de las interacciones con el solvente.

Uno de los tratamientos más importantes de este tipo, fué el dado por Kamlet y Taft. Estos autores consideran las interacciones no-específicas y específicas en forma separada, y a estas últimas las subdividen en interacciones del tipo ácido y base de Lewis. Utiliza los parámetros solvatocrómicos de solvente π^* , α y β en la siguiente ecuación multiparamétrica:

$$A = A_0 + s(\pi^* + d\delta) + a\alpha + b\beta \quad (121)$$

La propiedad A puede representar, por ejemplo, el logaritmo de una constante de velocidad o equilibrio, o la posición del máximo de absorción de un espectro UV/Vis, IR, NMR o ESR, A_0 es el valor de la propiedad A en ciclohexano como solvente de referencia. π^* , α y β tienen el significado ya dado. δ es un término de corrección para la polarizabilidad del solvente.

Los coeficientes de regresión s, d, a, y b miden la susceptibilidad relativa de la propiedad A al parámetro de solvente indicado.

La ecuación (121) ha sido utilizada en análisis de correlación por regresión múltiple de numerosas constantes de equilibrio y de velocidades de reacción, como así también de datos espectroscópicos y de otros procesos dependientes del solvente [64].

II.11.7 Mezclas binarias de solvente

Otro método utilizado para estudiar las interacciones soluto-solvente es utilizando mezclas binarias de solventes.

El análisis de la solvatación de iones o moléculas dipolares en mezclas de solventes es aún más complicado que el correspondiente para solventes puros. Esto es debido a que no solo son importantes las interacciones soluto-solvente, sino que, en las mezclas binarias de solventes, juegan un importante rol las interacciones solvente-solvente de los componentes de la mezcla. No obstante estas dificultades, resulta interesante realizar estudios en mezclas binarias de solventes

por el hecho de que, como se discutió en la introducción (Capítulo I), éstas tienen la ventaja de permitir obtener variaciones graduales de las distintas propiedades del solvente.

Dependiendo del tipo de interacciones involucradas en las mezclas, éstas se pueden clasificar en ideales y no-ideales.

Las mezclas ideales se caracterizan por presentar una entalpía de mezcla igual a cero y por la aditividad en la presión de vapor (ley de Raoult) y en el volumen de mezcla con respecto a los componentes por separado. La fuerza directriz de la mezcla espontánea de los dos componentes para formar la mezcla, es un factor entrópico más que un factor energético o entálpico. Estas mezclas se componen de solventes inertes o estructuralmente similares, donde las interacciones Solvente A-Solvente B son similares a los solventes A o B puros. Por ejemplo benceno-tolueno [65].

Las mezclas no-ideales pueden clasificarse en dos tipos:

- a) Las que presentan presiones de vapor más bajas que las que prevee la ley de Raoult.
- b) Las que presentan presiones de vapor más altas que las que prevee la ley de Raoult.

Las primeras están formadas por solventes que interaccionan entre sí, por ejemplo, a través de unión puente hidrógeno. La disolución va acompañada por desprendimiento de calor, es decir, hay una disminución de la entalpía de la mezcla con respecto al valor ideal. La asociación de los componentes puede modificar el valor de la entropía. De forma muy cualitativa se puede suponer que la asociación restringe el movimiento de las moléculas disminuyendo así la entropía de mezcla con respecto al valor ideal [65].

El segundo tipo de mezcla no-ideal corresponden casi siempre a las que poseen algún componente cuyas moléculas están asociadas. Por ejemplo agua o alcohol con otro componente más o menos interactuante. La mezcla tiende a romper, en parte, la asociación y debe esperarse, por lo tanto, un valor positivo de la entalpía de mezcla a causa de la energía necesaria para disociar al componente asociado. La entropía disminuye con respecto al valor ideal en menor magnitud que las mezclas anteriores [65]

II.11.7.1 Solvatación Preferencial

A partir de las investigaciones realizadas sobre la solvatación de los iones y moléculas dipolares en mezclas binarias de solventes, se ha encontrado que la concentración de los distintos componentes de la mezcla en la capa de solvente que rodea al soluto puede ser diferente de la composición del seno de la solución. Puede que el soluto interaccione más fuertemente con uno de los componentes de la mezcla, rodeándose preferencialmente por éste, lo cual conduce a una energía de Gibbs de solvatación más negativa (ΔG_{Solv}^0). Este fenómeno es denominado *Solvatación Preferencial o Selectiva* [34].

Uno de los primeros tratamientos termodinámicos del problema de la solvatación preferencial fué presentado por Grunwald [66], quien estuvo interesado en la solvatación de los iones en mezclas de agua y dioxano.

Este tratamiento fué posteriormente desarrollado por Covigton y Newman [67].

Cuando se estudia el fenómeno de solvatación preferencial, existen dos cuestiones fundamentales para responder: una es cómo medir la solvatación preferencial y la otra es cuáles son las razones moleculares que alteran la composición local del soluto [68].

La aproximación más simple para responder la primera pregunta es seguir alguna propiedad del soluto en una mezcla de solvente. Se podría definir, entonces, que dada una propiedad P_{AB} del soluto S a una dada composición de la mezcla X_A entre dos solventes A y B sea una combinación de las propiedades P_A y P_B en los solventes puros por separado [68]:

$$P_{AB} = X_A(\text{local}) P_A + [1 - X_A(\text{local})] P_B \quad (122)$$

Según el autor [68], la ecuación anterior puede servir como una definición operacional de $X_A(\text{local})$ pero no dice realmente cual es la composición local en la vecindad del soluto (es decir, cuántas son las capas de solvatación) y por lo tanto, no debe sorprender que diferentes

propiedades P del soluto conduzcan a distintos valores de $X_A(\text{local})$. La razón es que no existe soporte teórico para suponer que P_{AB} sea una combinación de las P_A y P_B como queda implícito en la ecuación anterior.

Ben Naim [68], ha tratado de describir el concepto de solvatación preferencial independientemente de cualquier presunción modelística sobre el sistema. Ha definido un parámetro $\delta_{A,s}$ que mide la solvatación preferencial como:

$$\delta_{A,s} = X_A(\text{local}) - X_A \quad (123)$$

Describió dicho parámetro en término de las integrales de Kirkwood-Buff y ha desarrollado una teoría mecánico-estadística que conduce a relaciones simples entre el parámetro $\delta_{A,s}$ y cantidades experimentalmente medibles como por ejemplo, energías libres de solvatación.

Por otra parte, Frankel [69] desarrolló un modelo termodinámico para determinar la solvatación preferencial. Este modelo es contruido en base a la analogía que puede hacerse entre el proceso bajo estudio y la adsorción preferencial desde una mezcla de solventes hacia la superficie activa de un sólido.

Para el solvente distribuido entre dos fases, capa de solvatación y seno de la solución, suponiendo sitios de solvatación equivalentes y siempre ocupados, con un número de solvatación igual para ambos solventes, que pueden reemplazarse uno por uno en la esfera de solvatación, en un sistema con N moles de solvente A y B y N/J moles de soluto (siendo J el número de solvatación), es posible calcular el cambio en energía libre para el proceso que involucra la remoción de n moles de A y n moles de B desde el seno de la solución a la capa de solvatación [69]. Esto puede ser expresado como:

$$\Delta G^0 = \Delta G_{S,A} - \Delta G_{S,B} = -RT \ln K_{sp} \quad (124)$$

donde K_{sp} está definida como:

$$K_{sp} = \frac{Y_A X_B}{Y_B X_A} \quad (125)$$

Y_A e Y_B se refieren a las fracciones molares de A y B en la capa de solvatación, mientras que X_A y X_B representan fracciones molares en el seno de la solución. A partir de esta ecuación un gráfico de Y_A/Y_B en función de X_A/X_B dará una recta en el caso que la capa de solvatación obedezca las leyes de las soluciones regulares. La pendiente de dicha recta será K_{sp} , la cual será igual a 1 cuando no haya solvatación preferencial y distinta de 1 cuando ésta exista, siendo el valor de K_{sp} indicativo del grado de enriquecimiento de uno de los solventes en la capa de solvatación respecto del seno de la solución.

En el caso de que haya interacciones específicas solvente-solvente, tales como asociación entre los componentes A-B o autoasociación A-A o B-B, las mezclas no se comportarán como soluciones regulares y el valor de K_{sp} variará con la composición de la mezcla. Por lo tanto, no sólo las interacciones soluto-solvente son importantes en el fenómeno de solvatación preferencial, sino que también lo son las interacciones solvente-solvente.

El modelo de Frankel fue desarrollado para investigar la solvatación preferencial a partir de medidas de NMR. Posteriormente R. G. E. Morales [70] basado en el modelo anterior, extendió su aplicabilidad a medidas de espectroscopia de absorción UV/Vis y fluorescencia.

Por otra parte, S. Bagchi y col. [71,72], propusieron un método para calcular la K_{sp} , a partir del parámetro $\delta_{A,s}$ definido nuevamente como la diferencia entre la fracción molar del solvente A en la capa de solvatación del soluto (X_A (local)) y la fracción molar en el seno de la solución (X_A). Para el caso de medidas espectroscópicas:

$$\delta_{A,s} = X_A(\text{local}) - X_A = (v - X_A v_A - X_B v_B) / (v_A - v_B) \quad (126)$$

donde ν es la frecuencia del máximo de la banda de absorción para una dada fracción molar de la mezcla y ν_A y ν_B son los correspondientes valores en los solventes puros A y B, respectivamente. De esta manera, la relación entre la constante de solvatación preferencial K_{sp} y $\delta_{A,s}$ es la siguiente:

$$K_{sp} = \frac{(\delta_{A,s} + X_A)(1 - X_A)}{(1 - X_A - \delta_{A,s}) X_A} \quad (127)$$

Con respecto a la segunda cuestión planteada en el estudio de la solvatación preferencial, a pesar de que se ha considerado que se debe a interacciones específicas entre el soluto y uno de los componentes de la mezcla o a autoasociaciones entre los solventes, Nitsche y Suppan [73] sugieren que también hay un mecanismo completamente general denominado "*enriquecimiento dieléctrico*" que puede ser utilizado para explicar las desviaciones de la aditividad de la polaridad.

Este modelo predice que la adición de una pequeña cantidad de un solvente polar P a otro menos polar N, produce un corrimiento solvatocrómico más grande que el esperado por simple aditividad de las polaridades de los solventes pesadas por sus fracciones molares. Esta pérdida de aditividad es la que se denomina enriquecimiento dieléctrico. Este enriquecimiento es descrito por el equilibrio termodinámico local en la capa de solvente, la cual es polarizada bajo la influencia de un soluto polar no polarizable [73]. De esta manera la energía total de estabilización soluto-solvente puede ser calculada teóricamente y comparada con los resultados experimentales, esta comparación permite separar el efecto dieléctrico puro de otras interacciones específicas soluto-solvente.

Este modelo de enriquecimiento dieléctrico ha sido modificado [74] para facilitar su aplicación en el estudio del efecto de solvente en las transiciones electrónicas.

II.12 Teoría de transferencia electrónica

II.12.1 Introducción

El efecto de solvente sobre las reacciones de transferencia electrónica han sido considerado de mucho interés en los últimos años.

Dado un proceso heterogéneo simple como el siguiente:



donde O y R permanecen en solución, es posible reconocer cuatro caminos a través de los cuales el solvente afecta los parámetros cinéticos. Primero, el potencial estándar para la reacción depende de la energía de Gibbs de solvatación de reactivos y productos, y cambia con las cargas sobre estas especies y con la extensión para el cual un dado solvente puede solvatar los productos y reactivos [75].

El segundo camino a través del cual el solvente cumple su rol, es a través del efecto de la doble capa eléctrica, para lo cual la concentración del reactivo en el sitio de reacción y la caída de potencial experimentada por el electrón durante la transferencia son una función del campo electrostático local, el que a su vez depende de la densidad de carga sobre el electrodo y de las propiedades dieléctricas de la solución de electrolito en la doble capa [76].

Tercero, el solvente afecta la energía de activación de la reacción (128) a través de la dependencia de ésta última con la energía de reorganización de esfera externa del solvente [77]. Por último las propiedades dinámicas del solvente determinan la frecuencia con la cual se forma el complejo activado y la frecuencia con la cual dicho complejo decae a la configuración del producto. Este aspecto es expresado en el término pre-exponencial de la expresión de la constante de velocidad estándar.

A continuación se describen brevemente las teorías fundamentales sobre transferencia electrónica y de qué forma las mismas contemplan los efectos de solvente mencionados anteriormente.

II.12.2 Clasificación de los procesos redox orgánicos.

Es conocido que la clasificación de los procesos redox orgánicos tienen su origen en la clasificación realizada para procesos redox inorgánicos, los cuales consisten, en su mayoría, en cuplas de complejos metálicos. En estos casos se considera un *mecanismo de esfera externa* a aquellos donde la capa interna de coordinación de ambos iones metálicos son inalterados, es decir en el estado de transición no se rompen ni se forman enlaces ligando-metal. Por el contrario, en un *mecanismo de esfera interna* la unión de un ligando común a ambas capas de coordinación conecta los dos iones metálicos; de este modo se provee una serie de solapamientos continuos de orbitales para la eficiente transferencia del electrón.

Para el caso de los procesos orgánicos se denominan mecanismos de no-enlace y de enlace a los mecanismos de esfera externa e interna respectivamente [78]. Otra clasificación comúnmente usada, cuando se habla de teoría de transferencia de electrones, es *adiabáticos* y *no-adiabáticos*. Para definir estos términos observemos la figura 11:

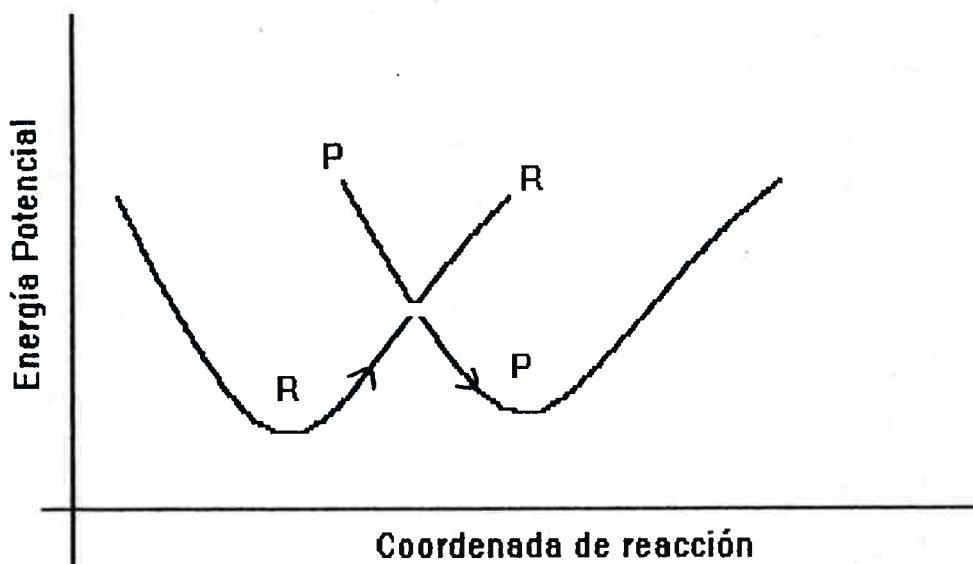


Figura 11: Perfil de una curva de energía potencial para un sistema moviéndose de reactivos (R) a productos (P).

La misma es un perfil de una curva de energía potencial para un sistema químico moviéndose desde reactivos (curva R) a productos (curva P). En la región donde ambas curvas se cruzan, es decir donde la distancia entre las especies reactivas es lo suficientemente pequeña, obtenemos el *splitting* mecánico-cuántico usual entre dos superficies debido a la interacción electrónica (resonancia) entre los reactivos. En general, dependiendo de la fuerza de la interacción es posible distinguir dos casos: uno adiabático, donde la interacción es lo suficientemente fuerte como para que R pase a la curva P a lo largo de la superficie más baja (línea de flechas) con una probabilidad de 1, y, un caso no-adiabático, donde la interacción es muy débil y por tanto la probabilidad de pasar a P es mucho menor que 1 [78]. Es importante destacar que la mayoría de los procesos redox orgánicos siguen un mecanismo adiabático y que los no-adiabáticos son casos excepcionales.

II.12.3 Teoría de transferencia electrónica

Es sabido que las reacciones de intercambio de electrones son procesos activados, es decir, la etapa que determina la velocidad es la transferencia del electrón y no la difusión de los reactivos al-electrodo, para formar el complejo de encuentro. Es así que la constante de velocidad formal es una función de la energía de activación de Gibbs (ΔG^*) dada por:

$$k_f^0 = A \exp(-\Delta G^*/RT) \quad (129)$$

donde A es el factor pre-exponencial.

De acuerdo a la teoría de Marcus para reacciones de transferencia electrónica [79-81], la constante de velocidad puede ser escrita del siguiente modo:

$$k_f^0 = \kappa Z \exp(-\Delta G^*/RT) \quad (130)$$

donde κ es el coeficiente de transmisión electrónica, Z la frecuencia de colisión y ΔG^* la energía de activación de Gibbs .

La energía de activación de Gibbs se puede expresar como:

$$\Delta G^* = \Delta G_{is}^* + \Delta G_{os}^* = (\lambda_{is} + \lambda_{os})/4 = \lambda/4 \quad (131)$$

ΔG_{is}^* es una contribución de esfera interna debida a la reorganización estructural interna y ΔG_{os}^* que es una contribución de esfera externa debida al solvente del medio. λ se conoce como la energía de reorganización del solvente y a su vez, también está compuesta por los correspondientes componentes λ_{is} y λ_{os} . ΔG_{is}^* puede ser estimada a partir de los cambios de longitud de enlace entre las formas oxidadas y reducidas del reactivo y de las correspondientes constantes de fuerza de los enlaces, las cuales pueden ser determinadas a partir de espectroscopia vibracional.

Para una reacción homogénea bimolecular ΔG_{os}^* tiene la siguiente expresión:

$$\Delta G_{os}^* = \frac{Ne^2}{16\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{R} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (132)$$

donde N es el número de Avogadro, e la carga electrónica, ϵ_0 la permitividad dieléctrica del vacío, a_1 y a_2 los radios de los dos reactivos representados como esferas , R su separación en el complejo de encuentro y $\epsilon_\infty, \epsilon_s$ las permitividades dieléctricas óptica y estática, respectivamente.

Para una reacción electroquímica heterogénea la ecuación (132) se transforma en:

$$\Delta G_{os}^* = \frac{Ne^2}{32 \pi \epsilon_0} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{R_e} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (133)$$

donde R_e es la distancia entre el reactivo y su imagen en el electrodo.

Estas expresiones para ΔG_{os}^* están basadas sobre el modelo de Born para la solvatación del ión, por lo tanto se asume al solvente como un continuo no estructurado. El término exponencial también contiene la energía libre de reacción (ΔG^0) pero ésta es considerada igual a cero en aquellos casos donde el reactivo y el producto son especies parecidas y corresponden a reacciones de intercambio (como el caso de $\text{TMPD} \leftrightarrow \text{TMPD}^{\cdot+} + 1e^-$).

La teoría de transferencia electrónica de Marcus es considerada como una teoría de transferencia electrónica *clásica*, también llamada "*límite de alta temperatura*". El coeficiente de transmisión electrónica (κ) es considerado igual a 1, y como consecuencia, considera al factor pre-exponencial como independiente del solvente.

Posteriormente, surgieron nuevas teorías denominadas *semi-clásicas*, las cuales son válidas a temperaturas menores que el límite, donde κ es considerado distinto de 1 y consideran cierta dependencia del factor preexponencial con el solvente [82]. En este último sentido, el modelo del *encuentro de pre-equilibrio* propone al factor pre-exponencial igual a [83]:

$$A = \kappa K_p v_n \quad (134)$$

donde:

$$K_p = \delta_T \exp(-w/RT) \quad (135)$$

donde δ_r es la distancia de separación reactivo-electrodo sobre la cual el acoplamiento es suficiente para la reacción y w es el trabajo electrostático que hay que realizar para desplazar el reactivo al sitio de reacción cerca del electrodo.

El factor de frecuencia nuclear (ν_n) depende de las frecuencias externas de fluctuación del solvente (ν_{os}) y de las frecuencias de vibración interna para el reactivo (ν_{is}). De esta manera, ν_n se puede expresar como un promedio pesado de las frecuencias anteriores asociado a las energías de esfera interna (ΔG_{is}^*) y de esfera externa (ΔG_{os}^*):

$$\nu_n = \left(\frac{\nu_{is}^2 \Delta G_{is}^* + \nu_{os}^2 \Delta G_{os}^*}{\Delta G_{is}^* + \Delta G_{os}^*} \right)^{1/2} \quad (136)$$

En el límite donde ΔG_{os}^* es mucho más grande que ΔG_{is}^* , ν_n se reduce a ν_{os} . Además se ha demostrado [84-87] para reacciones adiabáticas que bajo estas condiciones:

$$\nu_n = \frac{1}{\tau_L} \left[\frac{\Delta G_{os}^*}{4\pi RT} \right]^{1/2} \quad (137)$$

donde τ_L es el tiempo de relajación longitudinal del solvente, el cual está relacionado al tiempo de relajación de Debye τ_D a través de la siguiente expresión:

$$\tau_L = \frac{\tau_D \epsilon_\infty}{\epsilon_s} \quad (138)$$

donde ϵ_∞ y ϵ_s son las permitividades dieléctricas óptica y estática, respectivamente. Así, la expresión para la constante de velocidad se convierte en:

$$k_f^0 = \kappa K_P \frac{1}{\tau_L} \left[\frac{\Delta G_{os}^*}{4\pi RT} \right]^{1/2} \exp \left[-\frac{\Delta G^*}{RT} \right] \quad (139)$$

Por otro lado si ΔG_{is}^* es mucho más grande que ΔG_{os}^* , v_{η} es igual a v_{is} y la dependencia del factor pre-exponencial con el solvente desaparece.

Recientemente, se ha podido verificar experimentalmente que la dependencia entre la constante de velocidad y τ_L es del tipo: $\ln k_f^0 \propto \tau_L^{-\alpha}$, donde $0 < \alpha < 1$, en lugar de ser $\alpha = 1$ como lo predice la teoría (ec. (138)) [88]. Una interpretación para este fenómeno considera que ΔG_{is}^* no debe ser despreciado frente a ΔG_{os}^* [88].

Al incluir, entonces, para reacciones adiabáticas el efecto de la dinámica del solvente y los resultados experimentales en el factor pre-exponencial, podemos escribir la influencia del solvente sobre k_f^0 como:

$$\ln k_f^0 = \ln A - \frac{\Delta G_{is}^*}{RT} - \alpha \ln \tau_L - g\gamma \quad (140)$$

donde γ es el parámetro de polaridad dado por:

$$\gamma = \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (141)$$

y g se define, para reacciones heterogéneas, como:

$$g = \frac{Ne^2}{32 \pi \epsilon_0 RT} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{R_e} \right) \quad (142)$$

De acuerdo a esta expresión podemos analizar la importancia del efecto de solvente en el factor pre-exponencial y en la barrera de energía libre, realizando una correlación con los dos parámetros $\ln \tau_L$ y γ .

Todo lo manifestado hasta aquí ha sido realizado con el objeto de mostrar, en general, sobre qué términos, de las expresiones teóricas, pueden ejercer alguna influencia las propiedades del solvente. Cabe mencionar que en todos estos modelos el solvente se considera como un continuo dieléctrico, de manera que no estarían contempladas las probables interacciones específicas entre el soluto y el solvente, como, por ejemplo, puente hidrógeno. En este sentido, Lay [89] introdujo términos de corrección en estas expresiones, los cuales tienen en cuenta la posible contribución, a la termodinámica y cinética de transferencia de electrones, de interacciones específicas, como puente hidrógeno, entre el soluto y el solvente.

Como ejemplo, tenemos que la energía de reorganización (λ) (ec. (132)) puede ser expresada como:

$$\lambda = \lambda_{is} + \lambda_{os} + \lambda_H + (\lambda_s)_0 \quad (143)$$

donde $(\lambda_s)_0$ es la componente de esfera externa debido a la interacción puente hidrógeno entre soluto-solvente y λ_H tiene en cuenta el efecto de la interacción soluto-solvente sobre el orden interno del solvente (importante en solventes asociados).

Por otra parte, Lay [89] considera que para poder delinear estas distintas contribuciones es necesario considerar los parámetros de solvente que miden interacciones a nivel molecular, más que al uso de parámetros del seno del solvente como ϵ_s , τ_L etc. que son los que se han mencionado hasta el momento. En este sentido, la mejor aproximación empírica para tratar la dependencia de una cantidad fisicoquímica XYZ con el solvente es mediante una ecuación multiparamétrica, como la definida en el punto II.11.6 :

$$XYZ = XYZ_0 + c(\pi^* + d\delta) + b\beta + a\alpha + e\zeta + h\delta_H \quad (144)$$

donde, como se definió anteriormente, XYZ_0 es el valor de la propiedad en ausencia del solvente, π^* es el índice de polaridad del solvente, δ es el término de corrección por polarizabilidad, α mide la capacidad del solvente de donar un protón en un enlace hidrógeno soluto-solvente, β mide la capacidad del solvente de aceptar un protón en el enlace antes mencionado, δ_H es el parámetro de solubilidad de Hildebrand es una medida de la energía necesaria para crear una cavidad para el soluto en el seno del solvente y ζ es un parámetro que corrige ciertas propiedades básicas de los solventes.

Esta ecuación multiparamétrica considera la mayoría de los parámetros de solvente conocidos y permite separar las distintas contribuciones de las posibles interacciones soluto-solvente.

Es importante notar que todo lo mencionado hasta el momento permite realizar análisis acerca del efecto de solvente sobre la cinética de transferencia de carga en solventes puros donde la mayoría, sino todos los parámetros y propiedades de los solventes utilizados son conocidos. Sin embargo en el caso de mezclas de solventes todo este análisis se complica y se transforma en dificultoso dado la carencia en la bibliografía especializada de la mayoría de estos parámetros de solvente. Es así que los estudios de efecto de solvente en electroquímica utilizando mezclas binarias, hasta el momento, en general no siguen el tratamiento desarrollado anteriormente sino que proponen otros modelos.

Los estudios de efecto de solvente en electroquímica utilizando mezclas binarias de solventes prácticamente comienzan a desarrollarse en el año 1975 donde Bárbara Behr realiza estudios en reacciones de transferencia de iones ($Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me(Hg)$) en mezclas de agua/solvente orgánico y propone el primer modelo sencillo para explicar las variaciones de k_f^0 encontradas [90].

El modelo consiste en introducir en la expresión cinética un término de corrección debido a la probable existencia de un equilibrio de los iones (Me^{n+}) entre el seno de la solución y la superficie del electrodo:

$$C_{\theta} = C_{\alpha} \exp(-\alpha_{\Delta}^{\theta} G_{tr}/RT) \quad (145)$$

donde $\alpha_{\Delta}^{\theta} G_{tr}$ es el cambio de energía libre de transferencia del soluto desde la fase (α) que corresponde al seno del solvente a la fase (θ) que corresponde a la superficie del electrodo. Estas fases pueden diferir en composición, dependiendo de la afinidad de la superficie del electrodo por los componentes de la mezcla.

Es así que considera que cuanto más fuerte sea la adsorción del solvente orgánico sobre el electrodo y más grande la diferencia de solvatación del ión en ambos solventes mayor serán los cambios en k_f^0 .

A partir de este modelo sencillo comenzaron a realizarse más estudios experimentales y a extender los mismos a otras reacciones de transferencia de iones y electrones [91-93]. El modelo propuesto por Galus y col. [91], divide al proceso de electrodo en tres etapas:

- 1.- Desolvatación parcial del reactivo en la solución.
- 2.- Remoción de moléculas de solvente de la superficie del electrodo o una resolvatación selectiva por parte del ión con moléculas orgánicas de la superficie.
- 3.- Formación del complejo activado y la transferencia del ión o electrón.

Si consideramos estas etapas, podemos expresar a la constante de velocidad según:

$$k_{fm}^0 = k_{fw}^0 \left[1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \right]^a \exp(S_c \Delta G_{tr}/RT) \quad (146)$$

donde k_{fm}^0 y k_{fw}^0 son las constantes de velocidad medidas en un determinado medio y agua respectivamente, Γ es el exceso superficial, el cual describe la inhibición que ocurre por la adsorción del solvente orgánico sobre el electrodo y S_c es la pendiente obtenida de la correlación de $\ln k_f^0$ con ΔG_{tr} en solventes puros.

Es importante recalcar que este modelo explica satisfactoriamente los resultados experimentales obtenidos de estudios electroquímicos llevados a cabo en mezclas acuosas, sobre electrodos de mercurio y utilizando como constituyentes de las cuplas redox cationes metálicos. Estos sistemas de trabajos son extremadamente sensibles al solvente y las variaciones encontradas en k_f^0 son grandes (de tres órdenes de magnitud, en general).

II.13 Referencias

- 1- C. M. A. Brett, A. M. Oliveira Brett; "Electrochemistry Principles, Methods and Applications", Oxford Science Publications, Oxford University Press, Oxford (1993).
- 2- A. J. Bard, L. Faulkner; "Electrochemical Methods, Fundamental and Applications", John Wiley and Sons. New York (1980).
- 3- D. J. G. Ives, G. J. Janz, "Reference Electrodes", Academic Press. New York (1974).
- 4- A. J. Arvia, J. A. Bolzan, OEA N^o 13, Washinton DC. (1974).
- 5- A. J. Arvia, S. L. Marchiano, "Los Fenómenos de Transporte en Electroquímica", CIC, Bs. As. Argentina, Monografía 1 (1972).
- 6- J. Newman; *Electroanal. Chem.* 6(1973)187.
- 7- C. W. Tobias, M. Eisemberg, C. R. Wilke; *J. Electrochem. Soc.*, 99(1952)359.
- 8- M. I. Montenegro, M. A. Queirós, J. L. Daschbach; "Microelectrodes: Theory and Applications", NATO ASI Series, Vol. 197, Kluwer Academic Publishers, Dordrech (1990).
- 9- K. B. Oldham, J. C. Myland; "Fundamentals of Electrochemical Science", Academic Press, San Diego, California (1994).
- 10- R. S. Nicholson, I. Shain; *Anal. Chem.*, 36(1964)36.

- 11- R. S. Nicholson, I. Shain; *Anal. Chem.*, 37(1965)1351
- 12- M. L. Olmstead, R. S. Nicholson; *Anal. Chem.*, 41(1969)851.
- 13- A. J. Bard, K. S. V. Santhanam; "Electroanalytical Chemistry", A. J. Bard Ed., Marcel Dekker Inc. , New York, Vol 4 (1970).
- 14- A. J. Bard, E. Solon; *J. Phys. Chem.*, 67(1963)2326.
- 15- a) S. Pons, M. Fleischman; *Anal. Chem.*, 59(1987)1391A.
b) A. M. Bond, M. Fleischman; J. Robinson; *J. Electroanal. Chem.*, 168(1984)299.
- 16- R. M. Wightman, D. O. Wipf; "Voltametry at Ultramicroelectrodes", A. J. Bard (Ed.): *Electroanalytical Chemistry*, Vol 15, Marcel Dekker. New York (1989).
- 17- Z. G. Soos, P. J. Lingane, *J. Phys. Chem.* 68(1964)3811.
- 18- J. B. Flanagan, L. Marcoux, *J. Phys. Chem.* 77(1973)1051.
- 19- Y. Saito, *Rev. Polarogr. Jpn.* 15(1968)177.
- 20- K. Aoki, J. Osteryoung; *J. Electroanal. Chem.* 122(1981)19.
- 21- D. Shoup, A. Szabo; *J. Electroanal. Chem.* 140(1982)237.
- 22- C. Kasper, *Trans. Electrochem. Soc.*; 77(1940)353.

- 23- J. Heinze; *J. Electroanal. Chem.*, 124(1981)73.
- 24- a) J. O. Howell, R. M. Wightman, *J. Phys. Chem.* 88(1984)3915.
b) M. A. Bond, T. F. Mann, *Electrochim. Acta*, 32(1987)863.
- 25- J. Heinze; *Ber Bunsenges; Phys. Chem.* 85(1981)1096.
- 26- K. Aoki, K. Akimoto, K. Tokuda, H. Matsuda, J. G. Osteryoung; *J. Electroanal. Chem.*, 171(1984)219.
- 27- K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda; *J. Electroanal. Chem.*, 235(1987)87.
- 28- Z. Galus, J. Golas, J. Osteryoung; *J. Phys. Chem.*, 92(1988)1103.
- 29- K. B. Oldham, C. G. Zoski, A. M. Bond, D. A. Sweigart; *J. Electroanal. Chem.*, 248(1988)467.
- 30- K. B. Oldham, J. C. Myland, C. G. Zoski, A. M. Bond; *J. Electroanal. Chem.*, 270(1989)79.
- 31- M. V. Mirkin, A. J. Bard; *Anal. Chem.*, 64(1992)2293.
- 32- J. C. Myland, K. B. Oldham; *J. Electroanal. Chem.* 347(1993)49.
- 33- R. Cattana, J. Pérez, J. J. Silber, J. Anunziata; *Spectrochim. Acta*, 49A(1993)903.
- 34- C. Reichardt; "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry". 2nd Ed., VCH. Germany (1990).

- 35- P. Suppan; *J. Photochem. and Photobiol., A: Chemistry*, 50(1990)293.
- 36- S. F. Lincoln; *Coord. Chem. Rev.* 6(1971)309.
- 37- E. S. Amis, J. F. Hinton; "Solvent Effects on Chemical Phenomena", Vol. 1, Academic Press, New York (1973).
- 38- E. S. Amis, "Solvation of Ions", in M. R. J. Dack (ed.): "Solutions and Solubilities", Vol. III, Part. 1 de la serie "Techniques of Chemistry", Wiley-Interscience, New York (1975).
- 39- J. F. Hinton, E. S. Amis; *Chem. Rev.*, 71(1971)627.
- 40- M. Jauquet, P. Laszlo; "Influence of Solvents in Spectroscopy", M. R. J. Dack (eds): "Solutions and Solubilities", Vol. VIII, Part. I of A. Weissberger (ed): *Techniques of Chemistry*, Wiley Interscience, New York (1975).
- 41- N. S. Bayliss, E. G. McRae; *J. Phys. Chem.*, 58(1954)1002.
- 42- S. Dahne, R. Radeglia; *Tetrahedron*, 27(1971)3673.
- 43- L. Onsager; *J. Am. Chem. Soc.*, 58(1936)1486.
- 44- E. Lippert; *Angew. Chem.* 73(1961)695.
- 45- H. McConnell; *J. Chem. Phys.* 20(1952)700.

- 46- P. Haberfield; *J. Am. Chem. Soc.*, 96(1974)6526.
- 47- D. P. Stevenson, G. M. Coppinger, J. W. Forbes; *J. Am. Chem. Soc.*, 83(1961)4350.
- 48- a) M. J. Kamlet, R. W. Taft; *Chemometrics. Acta Chem. Scand*, 39(1985)611.
b) a) M. J. Kamlet, R. W. Taft; *Chemometrics. Acta Chem. Scand*, 40(1986)619.
- 49- a) C. Reichardt; *Angew. Chem.* 77(1965)30.
b) C. Reichardt; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4(1965)29.
c) C. Reichardt; *Angew. Chem.* 91(1979)119.
d) C. Reichardt; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18(1979)98.
- 50- C. Reichardt; "Losungsmittel-Effekte in der organischen Chemie" 2nd ed., Verlag Chemie, Weinheim (1973).
- 51- M. J. Kamlet, J. L. Abboud, R. W. Taft; *J. Am. Chem. Soc.*, 99(1977)6027.
- 52- M. J. Kamlet, J. L. Abboud, R. W. Taft; *J. Am. Chem. Soc.*, 99(1977)8325.
- 53- M. J. Kamlet, R. W. Taft; *J. Am. Chem. Soc.* 98(1976)377.
- 54- M. J. Kamlet, J. L. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft; *J. of Organic Chemistry.*, 18(1983)2877.
- 55- Y. Marcus, *Chem. Soc. Rev.* 409(1993)
- 56- V. Gutman, E. Wychera; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 2(1966)257.

57- V. Gutman, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions", Plenum, New York (1978).

58- Y. Marcus; J. Solution Chem. 13(1984)599.

59- U. Mayer, V. Gutman, W. Gerger; Monatsh. Chem. 106(1975)1235.

60- R. Schmid; J. Solution Chem. 12(1983)135.

61- R. Schmid, V. N. Sapunov; "Non-Formal Kinetics in Search for Chemical Reaction Pathways", Verlag Chemie, Weinheim (1982).

62- U. Mayer, "NMR-Spectroscopic Studies on Solute-Solvent and Solute-Solute Interactions", Elsevier, Amsterdam (1983).

63- J. Shorter, "Correlation Analysis in Organic Chemistry- An Introduction to Linear Free Energy Relations", Clarendon Press, Oxford (1973).

64- C. Barbero, M. A. Zón, H. Fernández, J. Electroanal. Chem. 265(1989)23.

65- G. M. Barrow; "Química Física", 2^{da} Ed., Reverté (1966).

66- E. Grunwald, G. Baughman, G. Kohnstam; J. Am. Chem. Soc. 82(1960)5801.

67- A. K. Covington, K. E. Newman; Adv. Chem. Ser. 155(1976)153.

- 68- A. Ben-Naim; *Cell. Biophysics*, 12(1988)255.
- 69- L. S. Frankel, C. H. Langford, T. R. Stengle; *J. Phys. Chem.*, 74(1970)1376.
- 70- R. G. E. Morales; *Spectr. Letters*, 16(1983)899.
- 71- P. Chatterjee, S. Bagchi; *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 87(1991)587.
- 72- P. Chatterjee, S. Bagchi; *J. Phys. Chem.*, 95(1991)3311.
- 73- M. J. Nitsche, P. Suppan; *P. Chimia*, 36(1982)346.
- 74- a) R. Cattana, J. Pérez, J. J. Silber, J. Anunziata; *J. Phys. Chem.* 90(1990)608.
b) R. Cattana, J. J. Silber, J. Anunziata; *Can. J. Chem.*, 70(1992)2677.
- 75- Y. Marcus; "Ion Solvation", Wiley-Interscience, New York, (1985).
- 76- W. R. Fawcett; *Can. J. Chem.*, 59(1981)1844.
- 77- R. A. Marcus; *J. Chem. Phys.*, 43(1965)679.
- 78- L. Ebersson, in V Gold and D. Bethell (Eds), *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol. 18, Academic Press, London (1982).
- 79- R. A. Marcus; *Can. J. Chem.*, 37(1959)155.
- 80- R. A. Marcus; *J. Chem. Phys.*, 43(1965)679.

81- R. A. Marcus, *Ammu. Rev. Phys. Chem.*, 15(1964)155.

82- F. Sánchez-Burgos, M. L. Moyá, M. Galán, *Prog. Reaction Kinetics*, 19(1994)1.

83- a) N. Sutin; *Progr. Inorg. Chem.*, 30(1983)441.

b) J. T. Hupp, M. J. Weaver; *J. Electroanal. Chem.*, 152(1983)1.

84- L. D. Zusman; *Chem. Phys.*, 49(1980)295; 80(1983)29.

85- I. V. Alexandrov; *Chem. Phys.*, 51(1980)449.

86- M. Y. Ovchinnikova; *Teor. Eksper. Khim.*, 17(1981)651.

87- D. F. Calef, P. G. Wolynes; *J. Phys. Chem.*, 87(1983)3387; 78(1983)470.

88- a) H. Fernández, M. A. Zón; *J. Electroanal. Chem.*, 332(1992)237.

b) W. R. Fawcett, C. A. Foss; *Electrochim. Acta* 36(1991)1767.

89- P. A. Lay; *J. Phys. Chem.*, 90(1986)878.

90- B. Behr, J. Taraszewska, J. Stroka; *J. Electroanal. Chem.* 58(1975)71.

→ 91- K. Maksymiuk, J. Stroka, Z. Galus; *J. Electroanal. Chem.*, 248 (1988) 35.

92- W. Gorski, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 312(1991)27.

93- K. Maksymiuk, *Electrochimica Acta*, 38(1993)721.

CAPITULO III.

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 Electrodo de trabajo

III.1.1 Construcción de ultramicroelectrodos

Todos los electrodos utilizados fueron construidos en nuestro laboratorio [1]. Los UME empleados fueron discos fabricados a partir de alambre de platino (Pt) cuyos radios varían entre 3 y 25 μm aproximadamente. También se construyeron UME de discos de oro de $r \approx 50 \mu\text{m}$.

Para la construcción de los de Pt se parte de un alambre comercial de alta pureza de aproximadamente 50 μm de diámetro. Se cortaron trozos de 1 cm de longitud y se procedió a disminuir su diámetro sumergiendo la mitad del alambre en agua regia. El diámetro final obtenido depende del tiempo y de la temperatura a la que se mantiene el alambre sumergido. Una vez que la disminución del tamaño se considera suficiente, se procede a enjuagar el alambre varias veces con agua destilada y por último con acetona para favorecer el secado y desengrasado.

Se usaron tubos de vidrio Pyrex^R de 4 mm de diámetro externo y unos 18 cm de largo cuidadosamente lavados y secados, cerrados en forma de embudo en uno de sus extremos. Luego se procede a colocar el alambre de Pt dentro del tubo cerrado con el cuidado de que el alambre quede insertado en el embudo. Una vez realizado esto, se procede a soldar el alambre al vidrio con llama de soplete gas/oxígeno fría y con el suficiente cuidado para evitar la fusión del Pt. Por último, se gasta la superficie de vidrio del tubo cerrado con lija al agua N° 125 hasta que aparezca el disco de Pt sobre la misma; una vez que esto ha ocurrido se pule la superficie del electrodo con lija al agua de granulometría decreciente 125-600 y por último con alúmina de 0.3 μm Fisher sobre paño de pulido (Fisher).

Todo el procedimiento antes mencionado se controla a través de una lupa de 20-40 aumentos, que permite observar si el alambre queda adecuadamente insertado en el embudo, si el mismo no se ha fundido durante la soldadura o si han quedado burbujas de aire alrededor de su superficie, que puede permitir el ingreso de solución y alterar el área y geometría del electrodo modificando totalmente su respuesta.

El contacto eléctrico externo se realiza a través de una gota de mercurio y un alambre de cobre. La construcción de los UME de oro se realiza de la misma manera, aunque el contacto eléctrico se realiza mediante una soldadura con estaño favorecida por el mayor diámetro del alambre de oro.

III.1 2 Tratamiento previo de los electrodos de trabajo

La limpieza de los UME de Pt se lleva a cabo de la siguiente manera: se los sumerge en mezcla sulfonítrica durante 10 horas, luego se enjuagan con abundante agua, y posteriormente se los somete a un pulido mecánico con suspensión de alúmina en agua destilada y a ultrasonido durante 5 minutos. Después, son activados por ciclado repetitivo de potencial durante unos minutos en solución acuosa de ácido sulfúrico 0.5M, entre -0,300 y 0,500 V vs. ECS y, por último, se enjuagan con agua tridestilada y se secan con aire caliente.

En el caso de los electrodos de tamaño convencional (EDTC), ellos son pulidos mecánicamente sobre suspensión de alúmina y posteriormente activados por ciclado sucesivo de potencial de la manera ya indicada [2], se los enjuaga con agua tridestilada y son secados con aire caliente.

Por último, la limpieza de los UME de oro se realiza suspendiendo los mismos en vapores de ácido nítrico en ebullición, luego se enjuagan con abundante agua tridestilada y por último se someten a un pulido mecánico de la misma forma que los UME de Pt. Cabe mencionar que la mayoría de las experiencias se realizaron utilizando UME de Pt.

III.1 3 Determinación del radio de los UME

Los radios de los UME fueron determinados electroquímicamente a partir de la ecuación (84) discutida en el Capítulo II, punto II.10.3.2, a partir de una solución cuyo soluto tenga un coeficiente de difusión conocido. Se utilizó una solución de Ferroceno (Fc) en Acetonitrilo (ACN) y 0,1 M de Perclorato de tetraetilamonio (Et_4ClO_4) a 298 K cuyo coeficiente de difusión es conocido bajo estas condiciones, $D_{\text{Fc}} = 2,26 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [3]. Así, los radios de los UME de Pt utilizados fueron: 25,0; 20,6; 12,8; 12,5; 12,0; 11,4; 11,0; 9,5; 8,3; 2,6 y 1,9 μm .

III.2 Electrodo de referencia

En todas las experiencias electroquímicas se usó como electrodo de referencia el electrodo de calomel saturado acuoso (ECS). El esquema de este electrodo, conjuntamente con los detalles de sus componentes se muestra en la figura (1). El puente salino es un tubo lateral conteniendo una solución de agar y nitrato de potasio al 3%, el cual debe renovarse periódicamente. Debido a que varios de los solventes utilizados son de baja permitividad (ejemplo n-BuOH), en algunas ocasiones, en el puente salino se reemplazó el nitrato de potasio por nitrato de sodio, para evitar la precipitación del KClO_4 . Por último, el electrodo se acopla al capilar de Luggin-Haber mediante un sistema de juntas esmeriladas.

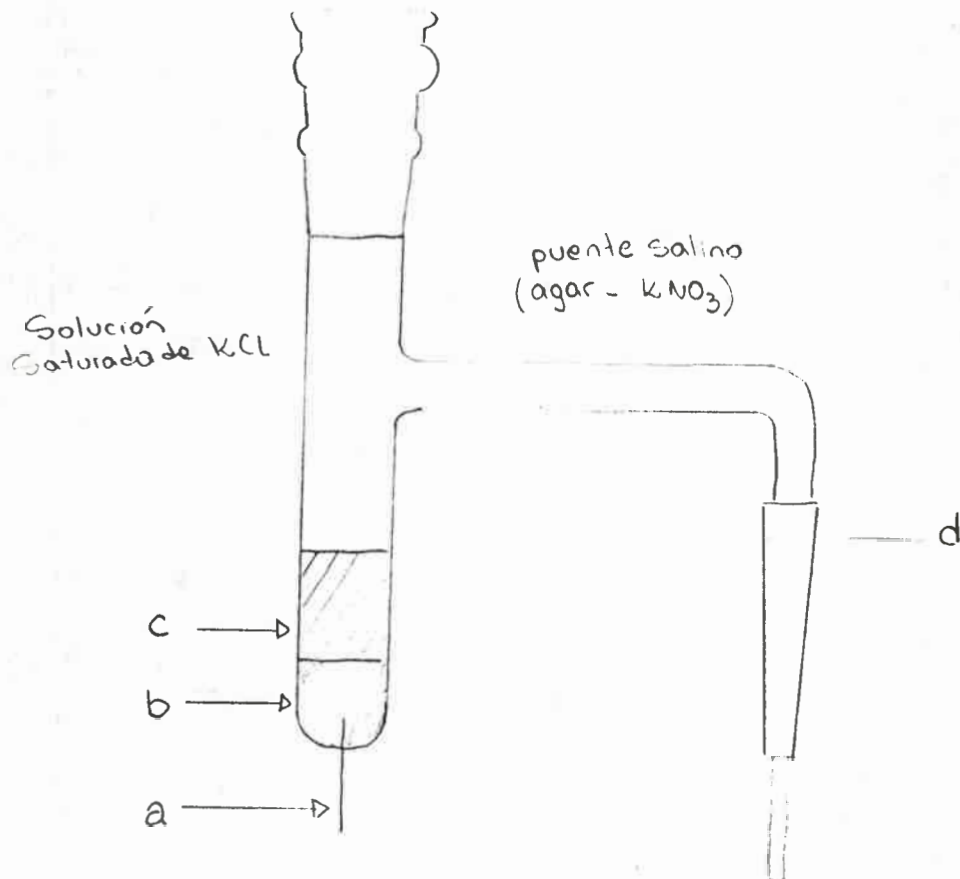


Figura 1: Electrodo de referencia (calomel saturado). a) Contacto de Pt; b) mercurio; c) pasta de calomel; d) tubo lateral con junta esmerilada.

Estos electrodos, contruidos en nuestro laboratorio, son periódicamente controlados frente a similares de alta calidad producidos por firmas comerciales conocidas y se utilizan aquellos que no presentan diferencias apreciables en el valor de las lecturas de potencial.

Tambien se utilizó un alambre de plata (Ag) de alta pureza como cuasi-referencia. Este alambre, previo a ser utilizado, se pule con lija al agua de granulometría 600, se enjuaga con agua destilada y se seca con aire templado.

III.3 Contraelectrodos

Como contraelectrodos se utilizaron chapas de Pt o acero inoxidable, dependiendo del caso, cuyo tratamiento previo consiste en sumergirlos en sulfonítrica con posterior enjuague con agua tridestilada y secado.

III.4 Celdas

Se utilizaron celdas convencionales de dos compartimientos con burbujeador de gases incorporado, fabricadas ad-hoc y teniendo en cuenta que sean de pequeño volumen ($v \cong 10$ ml) para economizar en solventes y reactivos, lo que implica un especial cuidado en su diseño y construcción. El cuerpo de la celda es de forma alargada para permitir su introducción en el baño termostático con comodidad, de forma de asegurar que toda la solución se halle a la misma temperatura. El esquema de la celda se muestra en la figura (2).

El contraelectrodo fue una lámina de Pt de 2 cm^2 de área colocado en forma paralela al electrodo de trabajo. Esta disposición hace que el campo eléctrico sea homogéneo y lineal, lo que contribuye a minimizar la caída óhmica.

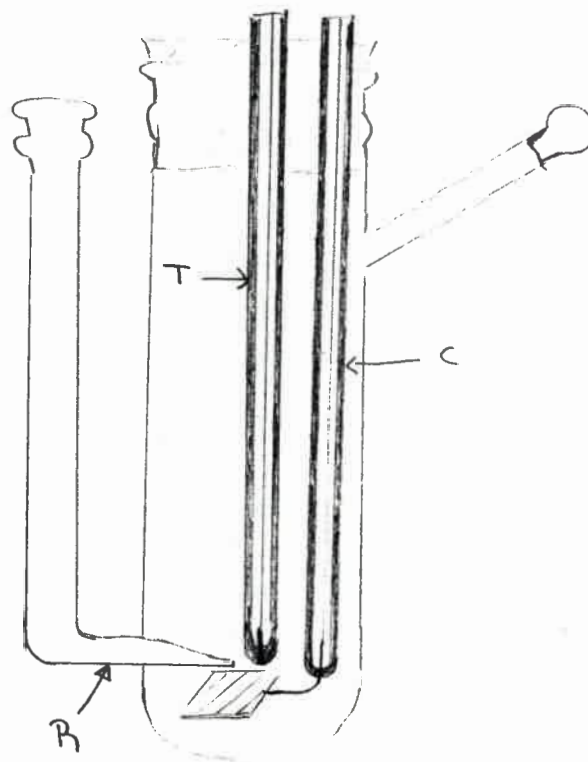
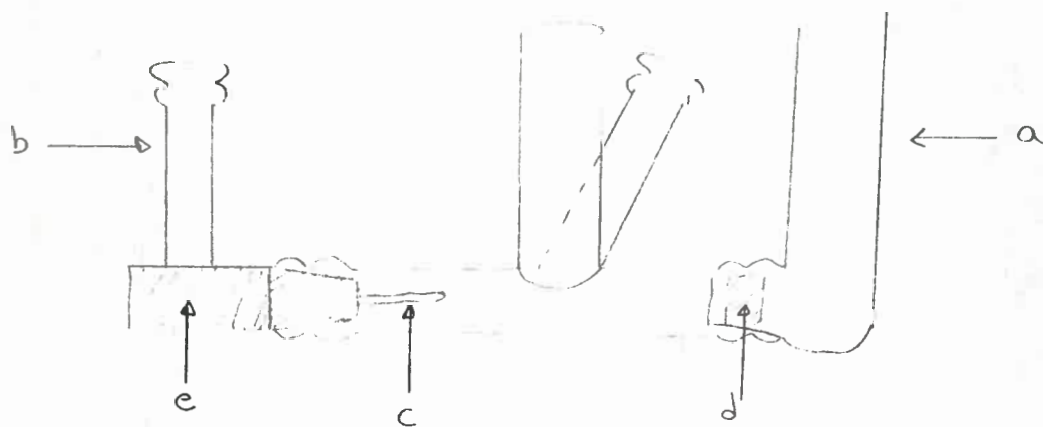
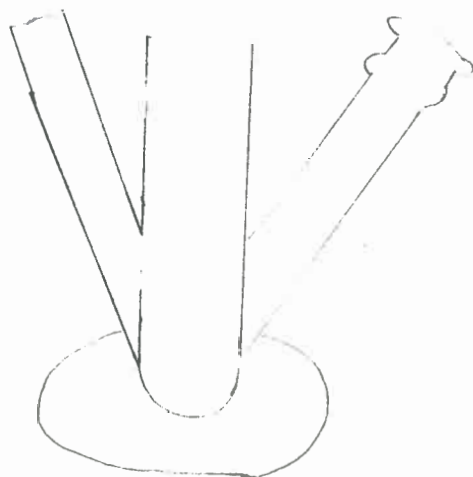


Figura 2: Celda para estudios de Voltametría cíclica; T= electrodo de trabajo, R= Capilar de Luggin-Haber, C= contraelectrodo.

Dentro de las técnicas electroquímicas empleadas en este trabajo se incluye la técnica de electrólisis a potencial controlado. Para los experimentos correspondientes se utiliza una celda especial de coulometría de 3 ml de volumen y tres compartimientos, la cual se muestra en la figura (3). El compartimiento del contraelectrodo está separado del de trabajo por un tapón de fibra de vidrio a fin de evitar la posible contaminación con sustancias producidas en el cátodo durante la experiencia. El transporte de masa hacia el electrodo de trabajo se realiza mediante movimientos rotatorios del mismo por parte de un motor de velocidad regulable.



Vista Frontal



Vista lateral

Figura 3: Celda para electrólisis a potencial controlado. a) Compartimiento de contraelectrodo, b) adaptador electrodo de referencia, c) capilar de Luggin-Haber, d) tapón de fibra de vidrio, e) adaptador de teflón, f) compartimiento de electrólisis, g) acceso para electrodo de control.

III.5 Reactivos y solventes

III.5.1 Reactivos: como sustrato se utilizó N,N,N',N' -tetrametil p-fenilendiamina (TMPD), la que se obtiene liberándola del correspondiente diclorhidrato (Fluka A. G.). La sal se disuelve en agua tridestilada, previamente hervida, a efectos de eliminar el CO_2 . La solución se desoxigena haciendo burbujear nitrógeno seco durante no menos de 30 minutos, protegida de la luz. Se agrega luego una solución de NaOH al 10% hasta pH básico, produciéndose la precipitación de la amina. La amina así recuperada se seca en estufa bajo vacío y se sublima por lo menos tres veces a vacío. El sublimador se protege de la luz. Como criterio de pureza se emplea el punto de fusión, obteniendo el mismo valor que el informado en literatura [4]. Punto de fusión = $51\ ^\circ C$. Los cristales obtenidos se conservan en desecador, en vacío permanente y en la oscuridad.

Además de la TMPD, se utilizan como sustratos de prueba: Ferrocianuro de Potasio (Mallinckrodt A.R.), Sulfato Ferroso (Carlo Erba R.P.) y Ferroceno (Fc) (Sigma) de grado analítico, los cuales no reciben purificación adicional.

III.5.1.1 Características Espectrales del sustrato

El sustrato (TMPD) absorbe luz en la región UV. La banda más importante se presenta a 328 nm ($\log \epsilon = 3.34$) en ACN [5].

Cuando la TMPD se oxida electroquímicamente se genera el catión radical $TMPD^+$, muy estable a temperatura ambiente, el que presenta dos bandas de absorción en la región visible, una a 568 nm y la otra a 612 nm en ACN/0.1M Et_4ClO_4 [5].

El catión radical de la TMPD se obtiene realizando electrólisis a potencial controlado de TMPD en ACN/0.1M $NaClO_4$ [2].

III.5.2 Solventes:

a) Puros

<i>Nombre</i>	<i>Abreviatura</i>	<i>Marca</i>	<i>Calidad</i>
Acetonitrilo	ACN	Sintorgan	HPLC
Tolueno	Tol	Sintorgan	HPLC
Dimetilsulfóxido	DMSO	Carlo Erba	RPE
Dimetilformamida	DMF	Sintorgan	HPLC
Metanol	MeOH	Sintorgan	HPLC
Etanol	EtOH	Merck	p.a.
2-Propanol	Pr-2-OH	Sintorgan	HPLC
Tetrahidrofurano	THF	Sintorgan	HPLC
n-Butanol	n-BuOH	Sintorgan	HPLC
N-Metilformamida	NMF	Sintorgan	HPLC
Cloruro de metileno	CM	Sintorgan	HPLC
Acetona	Ac	Sintorgan	HPLC
Propilen carbonato	PC	Fluka	p.a.

Todos los solventes son conservados sobre tamices moleculares de 3 o 4A en frascos herméticamente cerrados. Fueron utilizados sin purificación adicional.

b) Mezclas binarias:

ACN/DMSO, ACN/DMF, ACN/TOL, ACN/MeOH, ACN/EtOH, ACN/Pr-2-OH y ACN/n-BuOH de variadas concentraciones.

Las mezclas binarias se seleccionaron teniendo en cuenta, por un lado, los solventes comunmente utilizados en electroquímica, y por otro, que los componentes de la mezcla binaria tuvieran propiedades diferentes en cuanto a su polaridad, basicidad, capacidad de formar puente hidrógeno, etc.

III.5.3 Electrolitos Soportes: como electrolitos soporte se utilizaron los siguientes: Perclorato de Sodio (Merck-p.a.), Perclorato de tetraetilamonio (Et_4ClO_4) (Merck-p.a.) y Perclorato de Tetrabutilamonio (Bu_4ClO_4) (Fluka-grado electroquímico). Previo a su utilización son sometidos al siguiente tratamiento: en el caso de los dos primeros a una recristalización en agua destilada para su purificación y posteriormente secados al vacío a una temperatura de 180 y 60⁰C respectivamente, por dos días y luego conservados en recipientes con agente desecante. En el caso del Bu_4ClO_4 , dado que es de grado electroquímico, se lo utiliza sin purificación adicional. Se lo seca al vacío a una temperatura de 60 ⁰C y se procede de la misma forma que los otros dos.

En general las soluciones fueron de concentración que va desde 0,1 a 2 mM en sustrato y 0.1 M en soporte. En los casos donde se utilizó como solvente las mezclas binarias indicadas previamente la fracción molar se determina por pesada.

III.6 Instrumental electrónico

Potenciostato

Se utilizó un potenciostato-galvanostato EG & G Princeton Applied Research PARC 273. El mismo cuenta con salida analógica para registrador u osciloscopio y la posibilidad de que los datos sean adquiridos en forma digital mediante un computador personal. Para ello, se usó el Software electroquímico PARC 270. En los casos necesarios, la caída óhmica fué compensada mediante retroalimentación positiva.

Generadores de funciones

El potenciostato PARC 273 posee un generador de funciones incorporado. No obstante, tiene la posibilidad de que sea incorporada una señal externa. Para esto último, se utiliza un generador LYP Electrónica o un programador EG & G PARC 175. En ambos casos se puede realizar ciclos rectangulares y/ó triangulares simples y repetitivos de potencial con tiempos de espera programados.

Registadores

En las experiencias de voltametría cíclica se utiliza un registrador X-Y Hewlett Packard 7035-B con rango de entrada de potencial de 0,4 mV hasta 4 voltios con linealidad de 0,1%. Para los experimentos cronoamperométricos se usó un registrador x-t Radiometer Osciloscopio X-T-REC 61 con módulo REH 112 [5].

Espectrofotómetro

Los espectros UV-visible fueron obtenidos con un equipo Cary 17 de doble haz que permite operar entre 186 y 2650 nm con resolución de 0,4 nm.

III.7 Técnicas y Equipamientos

A continuación se detallan las técnicas experimentales utilizadas y el equipamiento empleado en cada caso:

-Voltametría Cíclica

Potenciostato EG & G PARC modelo 273

Generador de señales triangulares de potencial LYP

Registrador XY HP 7535 B

Programador Universal EG & G PARC modelo 175

Osciloscopio Tektronic 7633 o HP 1206 A.

-Transitorios de Corriente

Potenciostato EG & G PARC modelo 273

Registrador XT REC 61 Servo Graph Radiometer con unidad REA

112

-Electrólisis a Potencial Controlado

Potenciostato LYP

Registrador XT REC 61 Servograph Radiometer con unidad REA

112

III.8 Medidas de densidad, viscosidad e índice de refracción

Se determinaron las densidades, viscosidades e índice de refracción de todas las mezclas binarias estudiadas en todo el rango de composición.

Los valores de densidad se determinaron utilizando picnómetros de 10 ml de capacidad. Las mismas se midieron con un error inferior al 1%.

Las determinaciones de viscosidad se realizaron usando viscosímetros tipo Oswald-Cannon-Fenske, que se calibran empleando líquidos cuyas viscosidades se conocen a una dada temperatura. La ecuación de Poiseville [6], expresa el flujo de fluidos a través de tubos capilares y tiene la siguiente forma:

$$\eta = K_{\text{vis}} \delta t \quad (1)$$

donde K_{vis} es la constante del viscosímetro que se determina en la calibración, δ es la densidad de la solución y t el tiempo de escurrimiento del fluido. De esta manera, la constante del viscosímetro se determina midiendo el tiempo de escurrimiento de un fluido cuya viscosidad y densidad se conocen. En nuestro caso, la K_{vis} se determinó utilizando EtOH (Merck, p.a.) [4,5].

Los datos experimentales obtenidos se muestran a continuación:

T (K)	δ (gr/cm ³)	η (c.p.)	t(seg)	K_{vis}
293	0,78945	1,20	758,6	
			758,8	
			757,9	
			$\bar{t} = 758,4$	$2,00 \times 10^{-3}$

Posteriormente, para cada solución mezclase realizaron un conjunto de mediciones de tiempos de escurrimiento, que permitieron calcular un tiempo promedio, el que junto con la densidad se utilizan para calcular la viscosidad. El error en la determinación de la viscosidad es menor que 2%.

El índice de refracción se midió con un refractómetro PAY, TN 72-461 con un error no menor a 1×10^{-3} .

Todas las determinaciones anteriores se realizaron termostalizando a 293 K

III.9 Referencias

- 1- M. A. Zón, M. B. Moressi, L. E. Sereno, H. Fernández; *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 39(1994)139.
- 2- M. A. Zón, H. Fernández, L. E. Sereno, J. J. Chessa; *Electrochim. Acta*, 32(1987)71.
- 3- A. M. Bond, M. Fleischman, J. Robinson; *J. Electroanal. Chem.* 168(1984)299.
- 4- R. C. Weast, Ph. D., "Handbook of Chemistry and Physics", The Chemical Rubber Co., 51 st. Ed., Cleveland (Ohio) (1970-71).
- 5- M. A. Zón; Tesis Doctoral (1985) y las citas indicas allí.
- 6- F. Daniels, J. W. Williams, P. Bender, R. A. Alberty, C. D. Cornwell, J. E. Harriman; "Curso de Físico-Química Experimental", Mc. Graw Hill, Colombia (1972).

CAPITULO IV:

RESULTADOS Y DISCUSION. Estudios Electroquímicos.

IV.1 Características electroquímicas del sustrato (TMPD)

Como se ha mencionado en el capítulo de introducción, el sustrato elegido para el presente estudio es la N,N,N',N', tetrametil-p-fenilendiamina (TMPD), por constituir la misma, junto con su catión radical, una cupla redox sencilla. A continuación se resumen brevemente las características electroquímicas de la misma.

La TMPD se oxida electroquímicamente a su correspondiente catión radical (TMPD^{•+}), a través de un mecanismo simple del tipo $R \leftrightarrow O + e^-$ [1].

La cinética heterogénea de la TMPD ha sido estudiada sobre electrodos de Pt y carbón vítreo [2]. En ese estudio se encontró que la constante de velocidad es mayor para Pt que para carbón vítreo. En ese mismo trabajo, se estudió la dependencia de los parámetros cinéticos con la naturaleza y concentración del electrolito soporte y se ha encontrado que la constante de velocidad es independiente de ambas cosas. La inexistencia de dependencia de k_f^0 con la concentración de soporte justifica que se desprecie la corrección de k_f^0 experimental por capa difusa [2]. Esto fue corroborado por estimación del valor corregido de k_f^0 a partir de datos de capacitancia para Pt/0,1 M LiClO₄ [2,3]. Dado, entonces, que las constantes de velocidad corregidas y aparentes son prácticamente las mismas e independientes de la concentración de electrolito soporte, los valores medidos de k_f^0 pueden ser considerados, en principio, como valores verdaderos no influenciados por la caída de potencial, en la capa difusa, al menos para electrodos de Pt.

IV.2 ULTRAMICROELECTRODOS

IV.2.1 Comportamiento general de los ultramicroelectrodos

En la figura 1 a) se muestra la respuesta de un ultramicroelectrodo (UME) en una experiencia de voltametría cíclica a velocidad de barrido baja ($v \approx 10$ mV/s). La misma se compara con lo propio para un electrodo de tamaño convencional (EDTC) ($v = 4$ mV/s y 200 mV/s). Las marcadas diferencias, tal como se discutió en el Capítulo II. 10. 3, se deben fundamentalmente a los fenómenos de transporte de materia a la superficie del electrodo. En un EDTC el transporte se realiza, fundamentalmente, en condiciones de difusión lineal semi-infinita y se considera despreciable el efecto de borde o difusión radial. No obstante, a medida que disminuye el tamaño del electrodo, a velocidad de barrido fija, ó si ésta disminuye para un determinado tamaño de electrodo el efecto radial se hace cada vez más importante frente a la difusión lineal semi-infinita. Como consecuencia, el voltagrama se va transformando en una curva sigmoide. La figura 1 b) muestra este comportamiento para el sistema TMPD/0.1M Bu₄NClO₄ en mezclas de ACN/TOL [4]. El sistema $\text{TMPD} \leftrightarrow \text{TMPD}^+ + 1e^-$ puede ser convenientemente considerado como el sistema generalizado: $R \leftrightarrow O + ne^-$.

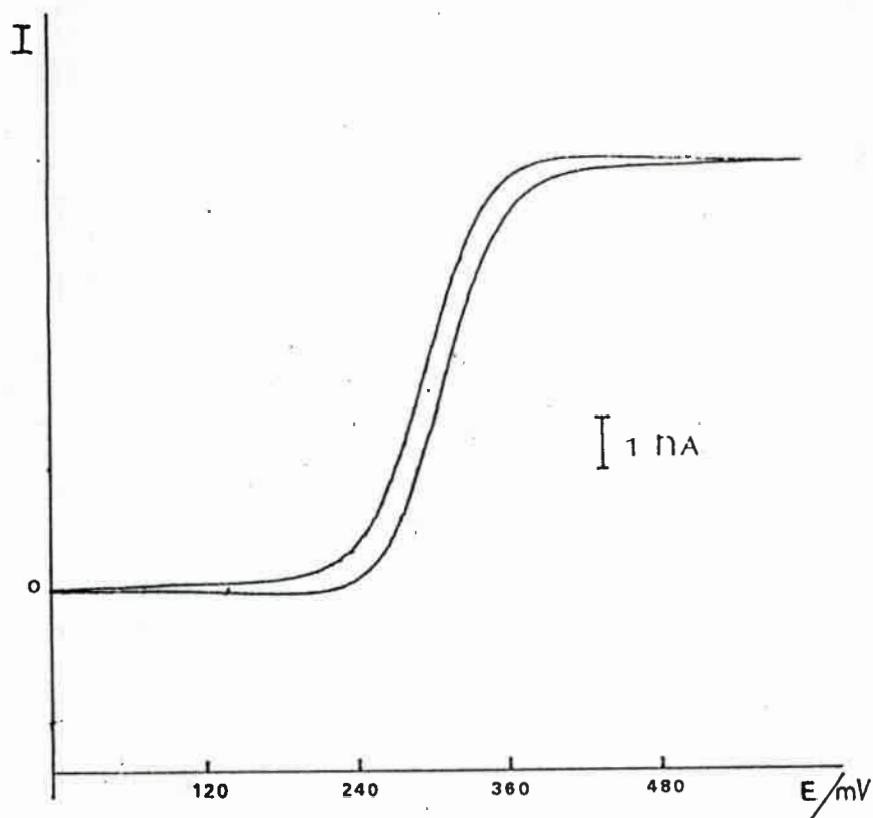
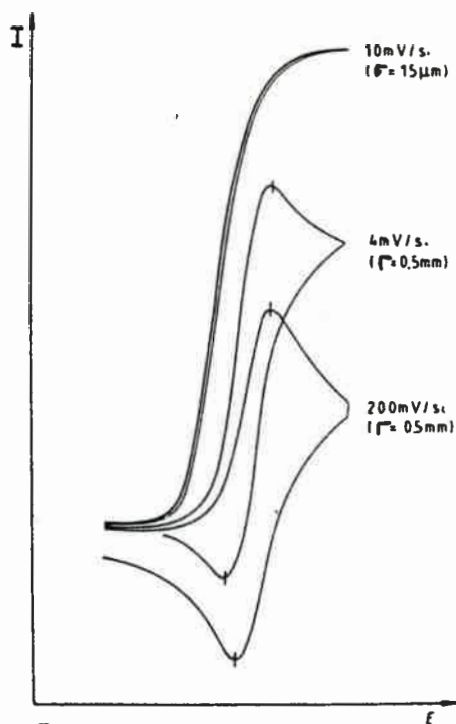


Figura 1: a) Comparación del comportamiento de un UME y un EDTC. [7]

b) Voltagrama cíclico de TMPD, 0,1M Bu_4ClO_4 en ACN/Tol., $X_{ACN}=0,6985$. $v=10$ mv/s , $radio=25 \mu m$. $[TMPD]=0,47 mM$. $T=293 K$. $I_1=8,52 nA$.

Se observa que las curvas mencionadas alcanzan una meseta de corriente cuasi estacionaria con un valor de corriente límite (I_L) característica (Capítulo II 10.3.2). Experimentalmente, se verifica que I_L depende del radio del UME, de la concentración de la especie electroactiva y de la temperatura. Dichas curvas están centradas en el potencial de media onda ($E_{1/2}$) y pueden ser explicadas de la misma manera que una curva I-E polarográfica (Capítulo II.10.7.1).

A los efectos de poner a punto diversas técnicas electroquímicas, el sistema de prueba modelo generalmente elegido es la cupla redox reversible Ferroceno (Fc)/Ferrocinio (Fc^+) [5]. Esta cupla redox simple ha sido ampliamente probada y por tal motivo se eligió como sustrato de prueba para este trabajo.

La figura 2 muestra un gráfico de $\ln(I_L - I)/I$ vs. $(E - E_f^0)$ para el sistema Fc/0.1M Et_4ClO_4/ACN obtenido a partir de los datos extraídos de la curva I-E sigmoide correspondiente.

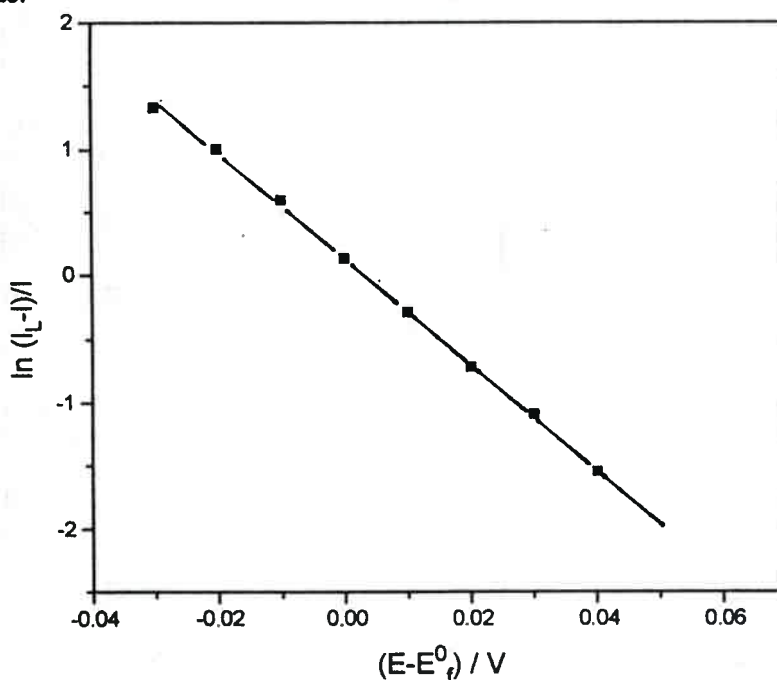


Figura 2: Gráficos de $\ln[(I_L - I)/I]$ vs. $(E - E_f^0)$, para el sistema Ferroceno (1,07 mM) / Et_4NClO_4 (0,1M) / ACN.

Las inversas de las pendientes experimentales dan valores comprendidos entre 24-25 mV, muy cercanos al valor esperado para una cupla monoelectrónica reversible a esa temperatura de trabajo ($RT/F = 25,2$ mV) [4].

El resultado del análisis de los datos obtenidos para el sistema indicado muestra las características típicas del comportamiento UME bajo control difusional.

IV.2.2 Efecto de la concentración de electrolito soporte sobre la respuesta de los UME

Tradicionalmente, las técnicas electroquímicas emplean concentraciones altas de E.S. ($>0,1M$). Las razones comunes son:

- i-La presencia de E.S. minimiza las corrientes de migración de la especie electroactiva
- ii-El E.S. hace disminuir la resistencia óhmica de la solución, que es particularmente alta en algunos solventes orgánicos.

Desafortunadamente, la necesidad de agregar E.S. limita las posibilidades de realizar estudios voltamétricos usando EDTC en ciertos sistemas electroquímicos importantes. En particular, cuando se emplean ciertas mezclas de solventes, puede ser difícil o imposible disolver algún E.S. para disminuir las grandes resistencias óhmicas que presentan. No obstante, el uso de UME, amplía las posibilidades de estudiar tales sistemas, en condiciones, a veces, críticas.

La figura 3 muestra la respuesta del sistema Fc (1.07 mM)/ Et_4NClO_4/ACN para distintas concentraciones de E.S., que varían entre 0 y 0,1M.

Se observa que I_L es prácticamente la misma en ausencia o en presencia de una concentración 1 mM de E.S.. Sin embargo, el valor de I_L es un poco más bajo cuando la concentración de E.S. aumenta a 0,1M. Este comportamiento puede ser explicado considerando que la viscosidad de la solución aumenta con la concentración de E.S. y, como consecuencia, el coeficiente de difusión de Fc disminuye produciendo una disminución en I_L .

Por otra parte, la ausencia de E.S. produce un corrimiento de la onda coincidente con un incremento en la caída óhmica de la solución.

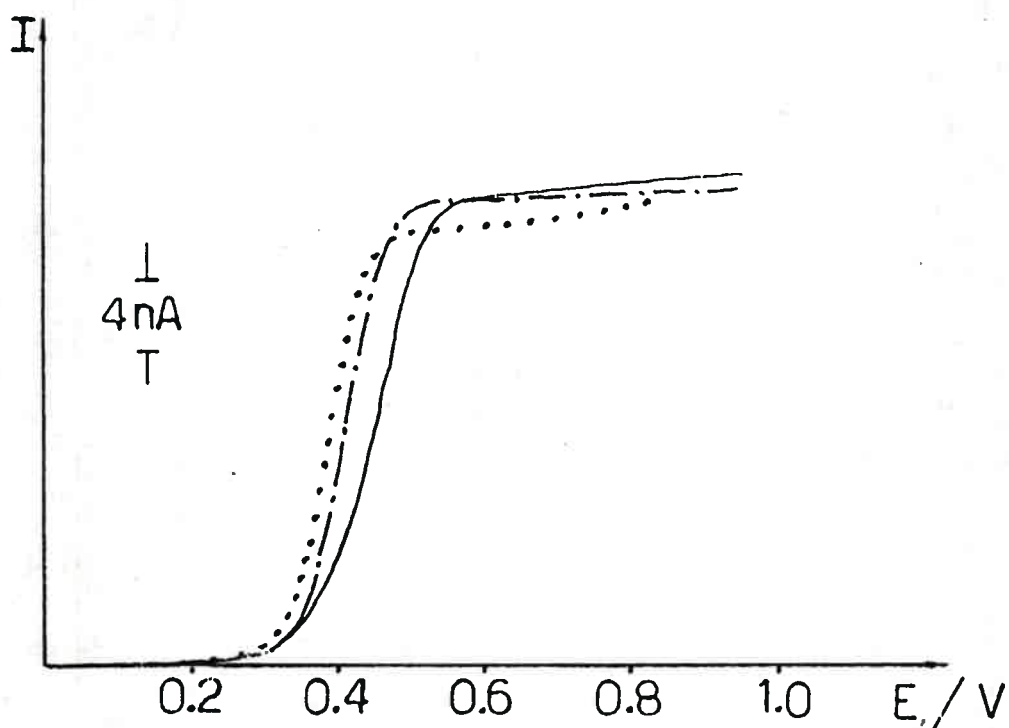


Figura 3: Sistema: Pt/Fc (1.07 mM)/ Et₄NClO₄/ACN; $v = 10$ mV/s; $r = 25,6$ μ m; $T = 293$ K.
[Et₄NClO₄] = (-) 0M; $E_{1/2} = 0,454$ V. (-.-) 1 mM; $E_{1/2} = 0,412$ V. (...) 0,1M; $E_{1/2} = 0,380$ V.

El efecto resistivo drámatico del medio de reacción, libre de E.S., se puede observar también en la figura 4, donde se muestran voltagramas cíclicos obtenidos para la oxidación de $K_4[Fe(CN)_6]$ en medio acuoso a distintas concentraciones de KCl.

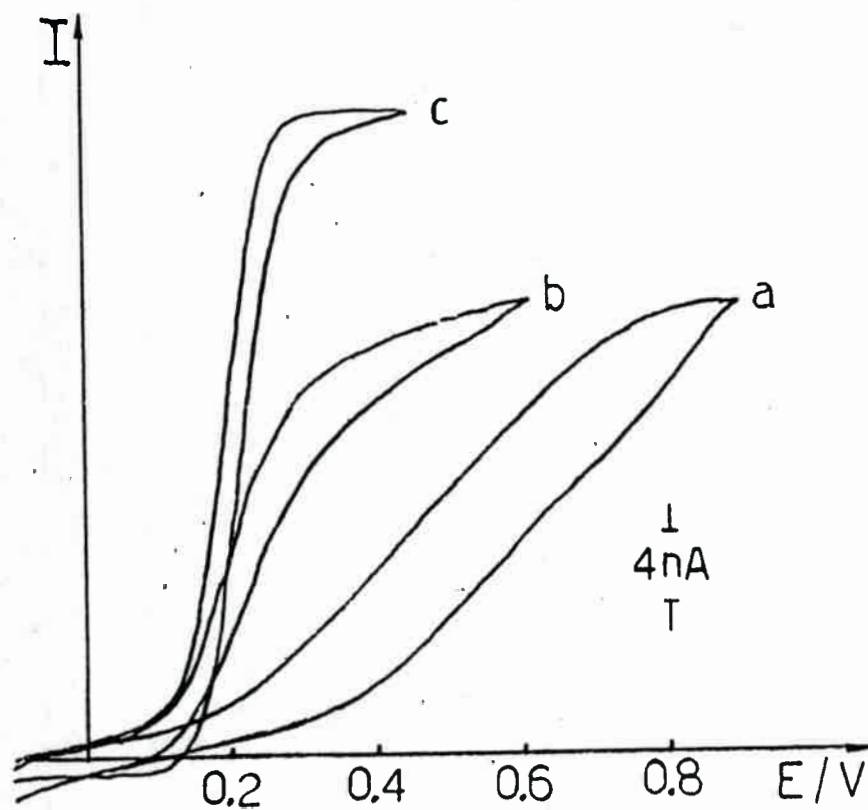


Figura 4: Sistema: $[Fe(CN)_6]^{-4} = 3,5 \text{ mM}$ para a) y b) y 5 mM para c), en medio acuoso. $v = 10 \text{ mV/s}$; Pt, $r = 27,7 \text{ }\mu\text{m}$; $T = 298 \text{ K}$. $[KCl] = a) 0 \text{ M}$; b) $0,01 \text{ M}$, y c) $0,4 \text{ M}$.

En cada voltograma se puede observar un suave incremento en I_L con el aumento de la concentración de E.S., como así también el fenómeno de histéresis. Se observan también cambios importantes en el $E_{1/2}$.

El efecto de la caída óhmica sobre las curvas I-E puede ser analizado, también, considerando el comportamiento de los gráficos $\ln[(I_L - I)/I]$ vs. $(E - E_f^0)$. Estos gráficos, para la oxidación de Fc en ACN en ausencia y en presencia de E.S. se muestran en la figura 5.

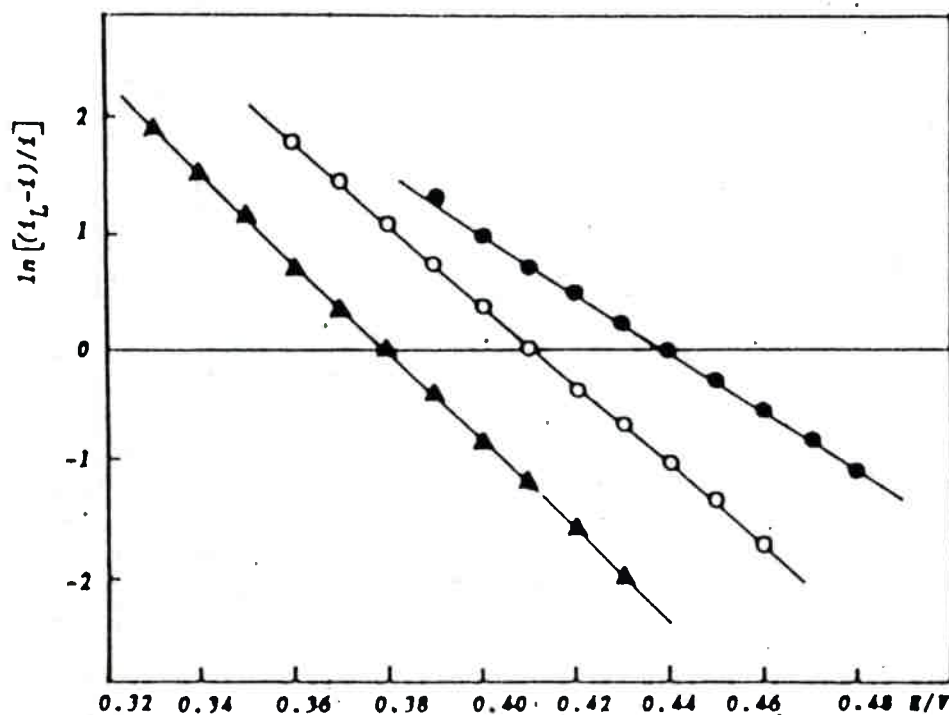


Figura 5: Gráficos de $\ln[(I_L - I)/I]$ vs. E para la oxidación de Fc en ACN, $T = 293K$, $[Et_4NClO_4] = (\bullet) 0M, (\circ) 1 mM, (\blacktriangle) 0,1 M$.

Estos gráficos son lineales y muestran pendientes cada vez más bajas a medida que la concentración de E.S. disminuye. Además los $E_{1/2}$ se corren a potenciales más positivos.

Los parámetros característicos de los voltagramas cíclicos obtenidos para diferentes sistemas son mostrados en las tablas 1 y 2.

Es importante notar que, en ambas tablas, cuando se utiliza un UME de radio = 25 μm , la adición de pequeñas concentraciones de E.S. produce un incremento significativo en los valores de las pendientes de los gráficos logarítmicos. Sin embargo, el valor más próximo al teórico se obtiene sólo cuando la concentración de E.S. alcanza valores más altos, por ejemplo 0,1M.

Sistema	radio/ μm	$C_{E.S.}/M$	$E_{1/2}/V$	Pendiente ^a	%e ^b
3,5 mM	27,7	0	0,585	13,3(0,1)	-65,8
$K_4[Fe(CN)_6]$	27,7	0,01	0,205	26,5(0,8)	-31,9
KCl	27,7	0,40	0,194	39,3(0,4)	0,9
2,4 mM	7,9	0,50	0,198	38,1(0,4)	-2,2
$K_4[Fe(CN)_6]$	24,6	0,50	0,195	41,1(0,4)	5,5
KNO_3	25,1	0,50	0,195	41,0(0,3)	5,3
	26,9	0,50	0,196	39,7(0,2)	2,0
2,6 mM	7,7	0,10	0,467	33,5(0,4)	-14
$FeSO_4$	25,6	0,10	0,444	38,7(0,3)	-0,6
H_2SO_4					

Tabla 1: Parámetros experimentales característicos de voltagramas cíclicos, para el sistema $K_4[Fe(CN)_6]$ y $FeSO_4$ en medio acuoso. $T= 298 K$.

<i>Sistema</i>	<i>radio</i> <i>/μm</i>	<i>C_{E.S}</i> <i>/M</i>	<i>E_{1/2}</i> <i>V</i>	<i>Pendiente^a</i> <i>v⁻¹</i>	<i>%e^b</i>
<i>1,1 mM</i> <i>Fc/Et₄NClO₄</i>	7,9	0	0,445	27,8(0,6)	-30
	25,6	0	0,454	26,0(0,4)	-34
	250,0	0	0,555	25,0(0,6)	-37
	7,9	0,001	0,411	36,6(0,4)	-7,6
	25,6	0,001	0,412	38,1(0,3)	-3,8
	7,9	0,10	0,380	40,4(0,4)	2,0
	25,6	0,10	0,380	41,8(0,4)	5,5
<i>0,78 mM</i> <i>Fc/NaClO₄</i>	27,7	0,007	0,356	40,0(0,3)	2,5
	27,7	0,10	0,294	40,7(0,4)	2,8
<i>1,4 mM</i> <i>TMPD/</i> <i>Bu₄ClO₄</i>	24,1	0,10	0,103	40,1(0,3)	1,2
	33,9	0,10	0,103	39,6(0,6)	-0,02

Tabla 2: *Parámetros experimentales característicos de voltogramas cíclicos para Fc y TMPD en ACN. T= 293 K.*

^a *Pendientes experimentales calculadas a partir de los gráficos $\ln[(I_L - I)/I]$ vs. $(E - E_f^0)$. Los números entre paréntesis son desviaciones estándar de las regresiones lineales.*

^b *Error relativo porcentual en la pendiente experimental respecto a la teórica. Pendiente teórica $(nF/RT) = 39,61 \text{ V}^{-1}$ a 293 K.*

El efecto de la concentración de E.S. sobre la respuesta voltamétrica es claramente ilustrado por las variaciones en el error relativo porcentual, %e, calculado considerando las pendientes teóricas y experimentales de los gráficos $\ln[(I_L - I) / I]$ vs. $(E - E_p^0)$. Como puede observarse en las tablas 1 y 2, el %e indica un apartamiento de la reversibilidad a medida que la concentración de E.S. disminuye. Este efecto se manifiesta en forma marcada también en las variaciones de pendientes y $E_{1/2}$. Sin embargo puede notarse una importante reducción del error cuando la concentración del E.S. es del orden de la de la especie electroactiva. Bajo condiciones de reversibilidad, el error encontrado es del orden de 2-5% en la mayoría de los casos.

IV.2.3 Efecto del tamaño (r) del UME

En las tablas 1 y 2 se muestra, en general, el efecto del radio del UME sobre los parámetros característicos de la curva voltamétrica. En la figura 6 se puede observar el efecto del tamaño del UME en la respuesta voltamétrica para el sistema Fc, en ausencia de electrolito soporte. El efecto del radio del disco sobre los voltagramas cíclicos muestra que, cuando se utiliza un disco de radio comparativamente grande, los voltagramas se presentan deformados y corridos a potenciales más positivos (ver figura 6 y tabla 2). Este comportamiento es similar al observado cuando la concentración de E.S. es disminuida para un UME de un dado radio y corresponde a una alta caída óhmica entre los electrodos de trabajo y referencia. Sin embargo, los voltagramas a) y b) en la Fig. 6 son menos distorsionados y con $E_{1/2}$ menos positivos que el voltagrama c), mostrando el efecto de un r más pequeño sobre la respuesta voltamétrica. El fenómeno de histéresis alta en la curva I-E obtenida para el electrodo de $r=250,0 \mu\text{m}$ (curva c) Fig. 6) se debe a una contribución mezcla en el transporte de masa de difusión radial y semi-infinita (Capítulo II.10.6). Debido al comportamiento descrito arriba, las pendientes de los gráficos logarítmicos para las curvas a) y b) son levemente más pequeñas que los

correspondientes valores teóricos esperados para un sistema reversible (ver tabla 2), mostrando que un pequeño efecto óhmico está aún presente.

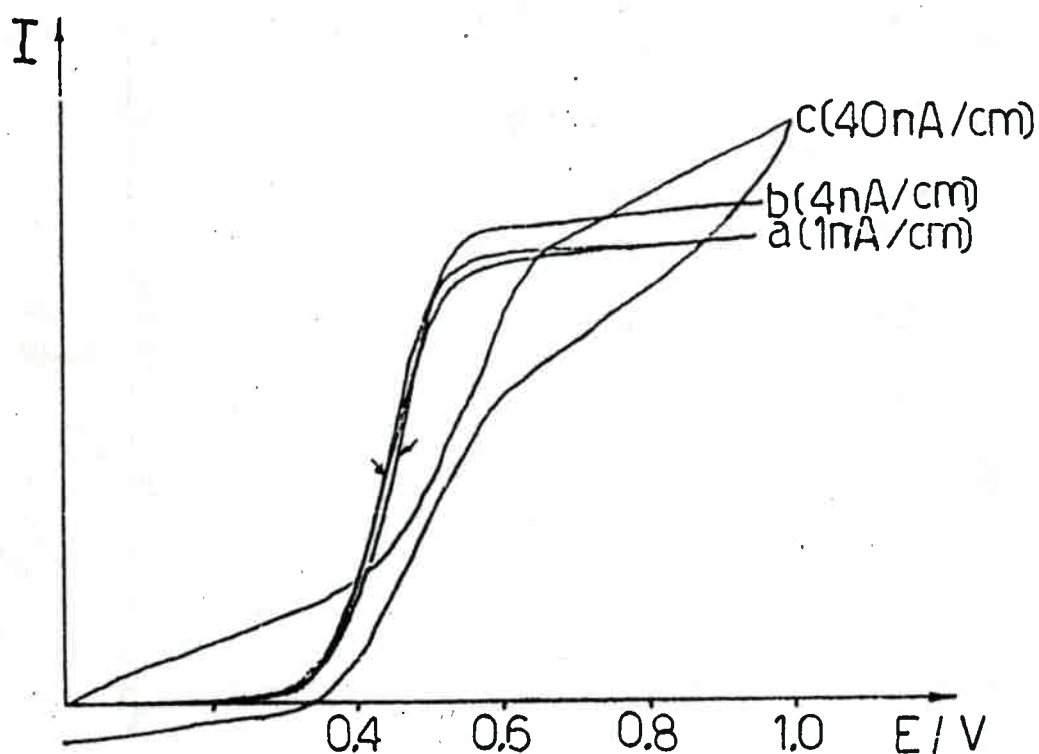


Figura 6: Sistema: *Pt/Fc* (1.07 mM)/ ACN (sin electrolito soporte); $v = 10 \text{ mV}$; $T = 293 \text{ K}$.

a) disco de fibra de Carbón. $r = 5,3 \mu\text{m}$; $E_{1/2} = 0,440 \text{ V}$

b) disco de Pt. $r = 25,6 \mu\text{m}$; $E_{1/2} = 0,454 \text{ V}$

c) disco de Pt. $r = 250 \mu\text{m}$; $E_{1/2} = 0,555 \text{ V}$

Por otra parte, cuando se analizan las variaciones en los %e con el r del UME se debe tener cuidado de no estar en presencia de sistemas de cinética lenta. Para muchos sistemas, a pesar de una alta concentración de E.S. que minimice al máximo el efecto óhmico, se puede observar que los voltogramas cíclicos obtenidos con discos de radios muy pequeños muestran un corrimiento en los valores de $E_{1/2}$ a potenciales más positivos comparado con aquellos obtenidos con discos más grandes. Esta tendencia es opuesta a la discutida previamente y es causada por un control cinético sobre la velocidad de la reacción. La disminución en el radio del UME resulta en un aumento en el coeficiente de transporte de masa y este incremento en la velocidad del transporte de masa y el uso de técnicas apropiadas permite determinar los parámetros cinéticos del sistema (Capítulo II. 10. 7. 1).

IV.2.4 Determinación de parámetros cinéticos y difusionales mediante el empleo de UME

IV.2.4.1 Voltametría cíclica de corriente Directa (VCCD). Determinación de k_f^0

Para poder llevar a cabo los objetivos planteados, es necesario determinar los parámetros cinéticos y difusionales de la cupla redox bajo estudio. La determinación de la constante de velocidad formal (k_f^0) se realiza mediante el método desarrollado por Nicholson [6], quien emplea voltametría cíclica a velocidad de barrido elevada, de acuerdo a lo descrito en el capítulo II. 9.3.4.

Los valores de ψ para cada velocidad de barrido se obtienen a partir de la curva de calibración de ψ vs. ΔE_p construida con datos de los trabajos de Nicholson [6] y Heinze [7], la cual se muestra en el Apéndice 2.

De acuerdo con la ecuación (71), la figura 7 muestra gráficos de ψ vs. $1/v^{1/2}$ para el sistema estudiado:

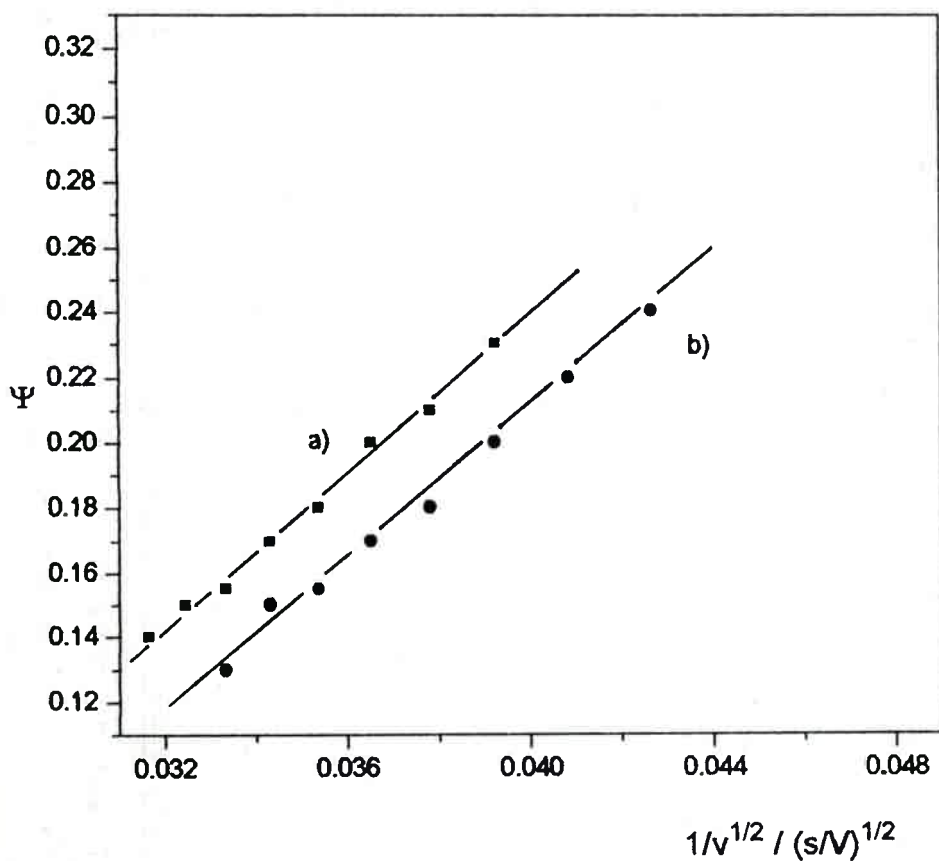


Figura 7: Gráficos de ψ vs. $1/v^{1/2}$ para la oxidación de TMPD en ACN/Pr-2-OH/ 0,1M NaClO_4 . a) $X_{\text{ACN}}=1$, $Pdte.=12,0$, $cc=0,99685$. b) $X_{\text{ACN}}=0,7654$, $Pdte.=12,689$, $cc=0,99723$.

De las pendientes de dichos gráfico es posible calcular k_f^0 a partir de la ecuación (71) (Capítulo II, punto II.9.3.4.2). De acuerdo a esta ecuación, para calcular k_f^0 , es necesario conocer los coeficientes de difusión (D) de las especies oxidada y reducida. Para el caso de TMPD se considera que, dada la semejanza estructural entre TMPD (R) y TMPD^+ (O), se puede considerar $D_O \cong D_R = D$. Por otra parte, se debe conocer también el número de

electrones intercambiados, n . Para TMPD es conocido que $n=1$ [8]. El D se puede obtener fácilmente con el empleo de los UME.. Así, D puede ser calculado a partir de (ecuación (84) Capítulo II, punto II.10.3.2):

$$I_{d(\infty)} = 4n F r C^* D \quad (1)$$

A partir de la ecuación (1) y de acuerdo a lo discutido en el Capítulo II.10.3.2, surge claro que para poder calcular D es necesario conocer el radio del electrodo (r), el número de electrones intercambiados (n), la concentración de la especie electroactiva (C^*) y obtener la $I_{d(\infty)}$ que es la corriente limitada por difusión bajo condiciones de estado estacionario ideal. Desde un punto de vista experimental surgen dos problemas cuando se intenta utilizar la ecuación (1) para obtener D . El primero es que $I_{d(\infty)}$ difiere de la I_L experimental (I_L se determina a partir de las curvas I-E obtenidas por voltametría cíclica) ya que el valor experimental es obtenido para un tiempo finito para el cual las condiciones de estado estacionario no son totalmente alcanzadas. Esta situación se ejemplifica en la figura 8, donde se muestran voltagramas obtenidos para la oxidación de TMPD en 0,1 M de Bu_4ClO_4 en mezclas de ACN/TOL, para UME de distinto radio y diferentes velocidades de barrido:

Como se observa en la figura 8, el uso de I_L en lugar de $I_{d(\infty)}$ puede conducir a un error determinado en el cálculo de D a partir de la ec.(1).

La segunda dificultad es que el radio del UME debe ser conocido independientemente para poder realizar el cálculo con la ecuación (1). Muchas veces r no es conocido exactamente, lo cual genera otro error en el cálculo de D .

Generalmente, la determinación experimental de un dado parámetro usando una determinada ecuación involucra el conocimiento de algunos otros parámetros y/o variables las cuales introducen un error en el cálculo del parámetro de interés. Sin embargo combinando los resultados de distinto tipos de experimentos bajo las mismas condiciones experimentales, es

posible eliminar alguno de los parámetros experimentales permitiendo una minimización de los errores [9].

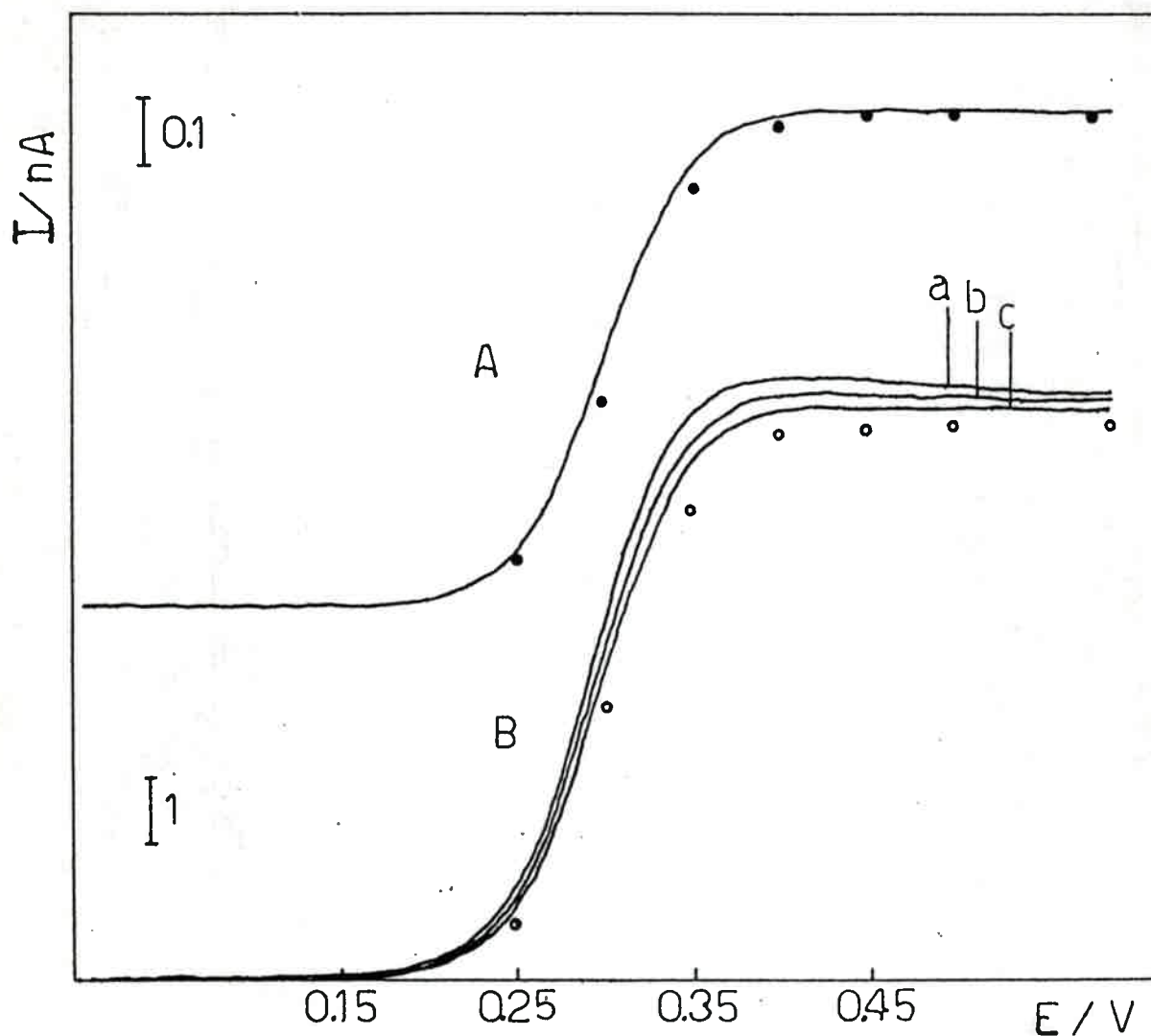


Figura 8: Voltagramas cíclicos para la oxidación de TMPD ($[TMPD]=0,45 \text{ mM}$) sobre UMEs de Pt de diferentes radios a distintas velocidades de barrido en $0,1M \text{ Bu}_4\text{ClO}_4$ en mezclas de ACN/TOL ($X_{ACN} = 0,6985$). A) $r = 2,7 \mu\text{m}$, B) $r = 24,9 \mu\text{m}$,; A) $v = 5, 10$ y 20 mV/s ; corriente en estado estacionario. B) a) $v = 20 \text{ mV/s}$, b) $v = 10 \text{ mV/s}$, c) $v = 5 \text{ mV/s}$; corriente en estado estacionario. Las corrientes en estado estacionario fueron calculadas a partir de los transitorios $I-t$ usando la ecuación (5) para diferentes saltos de potencial.

Actualmente, muchos de los métodos propuestos recientemente para la determinación de D siguen estos conceptos e implican el conocimiento previo del radio del UME, el número de electrones intercambiados y de la concentración de la especie electroactiva [10-15]. Dennault y col. han propuesto recientemente un método para la determinación de D a partir de cronoamperogramas usando la aproximación a corto y largo tiempo de la ecuación general $I-t$ (Capítulo II. 3.2) [10]. Los autores mencionan en este trabajo, que, para calcular D , sólo se necesita conocer el radio del electrodo; sin embargo, utilizan para el cálculo la corriente límite obtenida a partir de voltogramas experimentales, no especificando la velocidad de barrido utilizada, lo cual puede conducir a un error en el cálculo del D , de acuerdo a lo mostrado en la figura 8, donde se muestra que los errores dependen de r y v .

En este trabajo se muestra una manera simple de obtener el coeficiente de difusión de una sustancia electroactiva combinando experimentos de voltametría cíclica obtenidos con un electrodo de tamaño convencional (EDTC) y un cronoamperograma obtenido con un UME a un potencial correspondiente a I_L [16].

Esta aproximación combina la corriente de pico voltamétrica, I_p (ecuación (67), Capítulo II, punto II.9.3.4.1) :

$$I_p = 0,4463nFAC^* (nF/RT)^{1/2} (vD)^{1/2} \quad (2)$$

donde A es el área del EDTC, con la correspondiente expresión para la corriente limitada por difusión para un UME, ecuación (1). De este modo, resulta la siguiente ecuación:

$$d^2D = (BI_{d(\infty)}A/I_p)^2 v \quad (3)$$

donde B es una constante igual a $1,4044 \text{ V}^{-1/2}$ para $T=293 \text{ K}$ y suponiendo $n=1$ y d es el diámetro del UME.

La ecuación (3), tal como está definida, aún no resulta útil para el cálculo del D , ya que por un lado aparece el diámetro del UME como parámetro y por el otro $I_{d(\infty)}$ no está expresada en términos de parámetros medibles. A continuación, se muestra una manera para obtener $I_{d(\infty)}$ y, a través de ésta, D .

IV.2.4.2 Cálculo de los coeficientes de difusión.

La figura 9 muestra la respuesta $I-t$ cuando se aplica un salto de potencial a un sistema electroquímico sobre un UME.

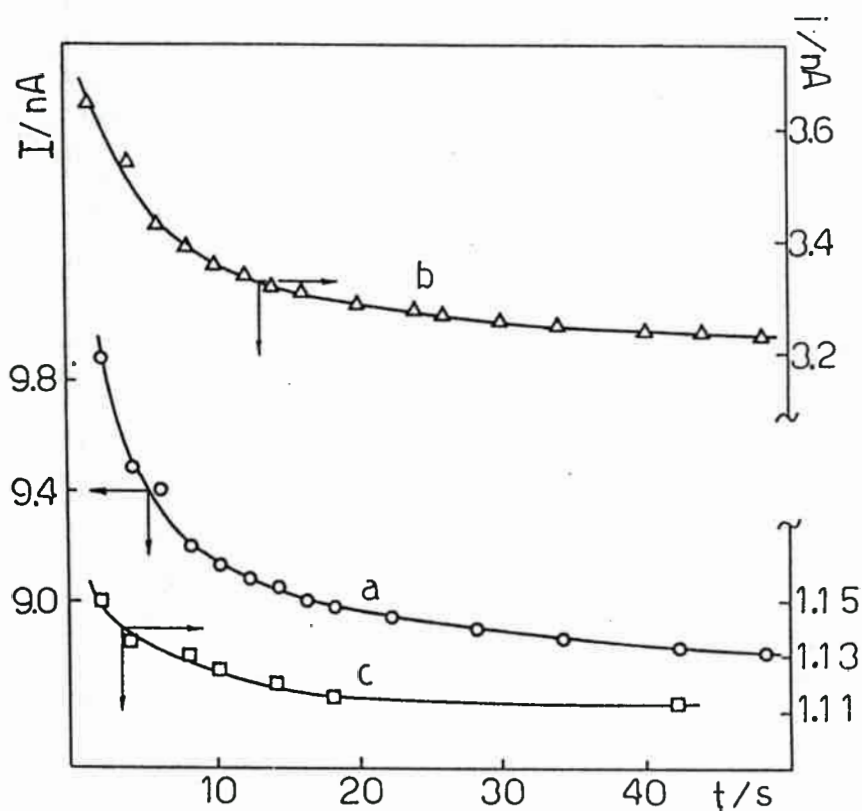


Figura 9: Transitorios $I-t$ para la oxidación anódica de TMPD sobre UME de Pt de diferentes radios en $0,1 M Bu_4ClO_4/ ACN$. a) $r=28,6 \mu m$, b) $r=16,7 \mu m$ y c) $r= 5,3 \mu m$. $[TMPD]= 0,47 mM$. $E=0,400 V$.

Se puede observar que la corriente no decae exponencialmente a cero como ocurre con los EDTC, sino que tiende a un valor estacionario a tiempos grandes (Capítulo II, punto II.10.3.2, ecuación (90)) [17]

En el punto mencionado anteriormente se discute, también, que para tiempos suficientemente grandes ($\tau > 3,2$, para 1% de exactitud) la ecuación (90) del Capítulo II, punto II.10.3.2 se reduce a:

$$I(t) = I(\infty) \left[1 + d/(\pi^3 D t)^{1/2} \right] \quad (4)$$

donde $I(t)$ es la corriente a un dado tiempo e $I(\infty)$ corresponde a un tiempo lo suficientemente grande como para hacerse estacionaria. Esta ecuación corresponde a un salto de potencial distinto al de corriente límite. d es el diámetro del UME.

La validez de la ecuación (4) para el tratamiento de los datos experimentales ha sido probada para diferentes sistemas [10,16,18].

Para un salto a un potencial correspondiente a corriente límite, donde $I(\infty)$ se reemplaza por $I_d(\infty)$, la ecuación (4) puede ser escrita de la siguiente manera:

$$I(t)t^{1/2} = I_d(\infty)t^{1/2} + (I_d(\infty)d)/(\pi^3 D)^{1/2} \quad (5)$$

De este modo, un gráfico de $I(t)t^{1/2}$ vs. $t^{1/2}$ debería ser una línea recta de cuya pendiente se puede determinar $I_d(\infty)$.

Combinando los datos del cronograma experimental y la ecuación (5) se puede escribir la siguiente ecuación:

$$d/D^{1/2} = \pi^{3/2} Y/Z \quad (6)$$

donde $Y = I_{d(\infty)}d/(\pi^3D)^{1/2}$ es la ordenada al origen y $Z = I_{d(\infty)}$ es la pendiente del gráfico $I(t)t^{1/2}$ vs. $t^{1/2}$, respectivamente.

Combinando las ecuaciones (3) y (6) se obtiene:

$$D = BAZ^2v^{1/2}/\pi^{3/2}I_pY \quad (7)$$

De este modo, D puede ser calculado a partir de la ecuación (7), usando dos experimentos sencillos: un voltagrama cíclico sobre un EDTC de área conocida para un dado valor de v, y un cronoamperograma obtenido sobre un UME en un rango de tiempo de alrededor de 1-30 s. De esta manera, no se necesita conocer ni el radio del UME ni la concentración de la especie electroactiva para calcular D. Una vez que D es conocido, r puede ser calculado a partir de la ecuación (3) o (6). La concentración de la especie electroactiva, también puede ser determinada a partir de la ecuación (1) una vez que D y r han sido calculados como se ha expresado previamente.

La figura 10 muestra gráficos de $I(t)t^{1/2}$ vs. $t^{1/2}$ para la oxidación de TMPD sobre UME de Pt.

En la figura 10 se observan líneas rectas muy buenas con coeficientes de correlación mayores que 0,9999. La excelente linealidad observada para estos gráficos indica claramente que la ecuación (5) predice con exactitud la aproximación potencioestática de la corriente al estado estacionario, lo cual está en acuerdo con los resultados reportados previamente [18]. En la tabla 3 se muestran algunos de los valores de $I_{d(\infty)}$ obtenidos por el método descrito previamente para la oxidación de TMPD sobre UME de Pt de diferentes radios en diferentes sistemas de E.S. y solvente.

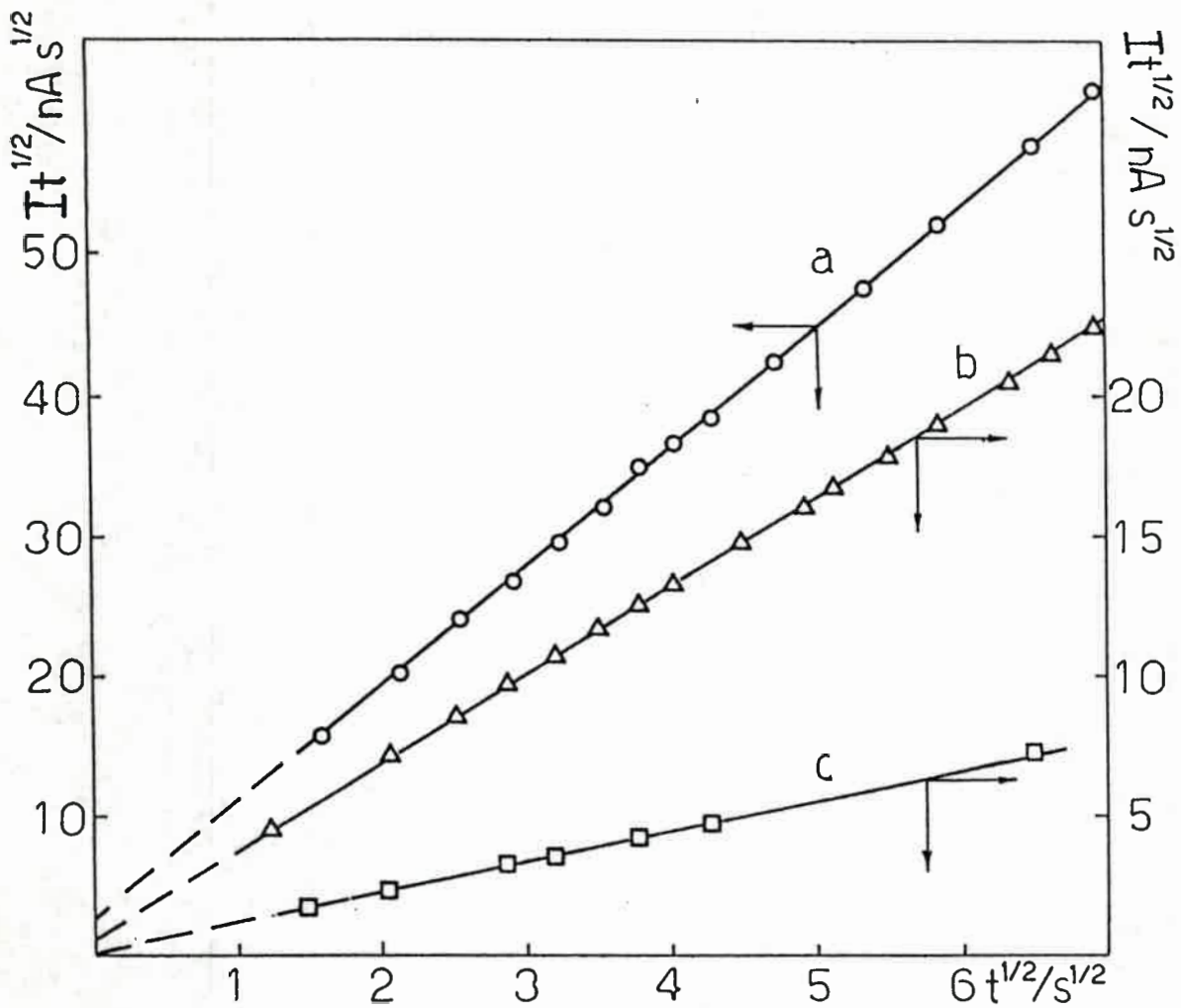


Figura 10: Gráficos de $I(t)t^{1/2}$ vs. $t^{1/2}$ para la oxidación de TMPD en 0,1M Bu_4ClO_4 en ACN sobre UMEs de diferentes radios.

En la tabla 4 se muestran, además, los valores de I_p determinados a 50 mV/s, los coeficientes de difusión de TMPD en distintos medios y los radios de UME y concentraciones de TMPD calculados, la concentración de TMPD calculada por pesada y el error relativo porcentual correspondiente.

Tabla 3: Datos electroquímicos para la oxidación de TMPD sobre UME de Pt.

Solvente sal	Pt ^b N ^o	$10^9 I_d^c(\infty)/$ A	$d/D^{1/2} d/$ cm s ^{-1/2}	$v/$ mV s ⁻¹	$10^9 I_L^e/$ A	P	$10^9 I_d^{f'}/$ A	$10^9 I_d^{g'}/$ A	$\epsilon_R^h/$ %	$\epsilon_R^i/$ %
x ACN										
ACN, Bu ₄ NClO ₄ 1	1	8.5	1.38	20	9.3	0.614	8.4	8.5	9.4	9.4
				10	9.1	0.434	8.5		7.1	7.1
				5	8.9	0.307	8.5		4.7	4.7
	2	3.13	1.29	20	3.16	0.574	2.89	2.90	0.96	9.0
				10	3.08	0.406	2.90		1.6	6.2
				5	3.04	0.287	2.92		2.9	4.8
3	1.10	0.369	20	1.02	0.164	1.00	1.00	7.3	2.0	
			10	1.02	0.116	1.00		7.3	2.0	
			5	1.00	0.082	0.99		9.1	~ 0	
ACN-Tol, Bu ₄ NClO ₄ 0.9866	1	11.2	0.969	20	11.7	0.431	11.0	10.9	4.5	7.3
				10	11.3	0.305	10.9		0.9	3.7
				5	11.3	0.216	11.0		0.9	3.7
	2	4.2	0.55	20	4.20	0.245	4.06	4.16	~ 0	0.9
				10	4.14	0.173	4.30		1.4	0.5
				5	4.20	0.122	4.13		~ 0	0.9
	3	1.36	0.222	20	1.37	0.099	1.35	1.35	0.7	1.5
				10	1.37	0.070	1.36		0.7	1.5
				5	1.35	0.049	1.35		0.7	~ 0
ACN-DMSO, NaClO ₄ 0.8404	1	9.0	1.14	5	9.0	0.254	8.7	8.7	~ 0	3.4
	2	3.40	0.49	5	3.18	0.109	3.13	3.13	6.4	1.6
	3	1.06	0.235	5	0.90	0.052	0.90	0.90	15.1	~ 0
DMSO, NaClO ₄ 0	1	1.76	2.42	5	1.86	0.538	1.71	1.71	5.7	8.8
	2	0.55	0.73	5	0.58	0.162	0.56	0.56	5.4	3.6
	3	0.196	1.03	5	0.220	0.229	0.213	0.213	12.2	3.3

a Concentración de Electrolito Soporte: 0,1 M.

b Radio del electrodo: N^o1 r= 25 μm; N^o2 r= 10 μm; N^o3 r= 4 μm.

c Corriente estacionaria obtenida a partir del transitorio I-t, ec. (5)

d Relación obtenida a partir de ec. (6)

e Corriente límite experimental

f Corriente estacionaria obtenida a partir de la curva I-E, ec. (8)

g Corriente estacionaria promedio obtenida desde las curvas I-E para diferentes v.

h error relativo porcentual calculado a partir $(I_L^e - I_d^c(\infty)) \times 100 / I_d^c(\infty)$.

i Idem h pero calculado a partir $(I_L^e - I_d^{g'}(\infty)) \times 100 / I_d^{g'}(\infty)$.

Tabla 4: Concentración y coeficientes de difusión de TMPD y radios de UME determinados por una combinación de técnicas electroquímicas sobre la oxidación de TMPD en diferentes sistemas de solventes. $T = 293\text{ K}$.

Solvente sal	$10^6 I_p^b /$ A	$10^9 r_d^{c(\infty)} /$ A	$10^5 D^d /$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$10^4 r^e /$ cm	$10^4 C_c^f /$ mol dm^{-3}	$10^4 C_p^g /$ mol dm^{-3}	$\frac{h}{c_R} /$ %
ACN, NaClO ₄ , 1	18.0	11.3 4.3 1.31	1.93	28.2 10.8 4.9	5.4	5.6	3.6
ACN, NaClO ₄ , 1	16.2	10.0 3.7 1.18	2.99	22.3 8.9 2.5	3.9	4.1	4.9
ACN, Bu ₄ NClO ₄ , 1	14.2	8.5 3.13 1.10	1.71	28.6 16.7 5.3	4.5	4.7	4.2
ACN, BuNClO ₄ , 1	16.0	9.9 3.4 1.07	2.22	25.9 12.1 4.3	4.5	4.7	4.2
DMSO, NaClO ₄ , 0	6.9	1.76 0.55 0.196	0.42	24.7 7.5 2.7	4.4	4.3	2.3
ACN-Tol Bu ₄ NClO ₄ , 0.9017	16.0	9.0 3.26 0.99	2.0	24.9 9.0 2.7	4.7	4.7	~0
ACN-DMSO, NaClO ₄ , 0.9872	18.8	11.2	2.24	25.2	5.2	5.6	7.1

a Concentración de electrolito soporte: 0,1M

b I_p : corriente de pico para EDTC

c Corriente calculada a partir de la ec. (5)

d D calculado a partir de la ec. (7), $A = 0,126\text{ cm}^2$ y $v = 50\text{ mV/s}$.

e Radio calculado a partir de la ec. (6)

f Concentración de TMPD calculada a partir de la ec. (1)

g Idem f calculada por pesada

h Error relativo porcentual calculado a partir de: $(C_p - C_c) \times 100 / C_p$.

Dado que el error en el cálculo de $d/D^{1/2}$ depende del radio del electrodo, mientras más pequeño es el radio más grande el error (ver ecuación (6)), los valores de D mostrados en la tabla 4 son calculados para el radio más grande. Los errores en D , calculados de esta manera, son de alrededor del 10%. Los radios promedios calculados a partir de la ecuación (3) de los tres UME usados en estos experimentos son 26 ± 3 , $12,5 \pm 3$ y $4,8 \pm 1 \mu\text{m}$ con un 95% de nivel de confianza para las cuatro soluciones. Los errores mostrados demuestran claramente la conveniencia de calcular el coeficiente de difusión usando experimentos con los UME de mayor radio. Los D calculados para TMPD en ACN son $(1,96 \pm 0,2) 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $(2,46 \pm 0,5) 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ para 0,1M de Bu_4ClO_4 y 0,1M de NaClO_4 respectivamente. Este último valor es similar al calculado a partir de experimentos cronocoulométricos sobre electrodos de Pt de tamaño convencional ($D = 2,81 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) [19]. El error de las concentraciones promedios calculadas a partir de los experimentos usando los tres electrodos, con respecto a las concentraciones de pesada están por debajo del 10% en todos los casos. Cuando el error es mayor que el 10%, generalmente, la curva I-E se presenta distorsionada, lo que corresponde a una superficie de electrodo que no ha sido suficientemente activada.

Por otra parte, resulta interesante comparar los valores de $I_d(\infty)$ calculados a partir de experimentos de saltos de potencial con aquellos determinados a partir de los experimentos potenciodinámicos I-E. Galus y Osteryoung recientemente han propuesto una corrección por estado estacionario del valor de I_L experimental obtenida a partir de la curva I-E, a través de la siguiente ecuación [20]:

$$I_d''(\infty) = I_L / [0,34 \exp(-0,66p) + 0,66 + 0,351p] \quad (8)$$

donde p está definido como:

$$p = (nfv/4)^{1/2} d/D^{1/2} \quad (9)$$

$f = F/RT = 39,61 \text{ V}^{-1}$ para $T = 293 \text{ K}$ y los otros términos tienen su significado común. El símbolo $I_d^{\prime\prime}(\infty)$ se utiliza aquí para diferenciarlo del valor calculado a partir de los experimentos potencioestáticos (ecuación (5)).

El empleo de la ecuación (8) está condicionado al conocimiento previo de d y D en forma independiente o bien del cociente $d/D^{1/2}$. Dado que estos parámetros, generalmente, son desconocidos, especialmente cuando se trabaja con nuevos sistemas como cuplas redox en mezclas de solventes, los mismos deben ser determinados en forma independiente para poder utilizar esta ecuación. Un procedimiento alternativo, para salvar este inconveniente es determinar $d/D^{1/2}$ a partir de los datos de transitorio $I-t$ usando la ecuación (6).

En la tabla 3 se muestran los valores $d/D^{1/2}$ obtenidos a partir del transitorio, los valores de p calculados y las I_L experimentales para diferentes velocidades de barrido y radios de UMEs y los valores de $I_d^{\prime\prime}(\infty)$ calculados a partir de la ecuación (8).

Se puede observar que la corriente limitada por difusión promedio $I_d^{\prime\prime}(\infty)$ (columna 9, tabla 3), calculada a partir de la curva potenciodinámica y la ecuación (8) no difiere de la $I_d(\infty)$ (columna 3, tabla 3) dentro del error experimental, aunque aparentemente los valores de $I_d(\infty)$ tienden a ser, en general, un poco más altos que los valores de $I_d^{\prime\prime}(\infty)$.

En las columnas 10 y 11 de la tabla 3 se muestran los errores relativos porcentuales, definidos como: $(I_L - I_d(\infty)) \times 100 / I_d(\infty)$ y $(I_L - I_d^{\prime\prime}(\infty)) \times 100 / I_d^{\prime\prime}(\infty)$, respectivamente. Se puede observar que, para un dado radio de electrodo, el error relativo tiende, en general, a disminuir con la disminución de la velocidad de barrido. Una tendencia similar aparece cuando se disminuye el radio del UME a una dada velocidad de barrido. Sin embargo se ha encontrado que, cuando el error relativo es mayor que aproximadamente el 15% para una

velocidad de barrido de 5 mV/s, indica que la superficie del UME no ha sido correctamente activada o no se ha pretratado la superficie correctamente.

De todo el análisis realizado, se puede concluir que el verdadero estado estacionario no puede ser alcanzado experimentalmente en experimentos voltamétricos, aunque se puede realizar una buena aproximación cuando el UME es lo suficientemente pequeño. Para este trabajo, en particular, se puede considerar que los valores de corriente límite experimental se aproximan, dentro del error experimental, al verdadero valor en estado estacionario, cuando se utiliza el electrodo más pequeño ($r \leq 5 \mu\text{m}$) a una velocidad de barrido menor que 10 mV/s.

De esta manera, el método propuesto provee una manera sencilla de obtener los parámetros difusionales como así también las dimensiones de los UME a partir de la combinación de datos cronoamperométricos y potenciodinámicos. Este procedimiento resulta significativamente útil cuando las dimensiones de los UME son demasiado pequeñas para ser medidas por microscopía óptica, o, aún, cuando, como generalmente ocurre, el área real del electrodo es diferente del área geométrica.

Este método es el que se utilizó para calcular los parámetros difusionales y radios electroquímicos por medio del empleo de UME en sistemas desconocidos. Cabe notar que cuando se trabaja con mezclas de solventes (objetivo de este trabajo) la forma experimental de proceder a los fines de simplificar el manipuleo de celda, soluciones y electrodos y minimizar errores, es la siguiente: se prepara una solución patrón y de ésta se preparan las distintas soluciones con las fracciones molares deseadas. Los UME se colocan en la celda todos juntos en un solo acto y se evita, de esta manera, su manipulación durante la medida completa (varias mezclas). Así, la celda es vaciada, enjuagada y llenada con nueva solución por medio de una salida lateral. Esta metodología simplifica la tarea, en el sentido que el voltagrama con el macroelectrodo y todo el análisis indicado anteriormente sólo se realiza con la primera solución, a partir de la cual ya quedan calculados la concentración de TMPD y los radios de los distintos UME. Luego, se utilizan estos datos de concentración y radio del electrodo para

IV.2.4.³ Voltametría de estado cuasi-estacionario (V.C.E.C.E.)

Estudiar el efecto de solvente sobre la cinética heterogénea implica realizar algunas determinaciones en medios altamente resistivos los que, desde el punto de vista electroquímico, presentan serias dificultades. Ejemplos de estos medios son los sistemas: TMPD/electrolito soporte/THF y TMPD/electrolito soporte/n-BuOH, los que son importantes desde el punto de vista del efecto de solvente debido a que: en el primer caso, se trata de un solvente de permitividad dieléctrica estática pequeña y el segundo es interesante debido a las posibles interacciones específicas soluto-solvente que pueden aparecer (puente hidrógeno) y el probable efecto de la cadena carbonada sobre los mismos (comparación con MeOH, EtOH y 2-PrOH).

El inconveniente más serio que presentan los sistemas no acuosos es que, aún con la adición de electrolito soporte, en aquellos casos donde es posible, la resistencia de la solución puede ser bastante alta (ej.: 0,1M NaClO₄/THF $\rho \approx 2670 \Omega \text{ cm}$ [21]) y, como consecuencia, deben realizarse correcciones por caída óhmica (IR). Existen varios métodos, tanto instrumentales como no-instrumentales para reducir la magnitud de la caída óhmica. Dentro de los métodos instrumentales tenemos la compensación por retroalimentación positiva, que consiste en una compensación electrónica en el potencióstato proporcional a la corriente de la celda. Por otra parte la caída IR se puede reducir usando un capilar de Luggin, siendo éste un método no-instrumental.

Cabe señalar que, aún bajo óptimas condiciones, siempre existirá un residuo de resistencia no compensada, la cuál no causa problemas, generalmente, en medios acuosos, pero puede llegar a ser significativa en solventes no-acuosos donde, como se mencionó anteriormente, las resistencias no compensadas pueden ser mucho más grandes [21]. El efecto de una resistencia no compensada sobre una experiencia voltamétrica es el corrimiento de los potenciales de pico catódicos (E_{pc}) y anódicos (E_{pa}) de un voltagrama cíclico; esta separación de picos ($E_{pa} - E_{pc}$) se magnifica con el incremento de la velocidad de barrido, debido a que se incrementa la corriente. Cabe recordar, también, que un incremento similar en la separación de picos es el observado para el caso de cinéticas de transferencia electrónica lentas o cuasi-reversibles y dicho incremento en la

en la separación de picos con la velocidad de barrido es el utilizado para evaluar la magnitud de la constante de transferencia heterógena, tal como se discutió en el Capítulo II.9.3.4. Como consecuencia, es de fundamental importancia eliminar o minimizar, al menos, cualquier corrimiento de potenciales de pico que no se deba al efecto cinético.

En la figura 11 se muestran voltagramas cíclicos para la oxidación de TMPD en THF y NaClO_4 como electrolito soporte, obtenidos sobre discos de Pt convencionales ($\text{Area}=0,126 \text{ cm}^2$) y UME.

Es evidente el marcado efecto óhmico observado sobre los EDTC. La curva a), obtenida a concentración 0,1M NaClO_4 y sin compensar por R_Ω , muestra gran distorsión. Cuando se compensa electrónicamente por $R_\Omega = 1000\Omega$, el máximo de compensación posible (curva (b)), el efecto óhmico disminuye aunque el voltagrama continúa distorsionado. Sólo a una concentración de NaClO_4 de aproximadamente 0,8M y resistencia de compensación $R_\Omega = 286 \Omega$ es posible obtener curvas voltamétricas no distorsionadas como lo muestra la curva (c), considerando que la resistencia específica (ρ) disminuye con el incremento de la concentración de E.S [21]. Bajo estas condiciones es posible determinar los parámetros cinéticos, ya que la mayor parte de la caída óhmica ha sido compensada. Sin embargo es importante destacar que la concentración de electrolito soporte necesaria para obtener la curva c) fué 0,8M, lo que complica la determinación de parámetros cinéticos por medio de las técnicas conocidas debido a que en la mayoría de los solventes altamente resistivos es imposible disolver tanto soporte. Este es el caso del n-BuOH donde, de acuerdo a la bibliografía actual, no se ha podido obtener dato cinético alguno hasta el momento.

Para el sistema TMPD/0,8M NaClO_4 /THF (figura. 11, curva c) fué posible la obtención de datos cinéticos por medio de cronocoulometría sobre macroelectrodos, los que arrojan los siguientes resultados: $k_f^0 = 0,018 \text{ cm/s}$ y $(1-\alpha) = 0,35$ [19].

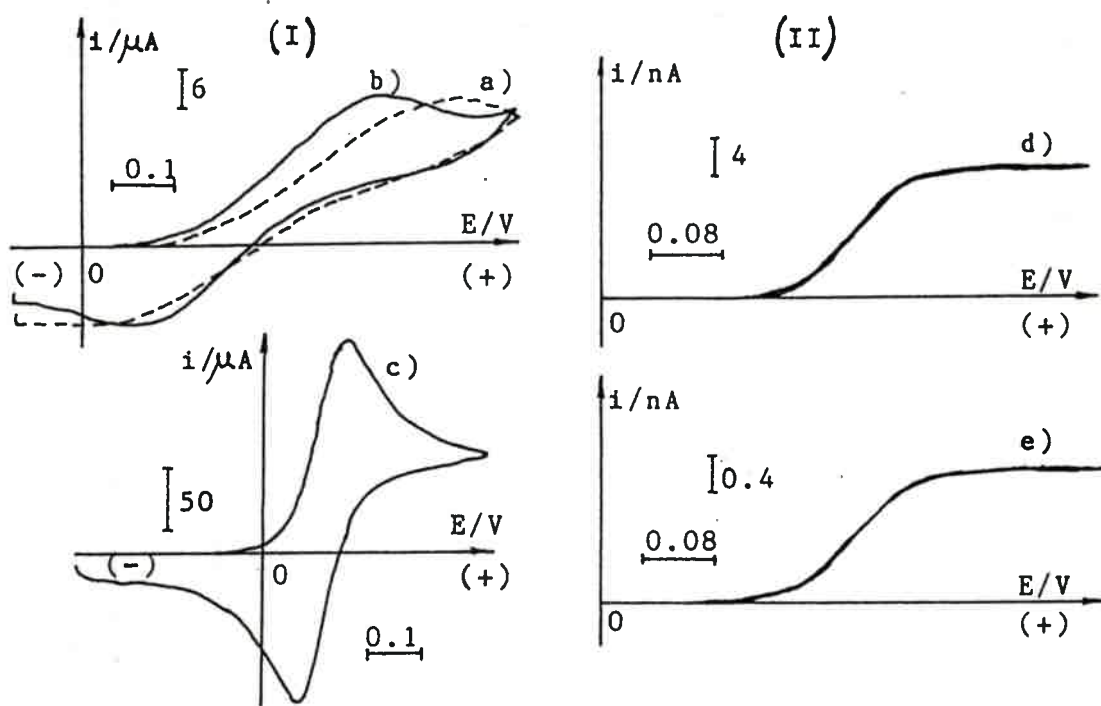


Figura 11: Voltagrama cíclico para la oxidación de TMPD en THF y NaClO_4 como E.S., obtenidos con EDTC (I) y UME (II). $[\text{NaClO}_4]$: a), b), d) y e) 0,1M; c) 0,8 M. $[\text{TMPD}]$: a), b), d) y e) 0,93 mM; c) 6,4 mM. Área del EDTC: 0,126 cm^2 . Radio de los UMEs: d) 26,5 μm ; e) 2,6 μm . velocidad de barrido: a), b) y c) 50 mV/s; d) y e) 5 mV/s. a) Sin compensación óhmica; b) compensada por 1000 Ω ; c) Compensada por 286 Ω .

Es importante destacar que el incremento de la caída óhmica en solventes resistivos no se resuelve utilizando UME como electrodos de trabajo, cuando se usa el método de Nicholson para la obtención de parámetros cinéticos, ya que a las velocidades de barrido de trabajo ($v > 100$ V/s) los UME se comportan como los EDTC y la I puede llegar a ser lo suficientemente grande como para que la caída óhmica interfiera.

Sin embargo, de acuerdo a lo discutido en el Capítulo II. 10.7.1, la voltametría cíclica de estado cuasi-estacionario permite determinar parámetros cinéticos mediante el empleo de UME bajo condiciones experimentales dificultosas, como la discutida anteriormente, poniéndose de manifiesto las ventajas de los UME respecto de los EDTC.

La figura 11 (II), muestra voltagramas cuasi-estacionarios obtenidos con diferentes UME de Pt para una concentración de NaClO_4 de 0,1M (curvas d) y e) respectivamente).

Un diagnóstico útil para verificar la reversibilidad del sistema es analizar si las curvas I-E (figura 11 (II)) satisfacen la expresión clásica [22,23] (Capítulo II.7.1):

$$E = E_f^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{(I_L - I)}{I} \quad (10)$$

El gráfico $\ln(I_L - I)/I$ vs. E para la curva II d) de la figura 11 (radio más grande) muestra una pendiente cercana al valor teórico esperado para un sistema reversible. Las curvas I-E obtenidas con UME de menor radio se corren a E más positivos respecto de la curva obtenida con el UME más grande (figura 11, curva II e)). En este último caso, el gráfico $\ln(I_L - I)/I$ vs. E muestra una pendiente más pequeña que la esperada teóricamente para un sistema reversible ideal. Este comportamiento es típico de aquellos procesos que se encuentran bajo control cinético o mixto. De este modo, cuando se ha detectado el efecto cinético por el corrimiento del voltagrama, los datos experimentales pueden ser tratados de acuerdo a las ecuaciones (114) ó (115) del Capítulo II.10.7.2, para extraer los parámetros cinéticos del sistema.

El término $(I_L - I_r)/I_r$ es calculado a partir de la ecuación de Nernst, usando el valor de $E_{1/2}^r$ determinado a partir del voltagrama cuasi-estacionario obtenido con el UME más grande ($r=26,5 \mu\text{m}$), al cual se considera reversible, y los correspondientes valores de I_L experimental para cada UME. La figura 12 muestra dos gráficos de $\ln[(I_L - I)/I - (I_L - I_r)/I_r]$ vs. $(E - E_f^0)$ y los parámetros cinéticos calculados son mostrados en la tabla 5.

<i>Ecuación^a</i>	<i>r/μm</i>	<i>k_f⁰/cm/s</i>	<i>(1-α)</i>
(114)	20,6	0,124	0,33
(114)	12,8	0,041	0,51
(114)	12,5	0,058	0,44
(114)	11,0	0,053	0,43
(114)	9,5	0,056	0,44
(114)	2,6	0,165	0,57
(115)	-	0,180	0,69

Tabla 5: *Parámetros cinéticos calculados para la oxidación de TMPD en THF y 0,1M NaClO₄.*

[TMPD]= 0,93 mM, D = 1,53x10⁻⁵ cm²/s. T=293 K. Valor promedio de $k_f^0 = (0,083 \pm 0,052)$ cm/s y $(1-\alpha) = (0,45 \pm 0,08)$, fueron calculados con los datos correspondientes a la ecuación (114). Los errores mostrados corresponden a un 95 % de nivel de confianza, de acuerdo al criterio t de Student [24].

^a Capítulo II, punto II.10.7.2

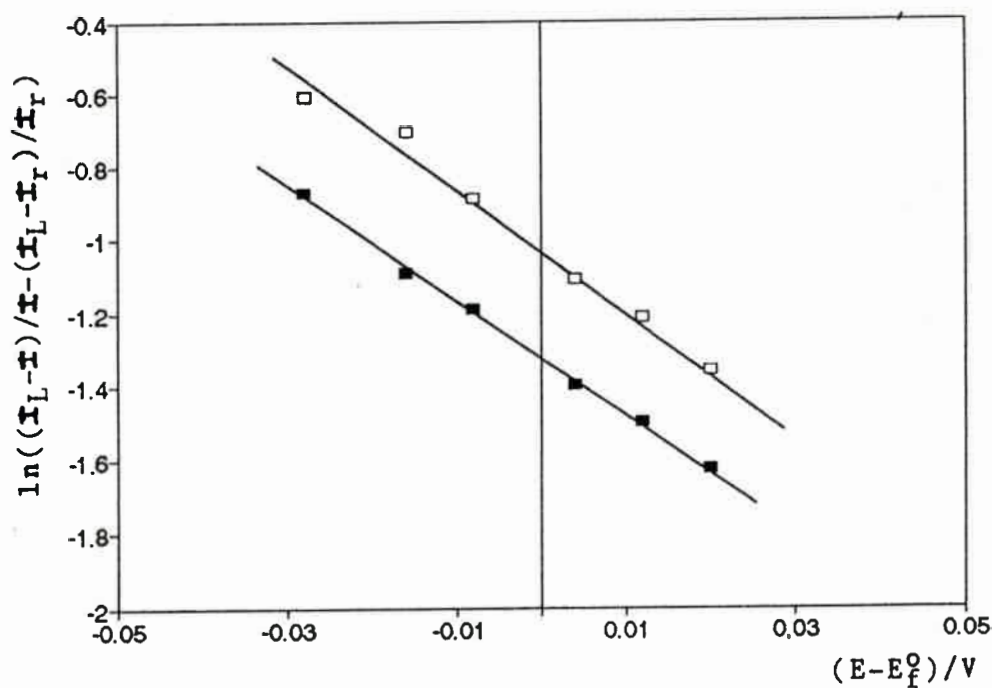


Figura 12: Gráficos de $\ln[(I_L - I)/I - (I_L - I_r)/I_r]$ vs. $(E - E_f^0)$ para la oxidación de TMPD en THF y 0,1M de NaClO_4 . (\square) $r = 12,5 \mu\text{m}$; (\blacksquare) $r = 2,6 \mu\text{m}$. $[\text{TMPD}] = 0,93 \text{ mM}$

A pesar de que los valores de k_f^0 y $(1-\alpha)$ muestran alguna dispersión, con una desviación estándar grande en k_f^0 , todos los valores tienen significancia estadística dentro de un 90% de nivel de confianza de acuerdo al test Q. Errores del orden del 50% han sido estimados para la determinación de parámetros cinéticos en otros sistemas en medios resistivos [25].

La figura 13 muestra gráficos de I_L/I vs. $1/r$ para un dado E (ecuación (115)).

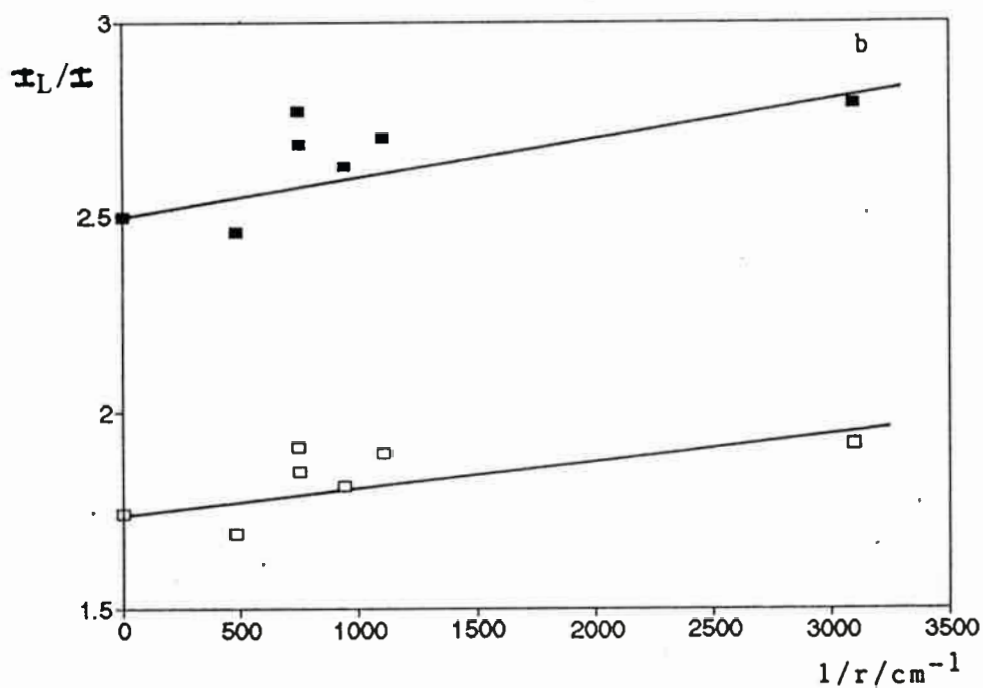


Figura 13: Gráficos de I_L/I vs. $1/r$ para dos potenciales. (\blacksquare) $E = 0,260 \text{ V}$, (\square) $E = 0,280 \text{ V}$ para el mismo sistema de la figura 12.

Los gráficos muestran un cierto grado de dispersión. Se realizó un análisis de regresión sin considerar los dos puntos que caen fuera del gráfico ($1/r \cong 750 \text{ cm}^{-1}$), por comparación con los métodos previos. A partir de los parámetros de correlación se obtuvo un valor de k_f^0 (ecuación

(115)) un poco más alto que el determinado a partir de la ecuación (114), ver tabla 5. El error estimado en k_f^0 es similar al obtenido para el primer método o ecuación (114).

Por otra parte, para verificar si algún efecto óhmico estaría influyendo en la respuesta voltamétrica se realizaron experiencias a concentraciones de E.S. mayores. La concentración de mayor de NaClO_4 utilizada fué de 0,3M y se obtuvieron variaciones similares en k_f^0 respecto a las obtenidas cuando se trabaja con 0,1 M de NaClO_4 . Estos resultados manifiestan que el efecto óhmico residual que pudiera existir no afecta la respuesta voltamétrica.

Es importante destacar que los resultados obtenidos a partir del uso de la ecuación (114) para la obtención de los parámetros cinéticos son más inciertos que los obtenidos correspondientemente con la ecuación (113), debido a que la línea recta está poco definida. Para obtener una mejor definición de la línea recta sería necesario trabajar con electrodos con un rango más amplio de radios. A pesar de la dispersión en los gráficos de I_L/\bar{I} vs. $1/r$ y las grandes desviaciones en k_f^0 es importante destacar que los voltagramas cuasi-estacionarios muestran buena reproducibilidad cuando se obtienen bajo condiciones idénticas.

Para comparación, los parámetros cinéticos han sido calculados, también, a través del método propuesto por Mirkin y Bard [26]. Este método está basado en la determinación de dos parámetros fácilmente accesibles desde un punto de vista experimental, ($\Delta E_{1/4} = E_{1/4} - E_{1/2}$) y ($\Delta E_{3/4} = E_{1/2} - E_{3/4}$), donde $E_{1/2}$ es el potencial de media onda experimental y $E_{1/4}$ y $E_{3/4}$, los potenciales voltamétricos de 1/4 y 3/4 de onda, respectivamente. Todos los valores experimentales de $\Delta E_{1/4}$ y $\Delta E_{3/4}$ para el UME más grande, corresponden a celdas vacías en la tabla 2 de la referencia [26]. Sin embargo, para el UME más pequeño ($r=2,6 \mu\text{m}$), se calcularon $\Delta E_{1/4} = 30,5 \text{ mV}$ y $\Delta E_{3/4} = 31,5 \text{ mV}$. Para estos valores y por intersección de la columna y fila en la tabla 2 de la referencia [26], se encuentra un valor de $\lambda=3,49$ (siendo $\lambda = k_f^0 r/D_R$) y $\alpha = 0,77$. A partir de estos parámetros se obtuvo un valor de $k_f^0 = 0,20 \text{ cm/s}$ y $(1-\alpha) = 0,23$. Si se comparan

estos valores con los calculados a partir de las ecuaciones (113) y (114) (tabla 5) se observa un acuerdo razonable, considerando las serias dificultades experimentales para obtener datos cinéticos en estos medios.

Es importante destacar que los valores de k_f^0 obtenidos usando UME son más grandes que los obtenidos con EDTC para la misma cupla redox usando técnicas transitorias convencionales, por ejemplo cronocoulometría o voltametría cíclica. Este comportamiento ya ha sido observado por otros autores para otros sistemas [25, 27]. Este hecho puede ser explicado considerando que para UME se tienen constantes de celda más pequeñas y, por ende, se disminuyen marcadamente los posibles efectos óhmicos. Estas características permitirían calcular constantes de velocidad más cercanas a las verdaderas que aquellas obtenidas con EDTC, especialmente en medios altamente resistivos. De esta manera, una explicación para los diferentes valores de constantes cinéticas encontrados ha sido atribuida a la caída óhmica no totalmente compensada cuando el electrodo de trabajo es un EDTC [28]. No obstante, no se ha podido llegar todavía a una conclusión definitiva en la actualidad.

Otro sistema estudiado con esta técnica es la oxidación de TMPD en n-BuOH. Este sistema tiene consideraciones especiales dado que la mayoría de los electrolitos soporte comunmente usados son muy poco solubles en n-BuOH, a diferencia de THF. Por lo tanto, en este medio no se pueden utilizar concentraciones altas de E.S. De esta manera, la determinación de k_f^0 y $(1-\alpha)$ utilizando EDTC no puede llevarse a cabo dado que los voltagramas cíclicos son afectados de un gran efecto óhmico. Las mediciones no son posibles aún cuando se intenta compensar la resistencia óhmica de la solución. Sin embargo, voltagramas cuasi-estacionarios sobre UME se pueden obtener con facilidad para este sistema en 0,1 M de Bu_4ClO_4 y son mostrados en la figura 14. Este hecho demuestra que el uso de UME disminuye notablemente el efecto óhmico.

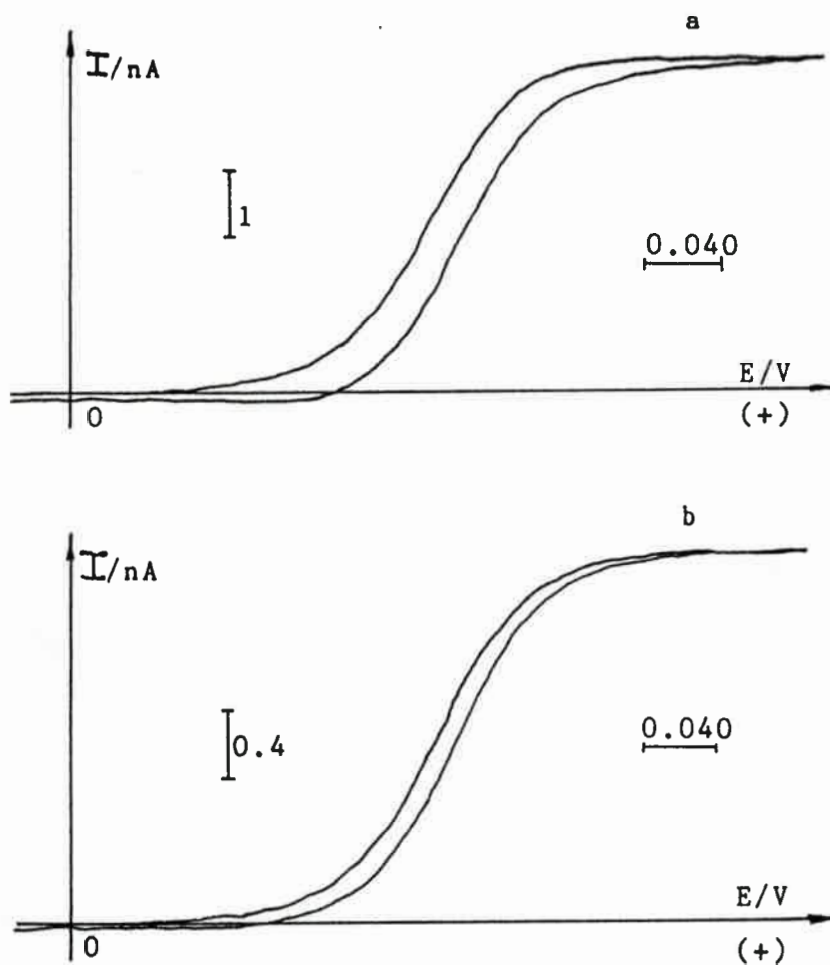


Figura 14: Voltagramas cíclicos para la oxidación de TMPD en *n*-BuOH y 0,1 M Bu_4ClO_4 . $[\text{TMPD}] = 0,724 \text{ mM}$. $v = 5 \text{ mV/s}$. $r = a) 26,5 \text{ }\mu\text{m}$, $b) 1,9 \text{ }\mu\text{m}$.

Como puede observarse en estas figuras, los voltagramas para este sistema muestran una mayor histéresis que el observado para THF (figura 11 (II)). Estos voltagramas pueden ser analizados, también, con las ecuaciones (114) y (115) (Capítulo II, punto II.10.7.2) para obtener los parámetros cinéticos tentativos de este sistema. Los resultados se muestran en la tabla 6

<i>Ecuación^a</i>	<i>r/μm</i>	<i>k_f⁰/cm/s</i>	<i>(1-α)</i>
(114)	12,0	0,030	0,78
(114)	11,4	0,032	0,85
(114)	9,3	0,074	1,24
(114)	8,3	0,034	1
(114)	1,9	0,087	0,99
(115)	-	0,079	0,73

Tabla 6: *Parámetros cinéticos obtenidos para la oxidación de TMPD en n-BuOH y 0,1 M Bu₄ClO₄. [TMPD]=0,724 mM. D=6,2x10⁻⁶ cm²/s. T=293 K. Valor promedio de k_f⁰ = (0,051 ± 0,033), calculado a partir de los k_f⁰ obtenidos a partir de la ecuación (113). Los errores corresponden a un 95% de nivel de confianza.*

^a *Capítulo II, punto II.10.7.2.*

Los valores de k_f⁰ son más bajos que los determinados para TMPD en THF/ NaClO₄, pero muestran una dispersión similar a la previamente discutida para éste último sistema. Sin embargo los valores de (1-α) para este sistema son muy altos considerando que la cupla TMPD/TMPD⁺ es una cupla simple.

Estos resultados y el pronunciado fenómeno de histéresis que presentan los voltagramas cuasi-estacionarios probablemente representen un sistema más complicado. Este comportamiento puede ser tentativamente explicado considerando la existencia de una reacción química acoplada a

la transferencia electrónica [29]. Esta etapa química puede ser interpretada como la precipitación del $\text{TMPD}^+ \text{ClO}_4^-$, producto de la oxidación, sobre la superficie del electrodo. De hecho, voltagramas cíclicos de TMPD en n-BuOH y 0,1M de Bu_4ClO_4 a menores temperaturas (por ejemplo 273 K) ponen en evidencia que la onda inversa (reducción) muestra características de un pico más que de la forma sigmoide clásica de un sistema reversible. Sin embargo, este comportamiento no se hace evidente a temperaturas más altas, aunque los voltagramas, como se mencionó anteriormente, muestran gran histéresis. Por otra parte, gráficos de $\ln[(I_L - I)/I]$ vs. E para el electrodo más grande arrojan un valor de pendiente cercano al correspondiente para un sistema reversible, mostrando que la influencia de la precipitación de la sal puede que no afecte significativamente la onda de oxidación del voltagrama, de donde se extrae la información para obtener los parámetros cinéticos. Esta es la razón por la que se ha calculado tentativamente los parámetros cinéticos para este sistema. No obstante, los valores altos de los coeficientes de transferencia anódicos indican que hay que tener cuidado en dar una conclusión definitiva. Los valores de k_f^0 tentativos que se han obtenido están en buen acuerdo con lo esperado considerando el efecto de solvente sobre la cinética heterogénea de esta cupla redox [19].

Se puede concluir que el uso de la voltametría de estado cuasi-estacionario permite obtener parámetros cinéticos de cuplas redox simples minimizando dificultades que surgen de corrientes de carga y polarización óhmica, y permitiendo realizar determinaciones cinéticas en medios con menor concentración de electrolito soporte que la requerida para el empleo de EDTC. Además, es importante destacar la posibilidad concreta de obtener parámetros cinéticos en medios altamente resistivos.

IV.3 Referencias

- 1- a) M. A. Zón, H. Fernández, L. Sereno, J. J. Silber, *Electrochim. Acta*, 32(1987)71.
b) M. A. Zón, H. Fernández, L. Sereno, J. J. Silber, *Electrochim. Acta*, 32(1987)1733.
- 2- H. Fernández, M. A. Zón, *J. Electroanal. Chem.*, 283(1990)251.
- 3- D. A. Petrii, I. G. Khomchenko, *J. Electroanal. Chem.*, 106(1980)277.
- 4- M. A. Zón, M. B. Moressi, L. E. Sereno, H. Fernández, *Bol. Soc. Chil. Quim.*, 39(1994)139.
- 5- A. M. Bond, M. Fleschman, J. Robinson, *J. Electroanal. Chem.* 168(1984)299.
- 6- R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, 37(1965)1351.
- 7- J. Heinze, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 85(1981)1096.
- 8- M. A. Zón, Tesis en Química, (1985) y citas indicadas allí.
- 9- R. N. Adams, "Electrochemistry at Solid Electrodes", Ed.: Dekker, New York, (1969), pag.128.
- 10- G. Denuault, M. V. Mirkin, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, 308(1991)27.
- 11- M. Kakihara, H. Ikenchi, G. P. Sato, K. Tokuda, *J. Electroanal. Chem.*, 117(1981)201.
- 12- T. Hepel, J. Osteryoung, *J. Phys. Chem.*, 86(1982)1406.

- 13- A. S. Baranski, W. R. Fawcett, C. M. Gilbert, *Anal. Chem.*, 57(1985)166.
- 14- J. E. Baur, R. M. Wightman, *J. Electroanal. Chem.*, 302(1991)73.
- 15- C. Amatore, M. Assali, P. Calas, A. Jutand, C. Lefrou, Y. Rollin, *J. Electroanal. Chem.* 288(1990)37.
- 16- M. B. Moressi, H. Fernández, *J. Electroanal. Chem.*, 369(1994)153.
- 17- D. Shoup, A. Szabo, *J. Electroanal. Chem.*, 140(1982)237.
- 18- C. G. Zoski, A. M. Bond, E. T. Allison, K. B. Oldham, *Anal. Chem.*, 62(1990)37.
- 19- H. Fernández, M. A. Zón, *J. Electroanal. Chem.*, 332(1992)237.
- 20- J. G. Galus, J. Osteryoung, *J. Phys. Chem.*, 92(1988)1103.
- 21- Kadish, D. Malinski, *Anal. Chem.*, 56(1984)17.
- 22- M. I. Montenegro, M. A. Queirós, J. L. Daschbach, "Microelectrodes: Theory and Applications", NATO ASI Series, Klumer Academic Publisher, Dordrech (1990), Vol. 197.
- 23- R. M. Wightman, D. O. Wipf, "Voltammetry at Ultramicroelectrodes, in *Electroanalytical Chemistry*", A. J. Bard, Ed.: Marcel Dekker, New York, (1989), Vol. 15.
- 24- a) H. A. Laintinen, W. E. Harns, "Chemical Analysis", McGraw-Hill, 2nd Ed., New York, (1960).

- b) F. Cernuschi, F. I. Grecco, "Teoría de errores de Mediciones", Eudeba, Bs. As. (1974).
- 25- Y. Zhang, C. D. Baer, C. Camaioni-Neto, P. O'Brien, D. A. Sweigart, *Inorg. Chem.*, 30(1991)1682.
- 26- M. V. Mirkin, A. J. Bard, *Anal. Chem.*, 64(1992)2293.
- 27- A. P. Abbott, C. L. Miaw, J. F. Rusling, *J. Electroanal. Chem.*, 327(1992)31.
- 28- A. M. Bond, T. L. E. Henderson, D. R. Mann, T. F. Mann, W. Thorman, C. G. Zoski, *Anal. Chem.*, 60(1988)1878.
- 29- A. M. Bond, T. F. Mann, *Electrochim. Acta*, 32(1987)863.

CAPITULO V.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN. Análisis del efecto de solvente.

V.1 Estudios espectrofotométricos.

Las figuras 1, 2 y 3 muestran los estudios de efecto de solvente realizados sobre las bandas de absorción de TMPD y TMPD⁺ mencionadas en el Capítulo III, punto III.5.1.1, tanto en las mezclas ACN/TOL, ACN/DMSO, ACN/DMF, ACN/MeOH, ACN/EtOH, ACN/Pr-2-OH y ACN/n-BuOH como en solventes puros. Los gráficos de las figuras 1 y 3 muestran la variación de la frecuencia del máximo de absorción con la composición de la mezcla. Este estudio permite, en principio, determinar la existencia o no de solvatación preferencial como también verificar las interacciones soluto-solvente [1], de acuerdo a lo discutido en el Capítulo II. La figura 2 corresponde a correlaciones obtenidas de datos extraídos de solventes puros.

V.1.1 Solvatación de la TMPD

La observación general de la figura 1 indica que la TMPD presenta solvatación preferencial en la mayoría de las mezclas estudiadas.

Para realizar un análisis más detallado podemos separar a las mezclas estudiadas en dos grupos:

Grupo I: formado por ACN/DMSO, ACN/DMF y ACN/TOL. Estas mezclas se caracterizan porque los solventes involucrados no poseen capacidad para donar hidrógeno, de acuerdo al parámetro empírico de polaridad de solvente α (ver Apéndice 3). Este hecho sumado a las características estructurales del soluto (TMPD) se traducen en una baja probabilidad de la presencia de interacciones específicas del tipo puente hidrógeno.

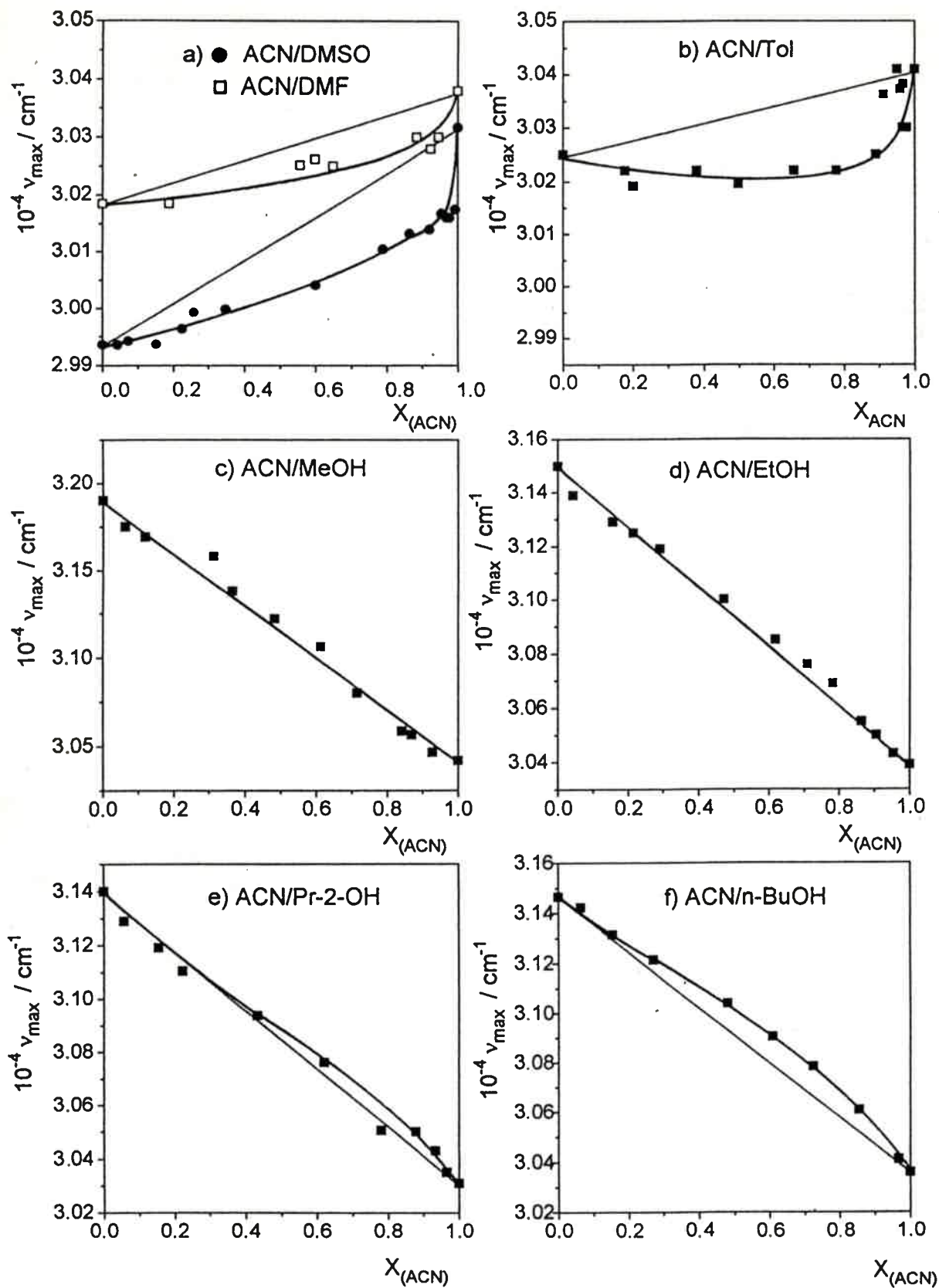


Figura 1: Gráficos de v_{max} de adsorción de TMPD vs. X_{ACN} para las distintas mezclas de solventes estudiadas.

Grupo II: formado por ACN/MeOH, ACN/EtOH, ACN/2-PrOH y ACN/n-BuOH, las cuales, a diferencia del grupo I contienen como co-solventes a sustancias fuertemente dadoras de hidrógeno las que pueden implicar, en principio, la presencia de interacciones específicas.

En primer lugar, se observa un corrimiento hipsocrómico a medida que aumenta X_{ACN} (donde X_{ACN} es la fracción molar de ACN en la mezcla) para las mezclas que forman el grupo I y, por el contrario, un corrimiento batocrómico en las mezclas del grupo II. Cuando la TMPD absorbe energía y pasa a un estado excitado, de acuerdo a las características estructurales, este último es un estado más polar que el primero pero con menos propiedades para aceptar hidrógeno debido a la deslocalización de los electrones del átomo de nitrógeno. De esta manera, la mayor o menor estabilización de este último con respecto al fundamental, en un medio determinado, se traduce en los corrimientos observados.

Así, podemos concluir que en las mezclas pertenecientes al grupo I el estado excitado se estabiliza más que el estado fundamental a medida que disminuye X_{ACN} . Este hecho puede explicarse considerando que las interacciones más importantes son del tipo dipolo-dipolo (no-específicas) las que se van fortaleciendo a medida que aumenta la polaridad del medio de acuerdo a las propiedades dieléctricas y a los valores de π^* de los solventes (ver Apéndice 3), enriqueciendo las mezclas con el co-solvente más polar. Cabe indicar que los efectos mencionados anteriormente son mayores cuando el co-solvente es DMSO que cuando es DMF, lo que está de acuerdo con el orden de polaridad de los mismos. Es importante destacar que, de acuerdo a la simetría de la molécula de TMPD, las interacciones mencionadas anteriormente serían el resultado de dipolos locales en la misma, los que pueden dar resultados similares a solutos con un momento dipolar neto determinado [2].

Por otro lado, el corrimiento observado para las mezclas del grupo II indica una mayor estabilización del estado fundamental respecto del excitado a medida que disminuye X_{ACN} . Esta mayor estabilización pone de manifiesto la presencia de interacciones específicas entre la TMPD y

el co-solvente ya que de prevalecer interacciones dipolo-dipolo se esperaría un corrimiento contrario.

En cuanto al fenómeno de solvatación en las mezclas del grupo I, TMPD se presenta como solvatada preferencialmente por el co-solvente más polar (DMSO y DMF) (Fig. 1 a y b), lo que está de acuerdo con lo mencionado anteriormente respecto a las interacciones soluto-solvente del tipo dipolo-dipolo.

Si bien las variaciones de ν en mezclas de ACN/TOL son cualitativamente similares a las de ACN/DMSO y ACN/DMF, lo que indicaría una solvatación preferencial por parte de TOL, fenómeno no explicable según las argumentaciones usadas para DMSO y DMF, resulta difícil hablar de una tendencia determinada, ya que es muy pequeña la variación de la propiedad, ν , correspondiente a los valores extremos (sólo del 0,7%).

Respecto a las mezclas del grupo II, podemos decir, que existe una dependencia prácticamente lineal en los gráficos de ν vs X_{ACN} , para ACN/MeOH y ACN/EtOH, en tanto que para las mezclas restantes aparentemente existiría una débil solvatación preferencial por parte de los alcoholes.

Para explicar los comportamientos observados en estas mezclas se deben tener en cuenta no solo las interacciones específicas y no-específicas entre TMPD y el solvente, sino también la autoasociación de ambos solventes [3-6]. De acuerdo a los datos espectroscópicos, la débil o casi nula solvatación preferencial que indicarían los gráficos de la figura 1, puede ser explicada considerando que existe una compensación de efectos. Por un lado, es conocido que MeOH y EtOH poseen una alta capacidad para autoasociarse, por la presencia de interacciones específicas intermoleculares lo que da lugar a que sean líquidos altamente asociados [7]. Por otra parte, de acuerdo a distintas propiedades físicas del ACN puro, por ejemplo, su elevado punto de ebullición (82 °C) y algunas propiedades espectroscópicas, como la variación de la frecuencia de estiramiento del enlace CN en el espectro IR, la cual aumenta en fase gaseosa en 13 cm⁻¹ respecto de su valor en fase líquida, son evidencias de que ACN, también, es un líquido asociado [3,8]. La explicación normalmente aceptada es que esta asociación es debida a interacciones del tipo

dipolo-dipolo [3]. Nath y col. [7] han calculado, a partir de entalpías de exceso y datos de equilibrio de fases la constante de autoasociación K_{AA} para ACN, siendo 184 a 323 K. Este dato puede ser comparado con el calculado para alcoholes, para los cuales es sabido que en el estado líquido se encuentran asociados, siendo para MeOH 261 y para EtOH 134.

Por otra parte, se han estudiado mezclas de ACN con agua [9] y alcoholes [3,4], donde se ha encontrado que la autoasociación es importante e influye marcadamente en la solvatación de las especies. Estudios termodinámicos muestran que, por ejemplo, cuando ACN se mezcla con MeOH las interacciones ACN-MeOH son más débiles que MeOH-MeOH [4], lo que lleva a interpretar que el fenómeno de romper la estructura ordenada de este último no se ve favorecida en presencia de ACN.

Además, el ACN es un solvente más polar que los alcoholes, mientras que su capacidad para donar un protón en un enlace hidrógeno con el soluto es despreciable respecto a la de los alcoholes. De este modo, y de acuerdo a los datos espectroscópicos obtenidos, podemos decir que la solvatación al azar encontrada en la mezcla de ACN con MeOH puede ser explicada considerando que ambos efectos, interacciones dipolares y específicas, se compensarían. Si bien para la mezcla ACN/EtOH no se dispone de datos bibliográficos equivalentes a los mencionados para ACN/MeOH [4], dada la similitud de las características de MeOH y EtOH se puede suponer un efecto similar.

En el caso de las mezclas con Pr-2-OH y n-BuOH se observa una débil solvatación por parte de éstos en X_{ACN} de intermedias a grandes ($X_{ACN} \geq 0,4$). De datos bibliográficos, se sabe que la autoasociación de Pr-2-OH y n-BuOH es menor que la encontrada para MeOH y EtOH [7]. El fenómeno de solvatación preferencial observado se puede explicar, entonces, considerando que las interacciones específicas son más importantes en estas mezclas asociado al hecho de que, por un lado, ACN también se presenta, de igual manera que los alcoholes más livianos, como un líquido asociado y, por el otro, a la menor autoasociación de Pr-2-OH y n-BuOH (ver Apéndice 3, valores de α).

Estos resultados estarían en buen acuerdo con los recientemente publicados sobre la solvatación de Quinolina (Q) en mezclas de ciclohexano/alcoholes (MeOH, EtOH, Pr-1-OH, Pr-2-OH y n-BuOH) [10]. Si bien se observa en todas las mezclas solvatación preferencial por parte de los alcoholes, debida a las interacciones específicas entre Q/alcohol, se pone de manifiesto sobre dicha solvatación la influencia de la autoasociación de los alcoholes, la cual compite con la interacción con el soluto. Es importante notar que, en estos sistemas, la solvatación preferencial por el alcohol prevalece a pesar de la autoasociación debido a que el soluto posee mayor capacidad para formar puente hidrógeno y el co-solvente es inerte, no compitiendo por la solvatación del soluto.

V.1.2 Análisis en Solventes Puros

Paralelamente a los estudios anteriores se realizó un análisis de la solvatación de la TMPD en solventes puros. La ecuación (1) muestra la correlación obtenida con los tres parámetros solvatocrómicos de Taft π^* , α y β [11]:

$$\nu = 30,8 (0,1) \times 10^3 - 0,96(0,17) \times 10^3 \pi^* + 1,29(0,13) \times 10^3 \alpha \quad (1)$$

En la correlación se consideraron 15 solventes. El coeficiente de correlación es de $cc=0,9751$. Los niveles de confianza (de acuerdo al test de Student) son de 100%, 99,99%, y 100% para ν_0 , π^* , y α , respectivamente. El término β no contribuye significativamente a la correlación. Los valores entre paréntesis, en la ecuación (1) corresponden a los errores estándar. Esta correlación se muestra en la figura 2.

Del análisis de los coeficientes se deduce que las propiedades dieléctricas (incluidas en el parámetro π^*) y la capacidad del solvente de donar un protón en un enlace hidrógeno con el soluto (incluidas en el parámetro α) ejercen las principales influencias sobre la propiedad medida.

En cuanto a los signos de los coeficientes vemos que el valor negativo correspondiente a π^* confirma que a medida que el solvente es más polar se estabiliza más el estado excitado, respecto del fundamental, generando una disminución en ν y provocando, por ende, un corrimiento batocrómico. Por el contrario, el signo del coeficiente del parámetro α es positivo. Esto confirma que, a medida que aumenta el valor de α , se estabiliza más el estado fundamental que el excitado debido a la mayor capacidad del primero para formar puente hidrógeno; esto se traduce en un corrimiento hipsocrómico.

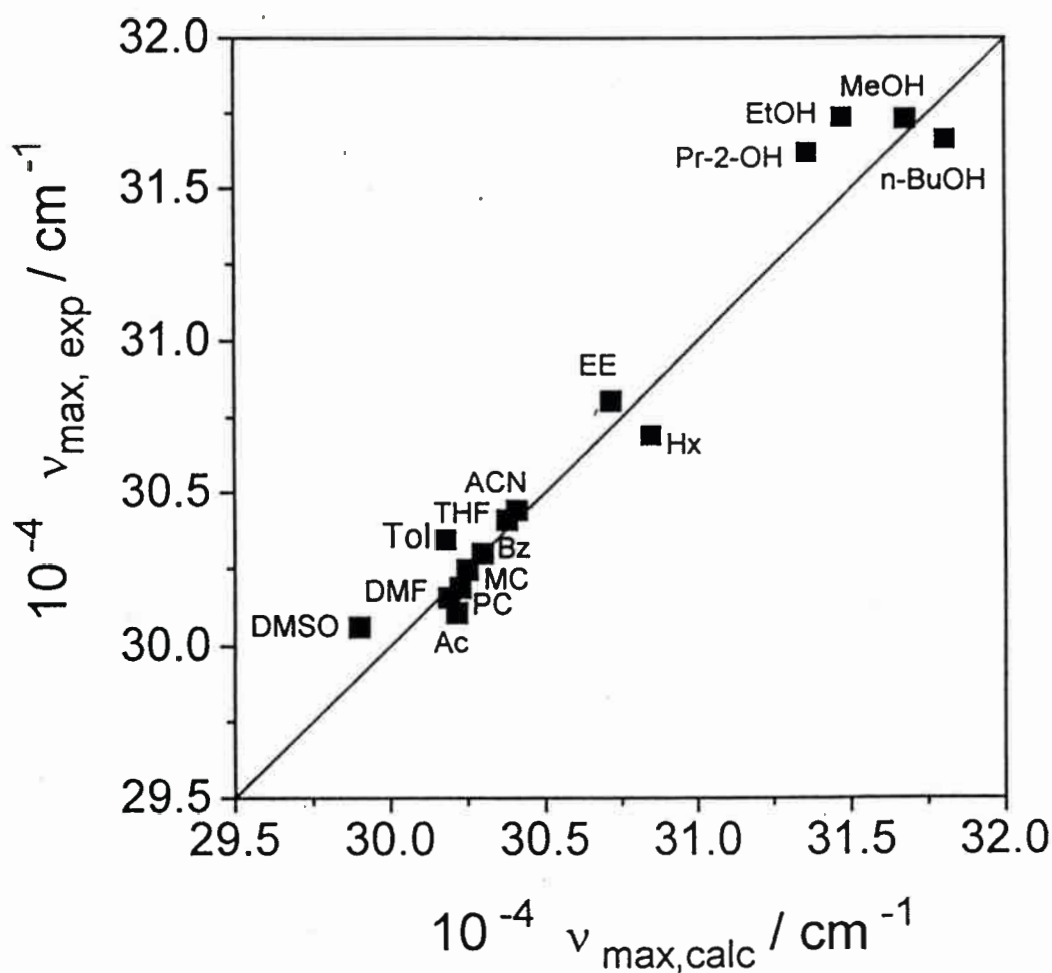


Figura 2: Gráfico de ν_{\max} de absorción de TMPD experimental vs ν_{\max} de absorción de TMPD calculada de acuerdo a la ecuación (1), para solventes puros.

V.1.3 Solvatación del catión radical (TMPD^{•+})

El análisis de la solvatación del catión radical es más complicado que el correspondiente para TMPD neutra dado que, en los sistemas aquí estudiados, surge la posibilidad de otras interacciones distintas a las mencionadas hasta el momento, como son las del tipo electrón dador-aceptor o la posible formación de complejos de transferencia de carga. Cabe destacar que TMPD neutra no forma especies como las mencionadas con los solventes utilizados en este estudio [12]. No obstante, a pesar de tales complicaciones, es de fundamental importancia analizar el comportamiento, al menos en parte, del TMPD^{•+} en las mezclas mencionadas recordando que esta especie es el producto de la reacción electroquímica bajo estudio. Algunas variaciones de v_{\max} vs X_{ACN} se muestran en la figura 3. Realizando una observación general nuevamente vemos un comportamiento distinto en las mezclas ACN/TOL, ACN/DMSO y ACN/DMF respecto de ACN/alcoholes.

En las tres primeras mezclas vemos que TMPD^{•+} está solvatada preferencialmente por el co-solvente (TOL, DMSO y DMF) en todos los casos. Para el caso de ACN/DMSO y ACN/DMF esta preferencia del soluto por el solvente más polar, como lo son DMSO y DMF respecto de ACN, es la esperada, teniendo en cuenta que el soluto es una especie iónica. Así mismo, estos resultados concuerdan con la secuencia en los números dadores (N_D) de los solventes mencionados (Apéndice 3) e indicarían que las posibles interacciones soluto-solvente más importantes serían del tipo dador-aceptor y dipolo-dipolo. Por su parte, la mezcla ACN/TOL mostraría un comportamiento irregular ya que, de acuerdo a todo lo mencionado anteriormente, el corrimiento hipsocrómico que presenta a medida que aumenta X_{ACN} es el esperado pero no la solvatación preferencial que presenta. Sin embargo, este último hecho podría tener una explicación, en principio, considerando nuevamente que el ACN es un líquido asociado debido a la alta polaridad de sus moléculas de manera que las interacciones TMPD^{•+}-ACN no lleguen a ser en este medio preponderantes como para vencer las correspondientes interacciones ACN-ACN.

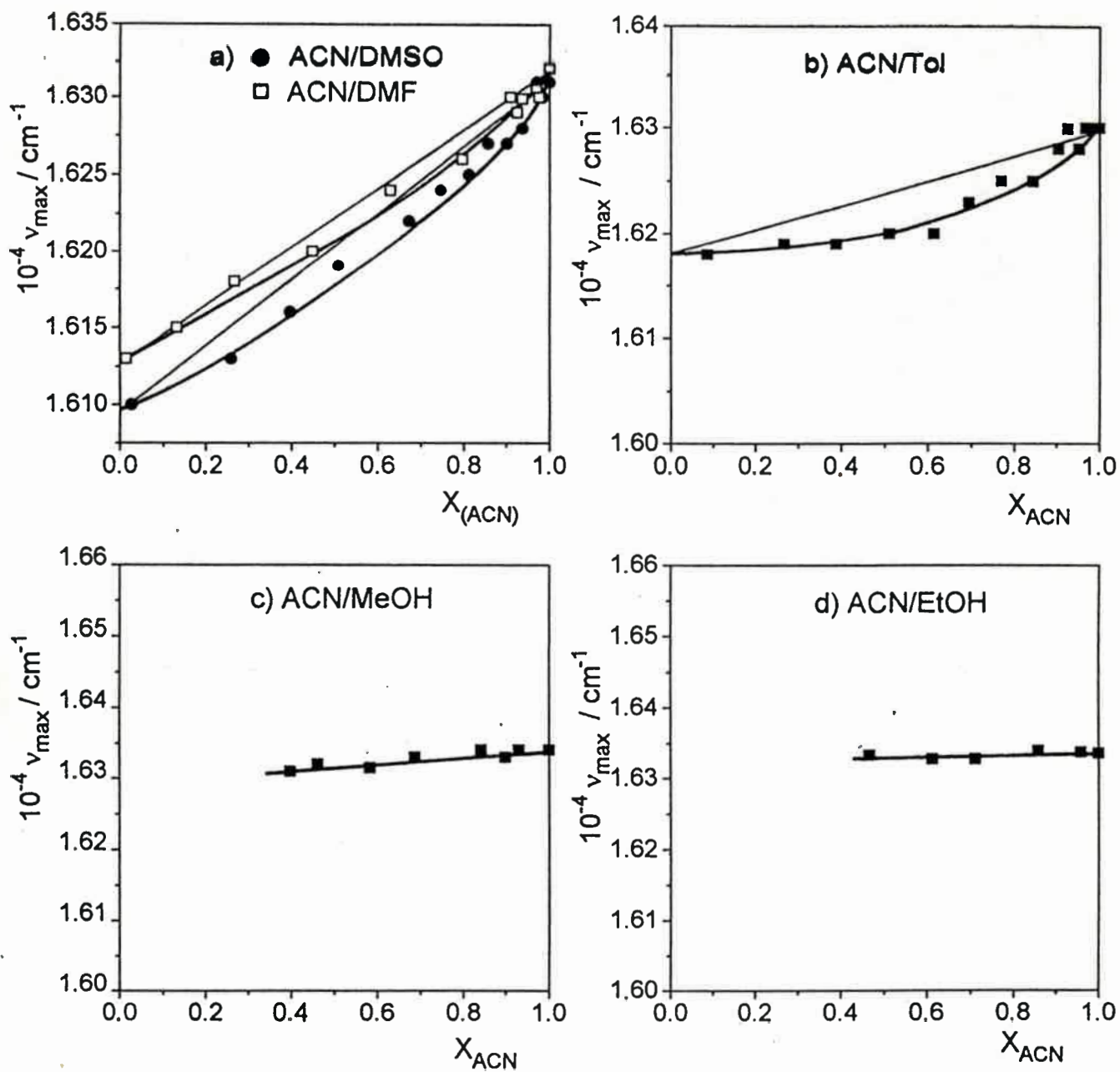


Figura 3 : Gráficos de ν_{\max} de absorción de $\text{TMPD}^{+\cdot}$ vs. X_{ACN} , para las distintas mezclas de solventes estudiadas.

Por último, en el caso de las mezclas conteniendo alcoholes, los resultados muestran que solo es posible llegar hasta determinadas X_{ACN} , ya que cuando la mezcla se enriquece aún más en alcohol el catión radical sufre alguna reacción que provoca su desaparición del medio. Por ello, el estudio completo del catión radical en estas mezclas se ve impedido.

V.2 Análisis termodinámico. Efecto de solvente sobre los $E_{1/2}$

Las interacciones de moléculas de solventes con especies capaces de sufrir algún proceso redox cambia la capacidad de éstas últimas para donar o aceptar electrones. Las propiedades electroquímicas de un dado sistema, tales como: potenciales estándar, potenciales de media onda y potenciales de pico en voltametría cíclica, en consecuencia, dependerán de la naturaleza del solvente. En este sentido es que hablamos de efectos de solvente sobre las propiedades termodinámicas del sistema redox [12]. Es también importante hacer notar, en este punto, que la cinética de reacciones de electrodo puede también ser influenciada por el solvente. Es así que los $E_{1/2}$, los cuales son determinados de medidas potenciodinámicas, pueden incluir efectos de solvente derivados tanto de la termodinámica como de la cinética de electrodo del sistema redox bajo estudio. No obstante, es posible separar los efectos de solvente sobre las propiedades termodinámicas de aquellos sobre la cinética de electrodo. Para ello, es necesario que el sistema se comporte reversiblemente en la escala de tiempo utilizada en el experimento [13].

Recientemente, a partir de medidas de $E_{1/2}$ en mezclas ACN/DMSO para cuplas de iones rutenio con distintos ligantes se ha inferido el fenómeno de solvatación preferencial, mostrando las potencialidades de ésta técnica como criterio de diagnóstico para este fenómeno [14].

Los $E_{1/2}$ están referidos a la cupla Fc/Fc^+ , la cual se considera que es insensible a los cambios de solvente [15]. El uso de la misma lleva a evitar errores que pueden ser ocasionados por variaciones del potencial de unión líquida entre el electrodo de referencia y la solución.

En primer término se analizaron los $E_{1/2}$ con las diferentes propiedades de los solventes puros para obtener información sobre las interacciones soluto-solvente más importantes que

afectan esta propiedad, obteniéndose los siguientes resultados: en primer lugar no se ha encontrado una correlación simple entre los $E_{1/2}$ y el número dador (N_D) de un dado solvente, en contraste con los resultados obtenidos para otras cuplas redox [16-18]. Este comportamiento puede ser explicado suponiendo que la carga positiva del monocatión radical de la TMPD está deslocalizada por resonancia, minimizando de esta manera las posibles interacciones acido-base de Lewis con las moléculas de solvente. Tampoco se encontró buena correlación con la recíproca de la constante dieléctrica ($1/\epsilon_s$), como se esperaría sobre las bases de la relación termodinámica y la ecuación de Born [17, 19 a)]. Por otra parte, se aplicó el método de comparación solvatocrómica [11] sobre los datos experimentales encontrándose la siguiente correlación, la cual se muestra en la figura 4a):

$$E_{1/2} = -0,222(0,026) - 0,073(0,027)\pi^* \quad (2)$$

con un coeficiente de correlación de $cc=0,9544$ y niveles de confianza de 99,67% y 92,6%, para los coeficientes de $E_{1/2}^0$ y π^* , respectivamente. Los valores entre paréntesis en la ecuación (2) corresponden a los errores estándar.

De estos resultados se puede deducir que los términos α y β no contribuyen significativamente a la correlación y que las propiedades de polaridad/polarizabilidad son las que ejercen mayor influencia sobre la variable en estudio.

Del análisis del signo y valor del coeficiente de π^* (ecuación (2)) vemos que los solventes con valores de π^* mayores solvatarían en mayor medida a $TMPD^{\cdot+}$ haciendo más fácil la transferencia del electrón (signo negativo del coeficiente de π^* en la ecuación (2)).

Es importante indicar que en la correlación previa se incluyeron sólo siete solventes. Se realizó una segunda correlación usando doce solventes, para conseguir una significancia estadística más alta. La correlación encontrada se muestra en la figura 4 B) 1

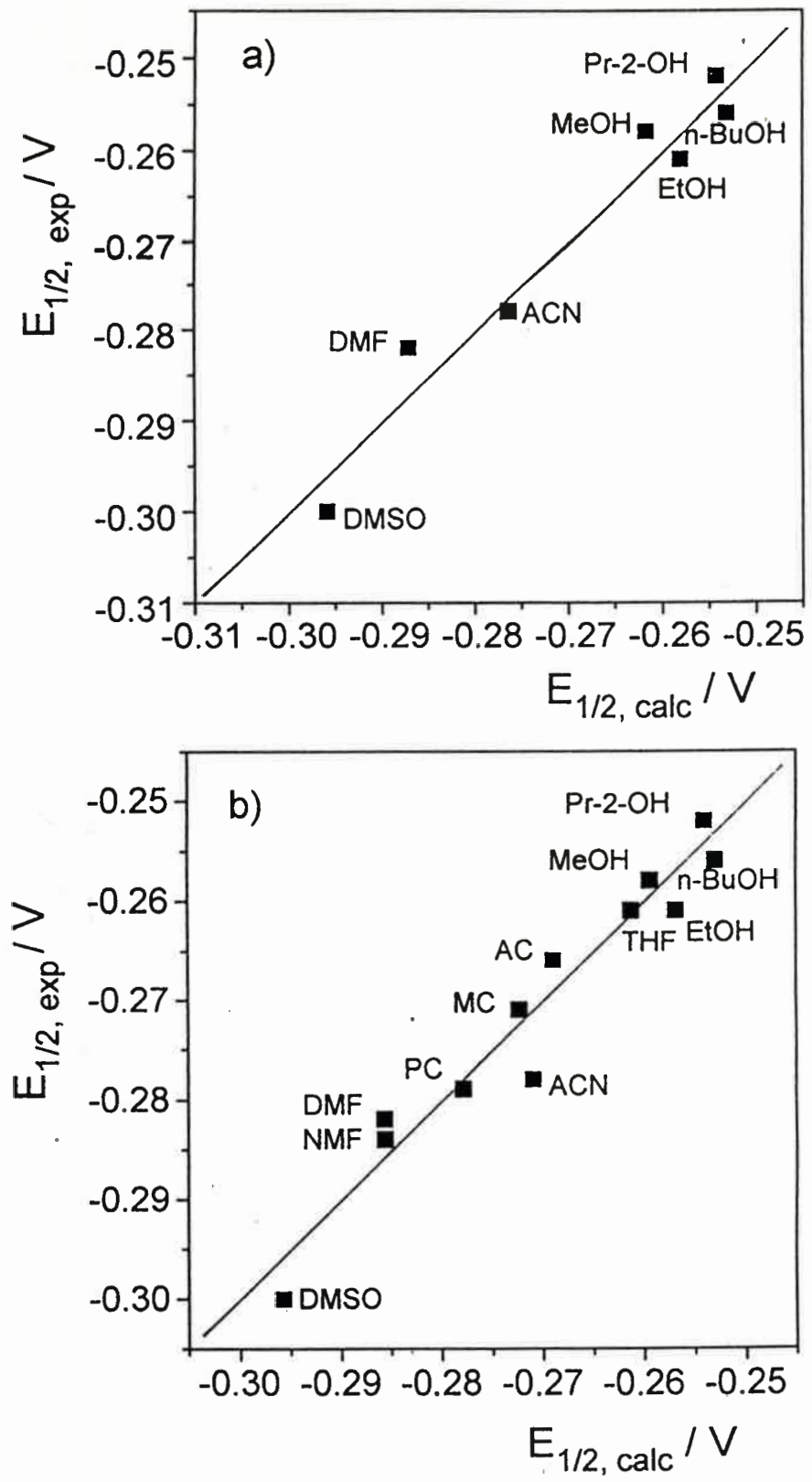


Figura 4: Gráficos de $E_{1/2}$ experimental vs. $E_{1/2}$ calculados para solventes puros. A) $E_{1/2}$ calculados a partir de la ecuación (2); B) $E_{1/2}$ calculados a partir de la ecuación (3).

Para ello se unieron los valores de $E_{1/2}$ obtenidos a partir de medidas de voltametría cíclica sobre EDTC [12] (MC, AC, PC, NMF y THF) con aquellos obtenidos sobre UME de Pt (ACN, DMSO, DMF, MeOH, EtOH, 2-PrOH y n-BuOH). y corresponde a la siguiente ecuación:

$$E_{1/2} = -0,210(0,008) - 0,075(0,009)\pi^* - 0,014(0,006)\beta \quad (3)$$

con un coeficiente de correlación de $cc=0,9247$ y con niveles de confianza de 100%, 99,92% y 76,74 para los coeficientes de E^0 , π^* y β respectivamente. Este resultado es similar al obtenido en la ecuación (2), donde se pone de manifiesto que el coeficiente del parámetro π^* es uno de los más importantes sobre la propiedad medida. No obstante, el parámetro β no debe ser considerado despreciable, lo cual estaría en acuerdo con los resultados encontrados en la referencia [12]. De este modo, solventes con valores de π^* y β considerables solvatarían a TMPD^+ en mayor extensión haciendo más fácil la transferencia electrónica (signo negativo de π^* y β en la ecuación (3)).

En la figura 5 se muestran las variaciones de los $E_{1/2}$ con la composición de la mezcla. Los mismos se obtuvieron a partir de curvas voltamétricas a bajas velocidades de barrido ($v=5\text{mV/s}$) utilizando un UME de Pt de $25\ \mu\text{m}$ de radio como electrodo de trabajo, con un error máximo de 2%. Bajo estas condiciones el sistema se comporta reversiblemente.

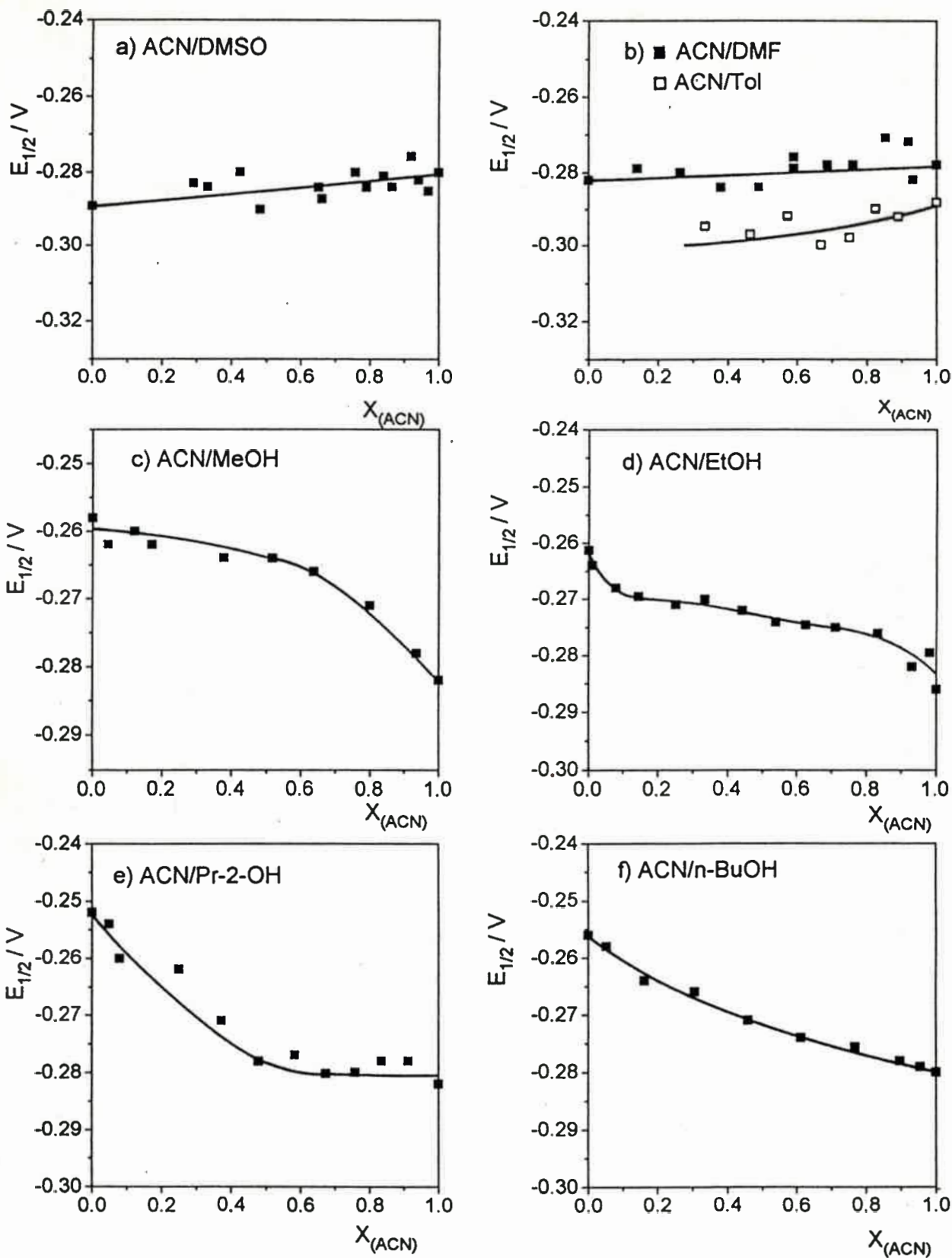


Figura 5: Gráficos de $E_{1/2}$ vs. X_{ACN} para las distintas mezclas de solventes estudiadas.

Los gráficos de $E_{1/2}$ vs. X_{ACN} para las mezclas ACN/DMSO, ACN/DMF y ACN/Tol son prácticamente lineales y muestran un suave incremento en los $E_{1/2}$ con el incremento de ACN en la mezcla. Este comportamiento está de acuerdo con el resultado obtenido en la ecuación (3) considerando que DMSO y DMF tienen valores de π^* más grandes que ACN. Además, las variaciones en la mezcla ACN/DMF es más pequeña que la correspondiente para ACN/DMSO en acuerdo con los valores relativos de π^* para estos solventes (ver Apéndice 3). En cuanto a la mezcla ACN/Tol, es difícil hablar de una tendencia definitiva ya que no se cuenta con la curva completa. A valores de $X_{ACN} < 0,3$, el aumento de la resistividad de las mezclas ACN/Tol ha hecho imposible, hasta la actualidad, la determinación de parámetros termodinámicos y cinéticos.

Por otra parte, en las mezclas que contienen alcoholes como co-solventes, se observa un corrimiento de los $E_{1/2}$ a potenciales más negativos a medida que incrementa el contenido de ACN en la mezcla. Para explicar estos resultados se deben considerar dos puntos de vista. Por un lado, es evidente que ACN es más polar que los alcoholes (comparar ϵ_s y π^* en Apéndice 3), estabilizando en mayor medida a $TMPD^+$ en mezclas ricas en ACN. Por otra parte, los valores más grandes de α de los alcoholes comparados con el valor de ACN, conducen a la interpretación de que $TMPD$ estaría estabilizada por puente hidrógeno en una mayor extensión que $TMPD^+$, haciendo más dificultosa la transferencia electrónica a medida que disminuye la X_{ACN} . Es importante destacar que este último tipo de interacción sería menos importante que la primera considerando la naturaleza de este sistema de acuerdo a lo inferido a partir de las ecuaciones (2) y/o (3).

V.3 Análisis de los Coeficientes de Difusión. Cálculo del radio solvodinámico.

La figura 6 muestra las variaciones del coeficiente de difusión (D) de $TMPD$ con la composición del medio en las distintas mezclas estudiadas .

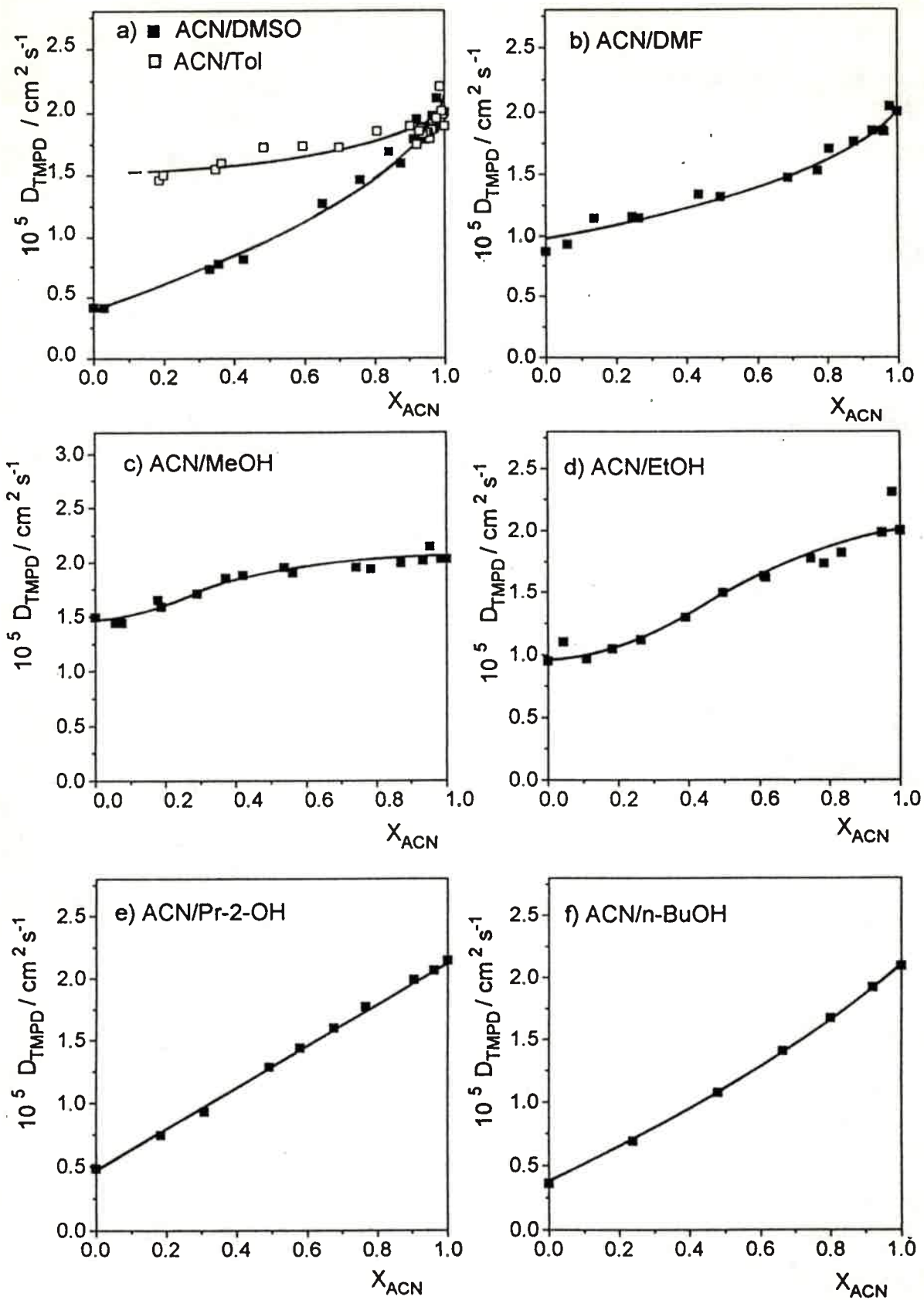


Figura 6: Gráficos de coeficiente de difusión de TMPD (D) vs. X_{ACN} para las distintas mezclas de solventes estudiadas.

Los mismos fueron obtenidos de acuerdo al método recientemente propuesto [20], discutido en el Capítulo IV, punto IV.2.4.2, excepto para el caso de la mezcla ACN/n-BuOH. En esta última mezcla, cuando el contenido de alcohol es superior al 90%, las soluciones se ven afectadas de un gran efecto óhmico cuando se intenta trabajar con electrodos de tamaño convencional (éstos son necesarios como complemento para determinar el D por el método citado, de acuerdo a lo discutido anteriormente). En estos casos, el efecto óhmico se manifiesta aún cuando la resistencia de la solución sea electrónicamente compensada. Así, para esta mezcla, los D fueron calculados directamente de las corrientes límites obtenidas de los voltogramas a bajas velocidades de barrido (Capítulo II, punto II.10.3.2).

La Fig. 6 muestra que existe un incremento continuo en el coeficiente de difusión a medida que la concentración de ACN se incrementa en la mezcla. Este resultado está de acuerdo con la tendencia mostrada por los valores de viscosidad de los solventes puros (Apéndice 3), de manera tal que no es factible en primera instancia utilizar esta propiedad (D) como sensora del efecto de solvente porque las variaciones encontradas pueden deberse a variaciones en la viscosidad (η) del medio. Una propiedad que puede reflejar más fielmente el fenómeno de solvatación es el radio solvodinámico de la especie que difunde [6b,19], para cuyo cálculo son necesarios los valores de D y η . De hecho, la dependencia entre el radio solvodinámico y la movilidad iónica se han utilizado para obtener información sobre números de solvatación en diferentes iones inorgánicos [6]. Por consiguiente, para esclarecer la situación antes planteada, se procedió a la determinación de las viscosidades de las mezclas estudiadas, cuyos valores se muestran en el Apéndice 4 y sus variaciones con X_{ACN} en la figura 7. Para la determinación de η , como dato intermedio, se necesita las densidades de las respectivas mezclas. Las mismas también fueron medidas y sus variaciones se muestran en la figura 8 y Apéndice 4.

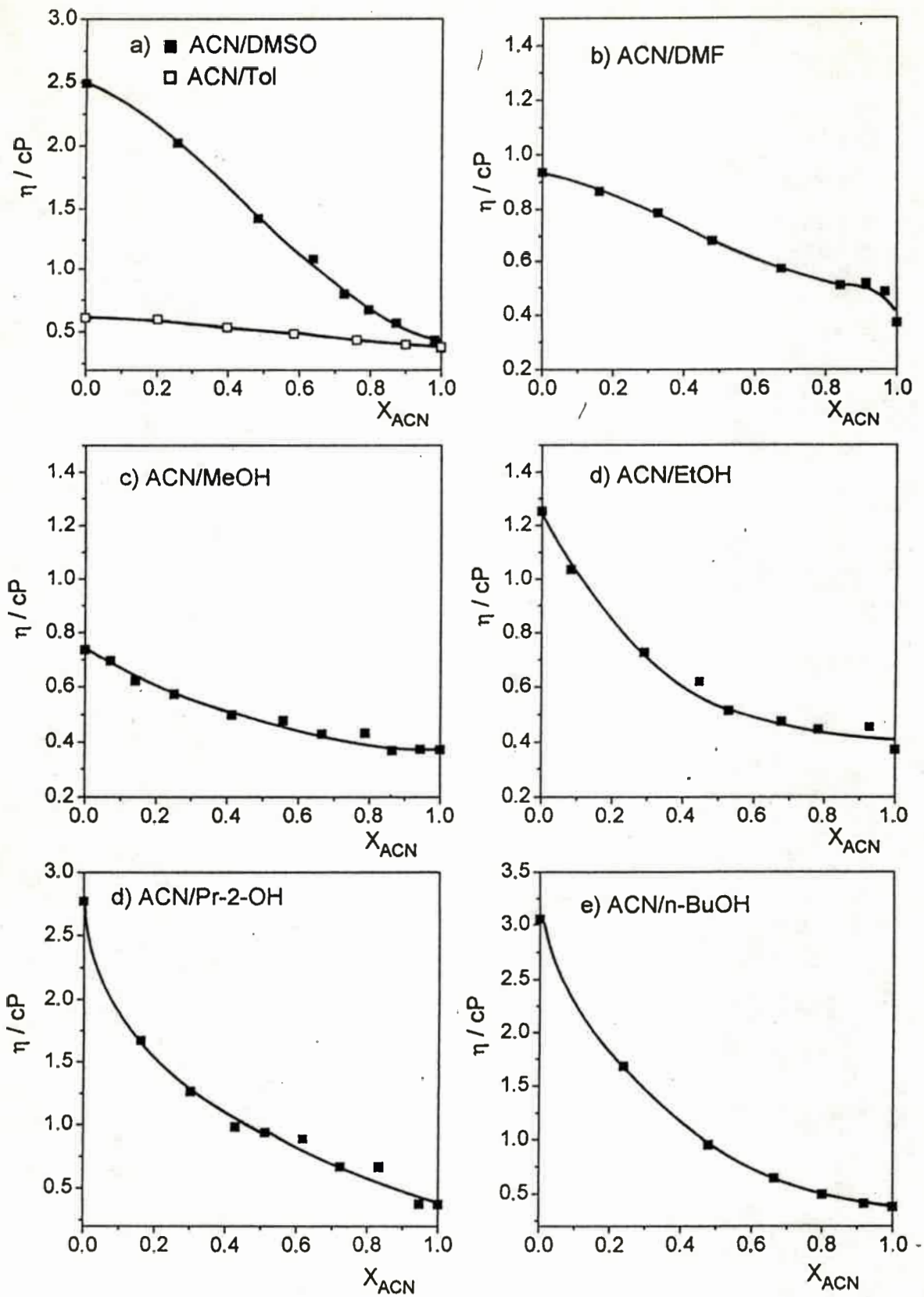


Figura 7: Gráficos de viscosidad (η) vs. X_{ACN} para las distintas mezclas de solventes estudiadas.

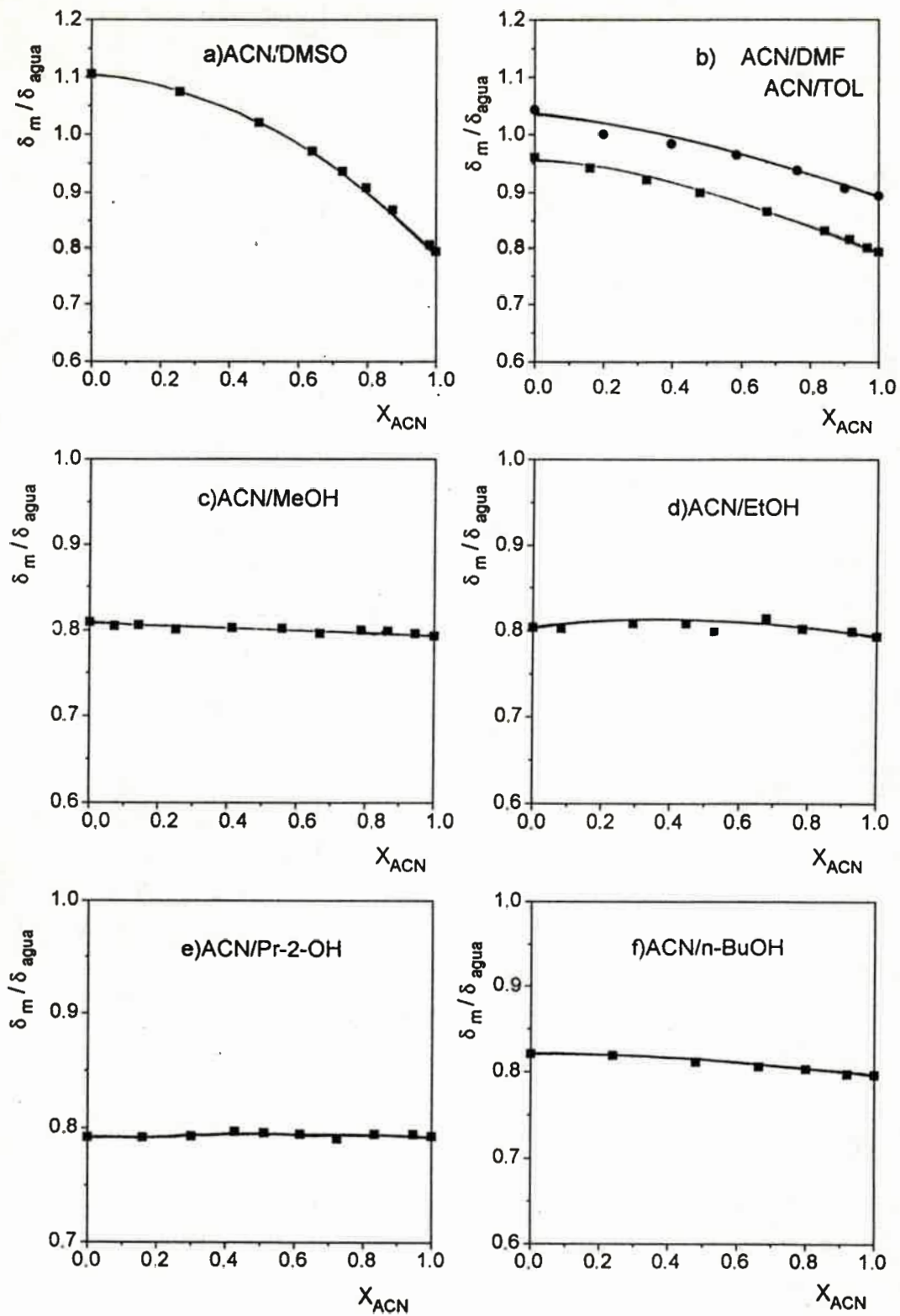


Figura 8: Gráficos de densidad relativa de la mezcla respecto del agua (δ_m / δ_{H_2O}) vs. X_{ACN} para las distintas mezclas de solventes estudiadas.

El radio solvodinámico se define como el radio cristalográfico de la partícula que difunde más el espesor de una capa compacta formada por un cierto número de moléculas del solvente (capa de solvatación primaria). Esta capa se mueve conjuntamente con la partícula. Partiendo de este concepto, es que se plantea como hipótesis que este parámetro pueda revelar, o ser sensor, de los posibles fenómenos de solvatación preferencial de la especie.

Con los valores de D y η , el radio solvodinámico de la especie que difunde se calculó según la ecuación de Einstein-Stokes [19 a]:

$$r = \frac{kT}{w\pi D \eta} \quad (4)$$

donde k es la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta. En esta ecuación, se utiliza $w=6$ cuando la partícula que difunde se aproxima a una esfera y $w=4$ cuando se aproxima a un cilindro. El uso de $w=4$ ha llevado generalmente a resultados más razonables [12, 19 b]. Por otra parte, del cálculo del r_{TMPD} usando una ecuación que surge de la modificación de la ecuación (4), recientemente propuesta [21], se obtienen valores que no difieren significativamente de aquellos obtenidos con la ecuación (4). con $W=4$.

Los radios solvodinámicos de TMPD en las distintas mezclas, calculados según la ecuación (4) se muestran en la figura 9 como una función de X_{ACN} . Una variación lineal de estos gráficos indicarían que TMPD no presenta solvatación preferencial en la mezcla estudiada. Por el contrario, cualquier desviación de la linealidad conduce a suponer que TMPD está solvatada preferencialmente por uno de los componentes de la mezcla. De este modo, como puede observarse en la figura 9, las desviaciones negativas encontradas permiten inferir que TMPD está solvatada preferencialmente por DMSO y DMF en las mezclas respectivas (Figs. 9 a y b).

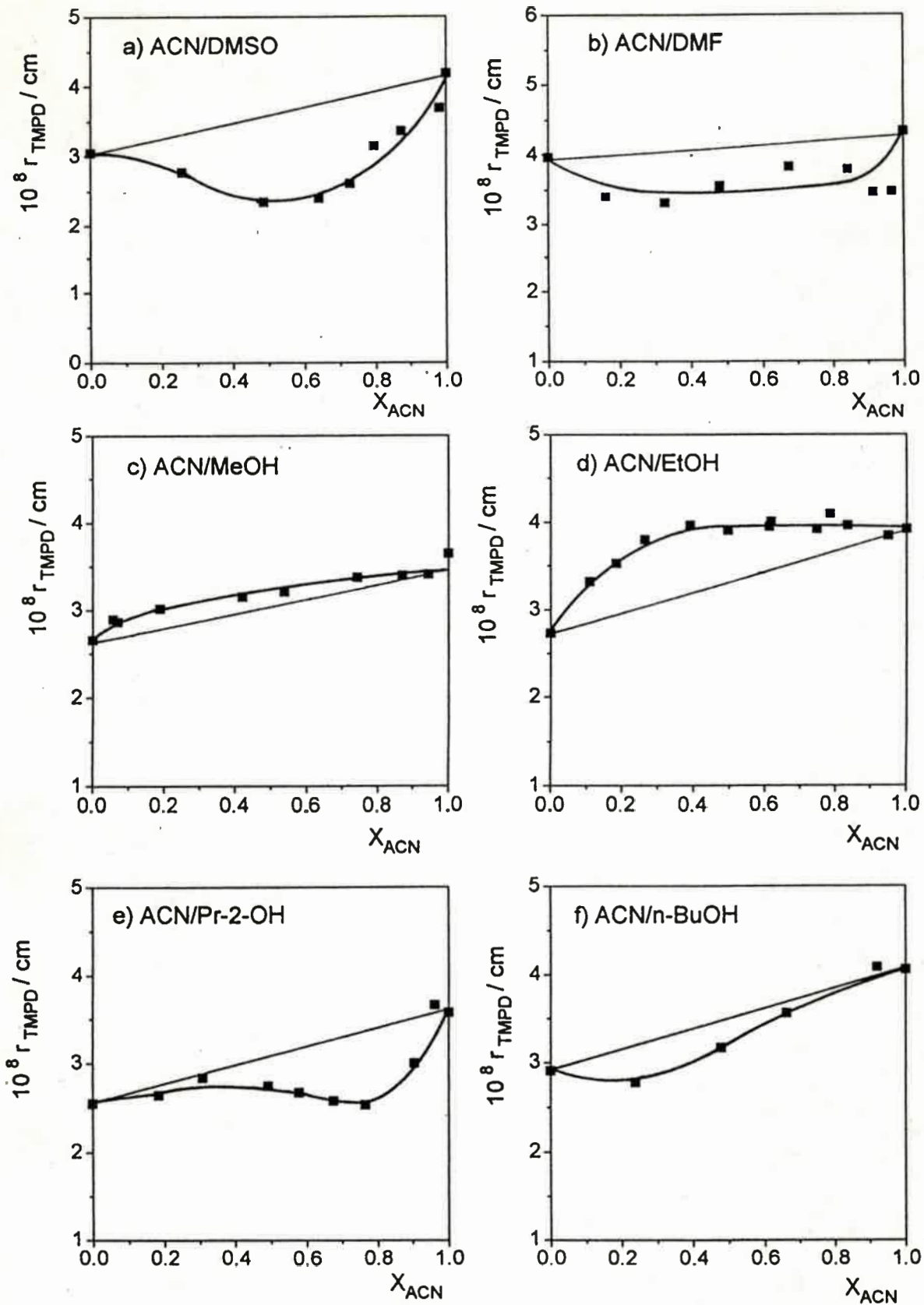


Figura 9: Gráficos de radio solvodinámico de TMPD (r_{TMPD}) vs. X_{ACN} para las distintas mezclas de solventes estudiadas.

Por otra parte, la solvatación es aparentemente mayor en la mezcla ACN/DMSO respecto de ACN/DMF. Este comportamiento está en acuerdo con el obtenido a partir de las medidas espectroscópicas mostradas anteriormente.

Con respecto a la mezcla ACN/Tol no es posible arriar a una conclusión definitiva sobre la variación de r con la composición de la mezcla ya que los valores de D para TMPD no pueden ser determinados para el rango completo de X_{ACN} .

En general para las mezclas ACN/alcohol se puede observar que todas muestran solvatación preferencial de una manera más o menos marcada, a diferencia de lo encontrado a partir de datos espectroscópicos, donde prácticamente en la mayoría de estas mezclas no se detecta solvatación preferencial.

Analizando entonces las variaciones en los radios podemos concluir que para el caso de ACN/MeOH se observa una débil solvatación preferencial por ACN. Cabe indicar que en un amplio rango de X_{ACN} ($0,2 \leq X_{ACN} \leq 1$) el r_{TMPD} se mantiene en valores parecidos al correspondiente a ACN puro, para tender al valor de MeOH puro solo a X_{ACN} pequeñas ($X_{ACN} \leq 0,1-0,2$). Las variaciones observadas ponen de manifiesto el hecho que MeOH sería un solvente más estructurado que el ACN.

Para ACN/EtOH se observa solvatación preferencial por ACN en todo el rango de X_{ACN} (Fig. 9 d). Particularmente, r_{TMPD} se mantiene constante e igual al correspondiente a ACN puro en el rango $0,4 \leq X_{ACN} \leq 1$ para luego tender paulatinamente al valor correspondiente al alcohol puro.

En el caso de las mezclas ACN/Pr-2-OH y ACN/n-BuOH, el radio solvodinámico de TMPD muestra una sensibilidad razonable para la detección de la solvatación preferencial. A diferencia de las mezclas ACN/alcohol anteriores, la tendencia a la solvatación preferencial observada es opuesta, ya que en amplios rangos de X_{ACN} es ahora el alcohol el solvente que preferencialmente solvata al sustrato (Figs. 9 e y f). Este comportamiento puede originarse en el hecho que Pr-2-OH y n-BuOH se encuentran menos autoasociados que ACN [7] y, por ende están más dispuestos a solvatar preferencialmente a TMPD a través de alguna interacción específicas

(solventes de α grandes) o no específica (π^* mediano). Analizando el gráfico de τ_{TMPD} vs X_{ACN} correspondiente a ACN/Pr-2-OH, es posible observar prácticamente constancia en τ_{TMPD} entre $0 \leq X_{ACN} \leq 0,8$ para luego tender al valor correspondiente a ACN puro. Por otra parte, para la mezcla con n-BuOH se observa una variación cualitativamente similar a la de Pr-2-OH, aunque la solvatación preferencial por n-BuOH es más marcada en un rango más estrecho, $0 \leq X_{ACN} \leq 0,6$. Es posible que este fenómeno esté influenciado por el hecho que n-BuOH es un líquido más asociado que Pr-2-OH ($K_{AA, n-BuOH} = 75$; $K_{AA, Pr-2-OH} = 50$) [7]. No obstante, cabe agregar que estos resultados están sujetos posiblemente a algún error debido a que, dada las características resistivas de estas soluciones (ACN/n-BuOH) la obtención de los D se realiza a partir de las corrientes límites experimentales de los voltogramas las cuales no son valores completamente estacionarios [22].

Una comparación cualitativa entre los resultados espectroscópicos y solvodinámicos indicaría, en términos generales, concordancia para las mezclas ACN/DMSO, ACN/DMF, ACN/Pr-2-OH y ACN/n-BuOH, en tanto que para las mezclas de ACN con MeOH y EtOH los resultados serían no coincidentes. No obstante, un análisis de las variaciones relativas porcentuales de los valores extremos de las respectivas propiedades en las correspondientes mezclas de solventes puede ayudar a entender estas discrepancias aparentes. Así, se puede calcular que para los datos espectroscópicos la variación en ν es, como se expresó anteriormente, del orden de 1-4% teniendo en cuenta todas las mezclas. En particular, para ACN/MeOH $\Delta\nu \cong 4\%$ y para ACN/EtOH $\Delta\nu \cong 3,5\%$. En tanto, los datos solvodinámicos muestran variaciones relativas porcentuales mucho más amplias, comprendidas entre 20-60%. En particular, para ACN/MeOH $\Delta\tau = 36\%$ y ACN/EtOH $\Delta\tau = 30\%$. El análisis de estas variaciones lleva a pensar que las medidas solvodinámicas aparecen como más sensibles, al menos para este sistema, que las espectroscópicas. Así, y a los fines de arribar a alguna conclusión en cuanto a las discrepancias planteadas para las mezclas de ACN con MeOH y EtOH, se cree razonable tomar como más aceptables los resultados indicados por los datos solvodinámicos.

V.4 Efecto de solvente sobre la Cinética heterogénea (k_f^0)

V.4.1 a) Análisis cualitativo

En la figura 10 se muestran las variaciones de k_f^0 vs. X_{ACN} obtenidas para las mezclas estudiadas. Los valores de k_f^0 medidos se consideran verdaderos, es decir no influenciados por la caída de potencial en la capa difusa, de acuerdo con lo discutido en el Capítulo IV, punto IV.1.

Una observación general muestra que el solvente afecta la velocidad del proceso en estudio. Se puede observar que k_f^0 , en todos los casos, es máxima para ACN puro. Para la mezcla ACN/DMSO se observa una marcada disminución de k_f^0 con un pequeño agregado de DMSO y posteriormente, para $X_{ACN} \leq 0,9$, un cambio suave con la composición de la mezcla (Fig. 10 a). Para el caso de ACN/DMF (Fig. 10 b), las variaciones encontradas entre los solventes puros son muy pequeñas. La variación de k_f^0 con X_{ACN} para la mezcla ACN/TOL es similar a la observada para ACN/DMSO (Fig. 10 c). Sin embargo, en esta última mezcla, se dispone de datos de k_f^0 solo a partir de $X_{ACN} = 0,3$ ya que para fracciones molares más pequeñas las soluciones muestran una caída de potencial por efecto óhmico muy alta no siendo posible la determinación de los parámetros cinéticos por este motivo.

Por otra parte, para las mezclas ACN/alcohol, los valores de k_f^0 se mantienen prácticamente constantes y cercanos al valor correspondiente a ACN puro para $0,8 \leq X_{ACN} \leq 1$ (Figs. 10 d-f). Posteriormente, para MeOH y Pr-2-OH (Figs. 10 d y f), k_f^0 disminuye con el agregado continuo de alcohol para valores intermedios de X_{ACN} para hacerse nuevamente constante ($X_{ACN} \leq 0,3$) e igual a los valores obtenidos para los alcoholes puros respectivos. Por el contrario, para el caso de la mezcla ACN/EtOH se observa una disminución gradual de k_f^0 con la composición para $X_{ACN} \leq 0,8$.

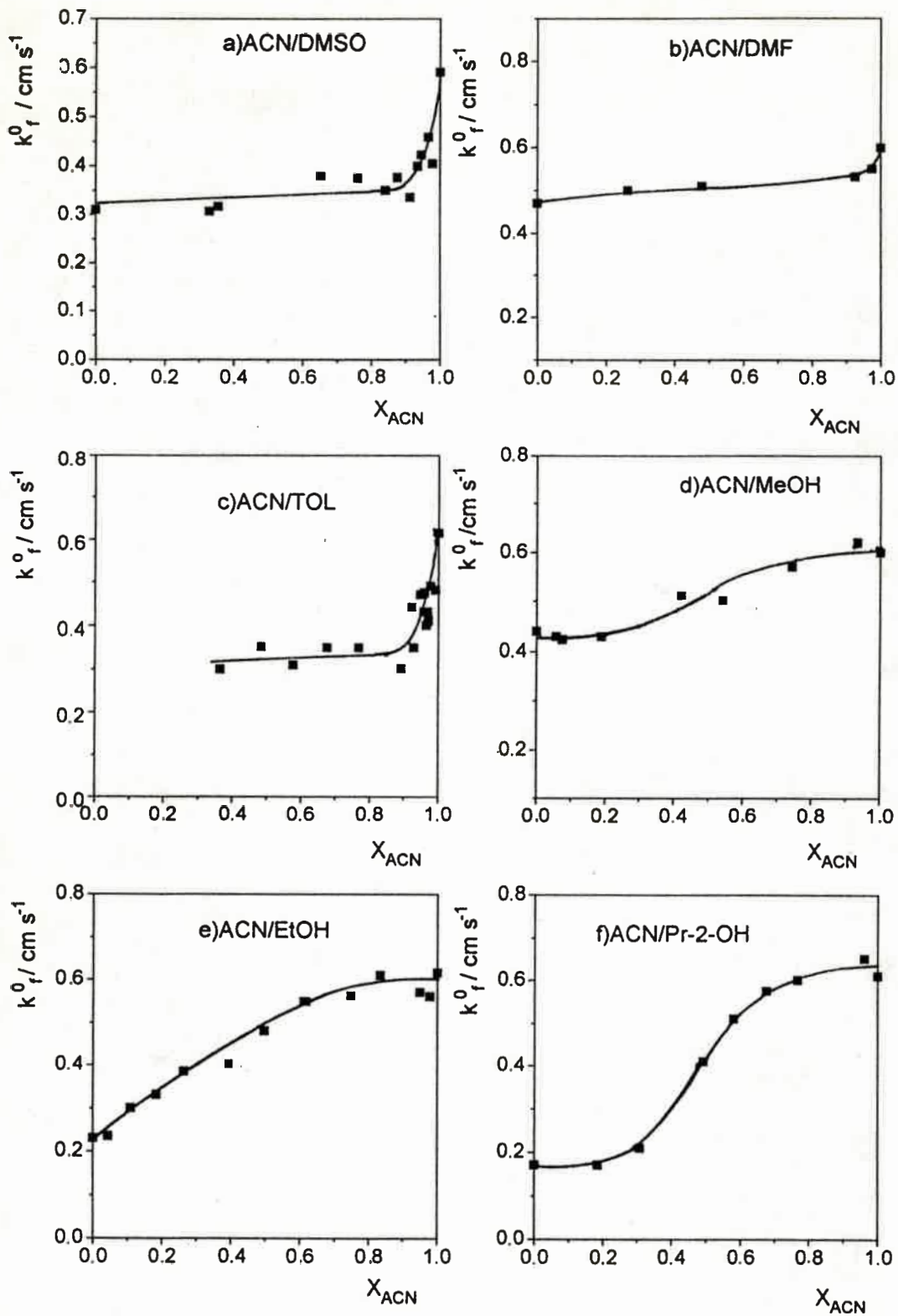


Figura 10: Variación de k_f^0 , para la oxidación de TMPD sobre UME de Pt, con la composición de las mezclas indicadas.

Aún no se dispone de los estudios cinéticos correspondientes a la mezcla ACN/n-BuOH ya que no se pueden realizar por voltametría cíclica dada la alta resistividad del medio. En este sentido es que se está tratando de implementar nuevas técnicas (Capítulo II, punto II.10.7) para determinar parámetros cinéticos que empleen UME para minimizar los inconvenientes citados anteriormente.

V.4.2 b) Análisis cuantitativo

De acuerdo a lo discutido en el capítulo I, punto I.3 y Capítulo II, punto II.12.3, el efecto de solvente sobre la cinética de electrodo de cuplas redox simples ha estado basado, principalmente, en el estudio de sistemas inorgánicos sobre electrodos de mercurio usando agua y un solvente orgánico como los componentes de la mezcla de solventes [23-38]. Los solventes orgánicos fueron seleccionados de manera de ser de una basicidad mayor, menor o similar que la del agua. Para estos sistemas se encontró que en mezclas con solventes más básicos que el agua generalmente se observa un incremento monótonico de k_f^0 a partir del valor correspondiente a la solución acuosa hasta el solvente orgánico puro [24,26,27,32]. Existe, sin embargo una excepción para la cupla redox Eu(III)/Eu(II) en mezclas de agua con hexametilfosforotriamida (HMPT) para la cual se encontró un mínimo marcado. Este comportamiento fué explicado como debido a una fuerte adsorción de HMPT sobre la superficie del electrodo [28]. En mezclas de agua con solventes orgánicos menos básicos se ha encontrado que cuando la reacción de electrodo ocurre dentro de un rango de potencial de adsorción del componente orgánico sobre la superficie del electrodo la dependencia de k_f^0 con la composición de solvente exhibe un mínimo [23,24,29,30,32]. Es importante destacar que las variaciones encontradas en las constantes son de varios órdenes de magnitud. Una conclusión general sobre estas investigaciones fué que tanto la adsorción del solvente orgánico, la cual es medida a través del cambio del grado de cobertura de la superficie del electrodo (θ) por el solvente orgánico, y la solvatación del ión electroreactivo en el

seno de la solución, representada por la energía de Gibbs de transferencia del ión desde el agua a la mezcla de solventes (ΔG_{tr}), juegan el rol más importante en estas reacciones. Se han desarrollado modelos que tienen en cuenta los parámetros mencionados anteriormente para explicar las dependencias encontradas de k_f^0 con la composición de la mezcla [29,39-43].

En cuanto a mezclas de solventes donde ambos componentes son orgánicos, son muy pocos los sistemas analizados hasta el momento. Kisová y col. [44] analizaron la cupla redox Eu(III)/Eu(II) en mezclas de DMF/Ac y encontraron que k_f^0 exhibe un marcado mínimo a una fracción molar de DMF de 0,036, incrementando luego rápidamente con el contenido de DMF hasta $X_{DMF} = 0,3$, a partir de este valor sigue incrementando pero solo suavemente. Este comportamiento fué explicado considerando la diferencia en energía de Gibbs de transferencia (solvatación) de Eu(III) y Eu(II) desde Ac a la mezcla de solvente. En este sistema no se puede analizar la influencia de la cobertura del electrodo por uno de los solventes ya que las curvas de capacidad presentan pequeñas diferencias para los solventes puros.

De acuerdo a todo lo discutido anteriormente, el primer análisis cuantitativo que se realizó con los sistemas estudiados en este trabajo fué aplicar los modelos mencionados [29,39,43]. Se encontró que estos modelos no explican las variaciones en k_f^0 con la composición de la mezcla que aquí se estudian. Las variaciones encontradas, como puede observarse en la figura 10, son muy pequeñas comparadas con las obtenidas para los sistemas formados por cuplas inorgánicas redox en mezclas acuosas sobre electrodos de mercurio.

Dado que las variaciones en k_f^0 son pequeñas se pensó que el solvente podría estar afectando la cinética de acuerdo a su dinámica de reorientación, tal lo encontrado para este sistema en solventes puros.

La transferencia electrónica de la cupla $TMPD/TMPD^+$ es considerada como un proceso activado, adiabático cuyo mecanismo es de esfera externa [12]. Para este tipo de procesos, de acuerdo a lo discutido en el Capítulo II, punto II.12.3, la etapa que determina la velocidad es la

transferencia electrónica y no la difusión reactivo-electrodo para formar el complejo de encuentro. Es así que la constante de velocidad formal es una función de la energía de activación de Gibbs (ΔG^*) dada por la ecuación (129) [45].

De esta manera, se realizó un segundo análisis cuantitativo de acuerdo a la siguiente ecuación, la cual fué discutida en el Capítulo II, punto II.12.3:

$$\ln k_f^0 = \ln A - \frac{\Delta G_{is}^*}{RT} - \alpha \ln \tau_L - g\gamma \quad (6)$$

De acuerdo a esta expresión, se puede analizar la importancia del efecto de solvente en el factor pre-exponencial y en la barrera de energía libre, realizando una correlación con los dos parámetros $\ln \tau_L$ y γ .

Para las mezclas de solventes estudiadas en este trabajo los valores de τ_L no se encuentran en literatura. No obstante el τ_L depende en forma directa con la viscosidad (η) del medio [46], a través de la siguiente ecuación:

$$\tau_L = \frac{3V_M \eta \epsilon_{\infty}}{\epsilon_s RT} \quad (7)$$

pudiéndose considerar a esta última propiedad como una medida indirecta del τ_L . En la ecuación (7) V_M es el volumen molar, ϵ_{∞} y ϵ_s las permitividades dieléctricas a alta frecuencia y estática, respectivamente, y los otros simbolos el significado común. La medición de τ_L exige instrumental específico no disponible en nuestra universidad e inclusive en nuestro país, particularmente para las mezclas ricas en ACN, dado que éste tiene un τ_L muy pequeño (0,2 ps) [46]. En cambio, las medidas de viscosidad son simples y totalmente factibles de ser realizadas en cualquier laboratorio medianamente equipado. Por ello, tal como se mencionó anteriormente, se determinó esta propiedad para todas las mezclas (Fig. 7).

Estas mediciones no solo son útiles para estudiar sus efectos en la velocidad de transferencia electrónica sino que, como se discutió previamente, en conjunción con las medidas difusionales de TMPD, se puede extraer información acerca de la solvatación de la especie. Cabe indicar que las variaciones en V_M y ϵ_s (ecuación (7)) fueron estimadas en el rango total de X_{ACN} y son marcadamente inferiores a las de η , lo que, en una primera aproximación, permite despreciar sus influencias en las variaciones de k_f^0 frente a las correspondientes variaciones en η . Los valores de V_M de los solventes puros se obtuvieron de literatura [47] y, para las mezclas, se consideró una variación lineal con X_{ACN} . Por otra parte, se consideró $\epsilon_{\infty} \approx n^2$, donde n es igual al índice de refracción de la solución [48]. Los valores de n se midieron para todas las mezclas y se muestran en el Apéndice 4 y, sus variaciones con la composición de las mezclas en la Fig. 11. Los ϵ_s se extrajeron de literatura para solventes puros [47] y se consideró su variación lineal con X_{ACN} para cada mezcla, excepto para las mezclas ACN/MeOH y ACN/EtOH cuyos valores se encontraron en literatura [49] y se muestran en el Apéndice 5.

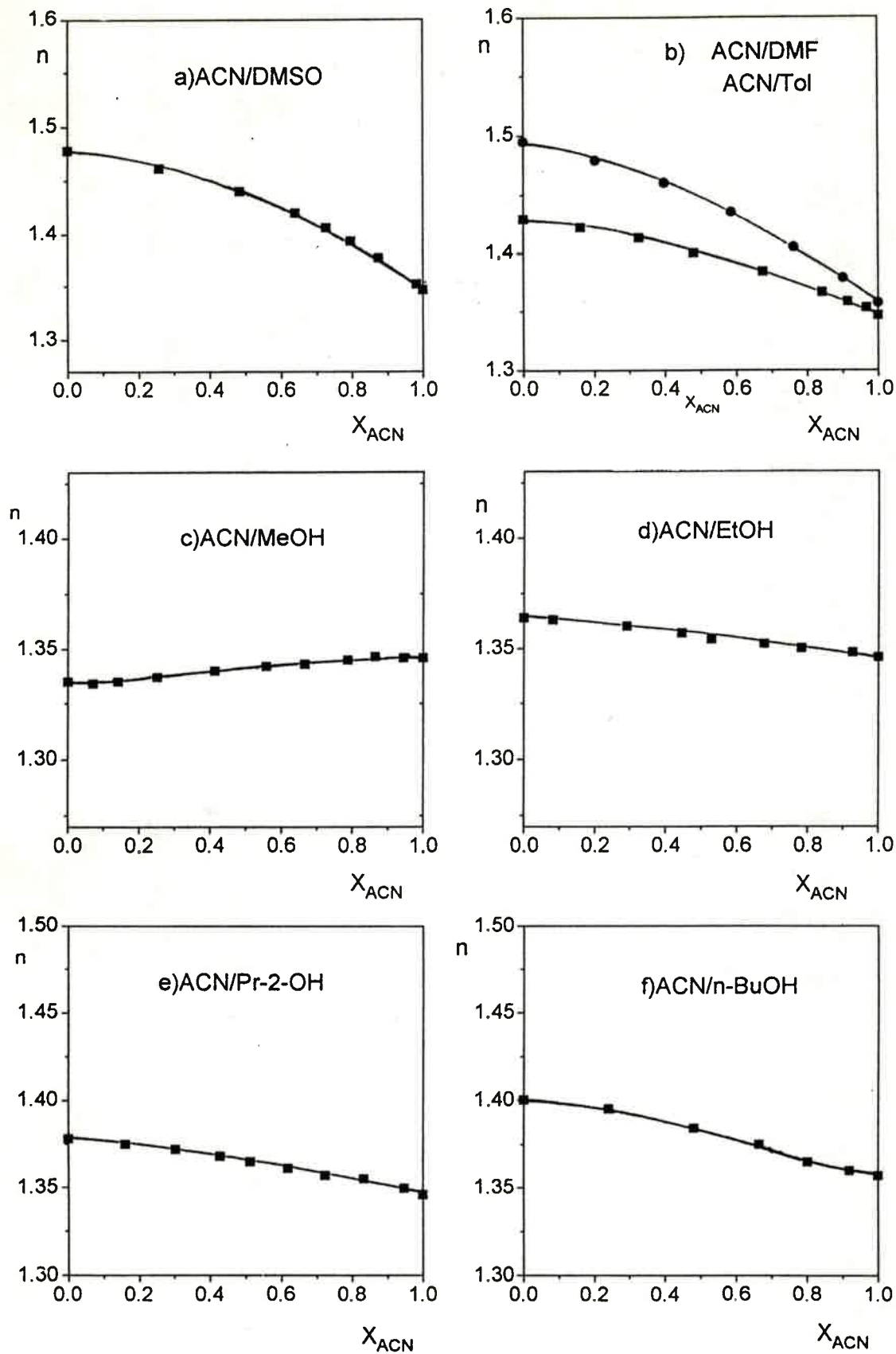


Figura 11: Gráficos de índice de refracción (n) vs X_{ACN} , para las distintas mezclas estudiadas

Por otra parte, de acuerdo a lo discutido anteriormente, se ha indicado la posible influencia de la solvatación de las especies en el seno de la solución sobre la velocidad de la reacción [37]. Así, se analizó también la influencia de la solvatación de TMPD sobre la velocidad de reacción a través del parámetro δ definido como [37]:

$$\delta = \frac{r_m - r_{ACN}}{r_{ste.} - r_{ACN}} \quad \text{o} \quad \delta = \frac{v_m - v_{ACN}}{v_{ste.} - v_{ACN}} \quad (8)$$

donde r_m , r_{ACN} y r_{ste} son los radios solvodinámicos del reactivo en la mezcla de solventes, en ACN puro y en co-solvente puro, respectivamente, y v_m , v_{ACN} y $v_{ste.}$ son los máximos de la frecuencia de absorción de TMPD en la mezcla, en ACN puro y en el co-solvente puro respectivamente.

Para analizar, entonces, el efecto de solvente en las mezclas estudiadas, se procedió a realizar correlaciones con cada uno de los parámetros a través de los cuales puede influir el solvente, a saber η , δ y γ .

Se ha encontrado muy buena correlación entre los valores de las constantes de velocidad (k_f^0) experimentales y cada uno de los parámetros indicados. En las Tablas 1-3 se muestran los resultados de las correlaciones obtenidas. Para cada mezcla se indica el error estándar (e.e.) correspondiente a cada término y en valores porcentuales el grado de confianza (g.c.) para un 95%, de cada uno de ellos, estimado según el criterio t de Student. Estas correlaciones se muestran en las figuras 12-17. En tales figuras las líneas continuas corresponden a la línea recta ideal y los puntos son los valores correspondientes a la mejor correlación.

Tabla 1: Análisis de regresión lineal simple entre $\ln k_f^0$ y δ

<i>Mezcla</i>	<i>Resultados de las correlaciones ^a</i>	<i>cc ^b</i>
ACN/DMSO	-0.683(0.051) - 0.548(0.086) δ (100%) ^c (99.99%) ^c	0.9330
ACN/DMF	-0.503(0.0082) - 0.250(0.013) δ (100%) ^c (100%) ^c	0.9963
ACN/Tol	-0.666(0.033) - 0.215(0.031) δ (100%) ^c (99.99%) ^c	0.9377
ACN/MeOH	-0.451(0.024) - 0.387(0.035) δ (100%) ^c (100%) ^c	0.9843
ACN/EtOH	-0.365(0.068) - 0.914(0.115) δ (99.87%) ^c (100%) ^c	0.9544
ACN/Pr-2-OH	-0.308(0.110) - 1.581(0.210) δ (97%) ^c (99.98%) ^c	0.9712

a) Los valores entre paréntesis corresponden a los errores estándar

b) cc. = coeficiente de correlación

c) Los valores entre paréntesis son los niveles de confianza (de acuerdo al test de Student)

Tabla 2: Análisis de regresión lineal simple entre $\ln k_f^0$ y $\ln 1/\eta$

Mezcla	Resultados de las correlaciones ^a	cc. ^b
ACN/DMSO	-1.036(0.031) + 0.205(0.046) ln 1/η (100%) ^c (99.94%) ^c	0.8818
ACN/DMF	-0.763(0.023) + 0.237(0.043) ln 1/η (100%) ^c (99.85%) ^c	0.9556
ACN/Tol	-2.058(0.222) + 1.337(0.244) ln 1/η (100%) ^c (99.92%) ^c	0.9089
ACN/MeOH	-1.076(0.045) + 0.596(0.062) ln 1/η (100%) ^c (99.99%) ^c	0.9793
ACN/EtOH	-1.256(0.028) + 0.889(0.045) ln 1/η (100%) ^c (100%) ^c	0.9917
ACN/Pr-2-OH	-1.059(0.098) + 0.784(0.157) ln 1/η (99.99%) ^c (99.8%) ^c	0.9399

a) Los valores entre paréntesis corresponden a los errores estándar

b) cc. = coeficiente de correlación

c) Los valores entre paréntesis son los niveles de confianza (de acuerdo al test de Student)

Tabla 3: Análisis de regresión lineal simple entre $\ln k_f^0$ and γ

Mezcla	Resultados de las correlaciones ^a	cc ^b
ACN/DMSO	-3.099(0.497) + 4.335(1.012) γ (99.99%) ^c (99.91%) ^c	0.8745
ACN/DMF	-2.022(0.253) + 2.778(0.512) γ (99.98%) ^c (98.38%) ^c	0.9547
ACN/Tol	-3.223(0.454) + 4.804(0.918) γ (99.99%) ^c (99.99%) ^c	0.9020
ACN/MeOH	15.33(1.63) - 30.32(3.09) γ (99.99%) ^c (99.99%) ^c	0.9802
ACN/EtOH	-18.22(1.89) + 33.99(3.70) γ (100%) ^c (100%) ^c	0.9648
ACN/Pr-2-OH	-17.522(2.355) + 32.877(4.674) γ (99.99%) ^c (99.98%) ^c	0.9675

a) Los valores entre paréntesis corresponden a los errores estándar

b) cc. = coeficiente de correlación

c) Los valores entre paréntesis son los niveles de confianza (de acuerdo al test de Student)

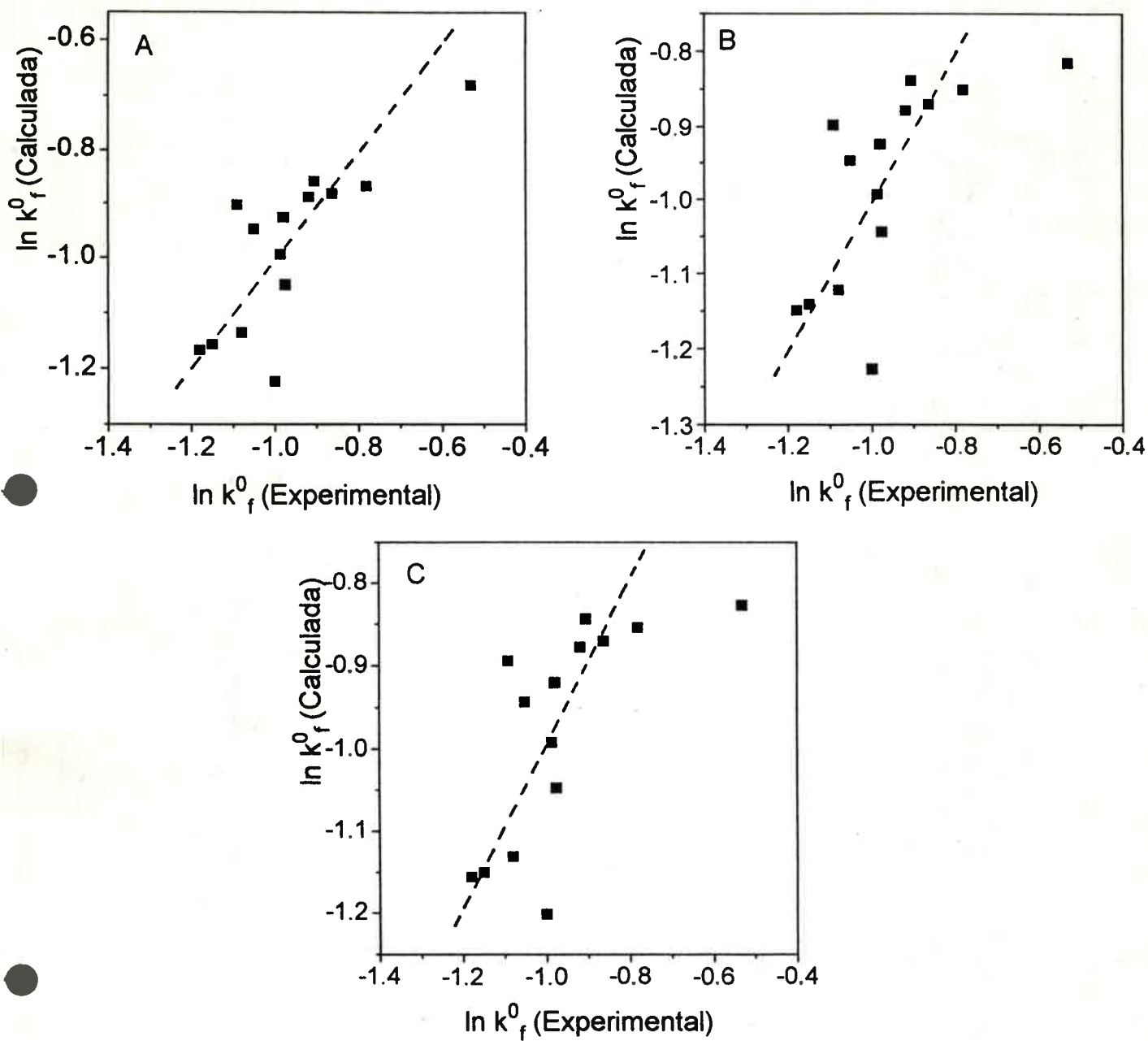


Figura 12: Gráficos de $\ln k_f^0$ (Calculada) vs. $\ln k_f^0$ (Experimental) para la mezcla ACN/DMSO.

Los valores de $\ln k_f^0$ (Calculada) fueron calculados con los datos de la mejor correlación mostrada en: A) tabla 1; B) tabla 2; C) tabla 3.

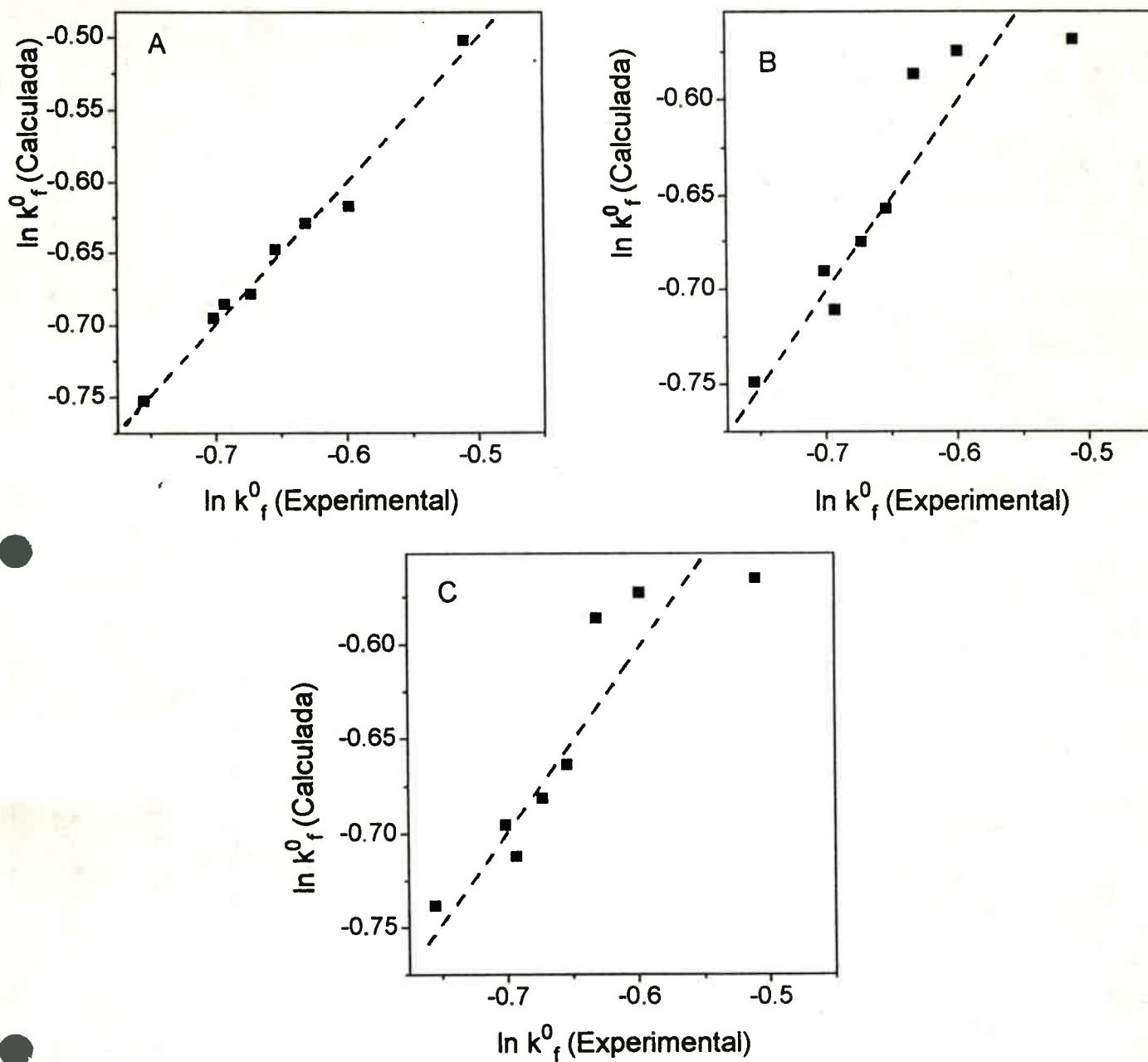


Figura 13: Gráficos de $\ln k_f^0$ (Calculada) vs. $\ln k_f^0$ (Experimental) para la mezcla ACN/DMF.

Los valores de $\ln k_f^0$ (Calculada) fueron calculados con los datos de la mejor correlación mostrada en: A) tabla 1; B) tabla 2; C) tabla 3.

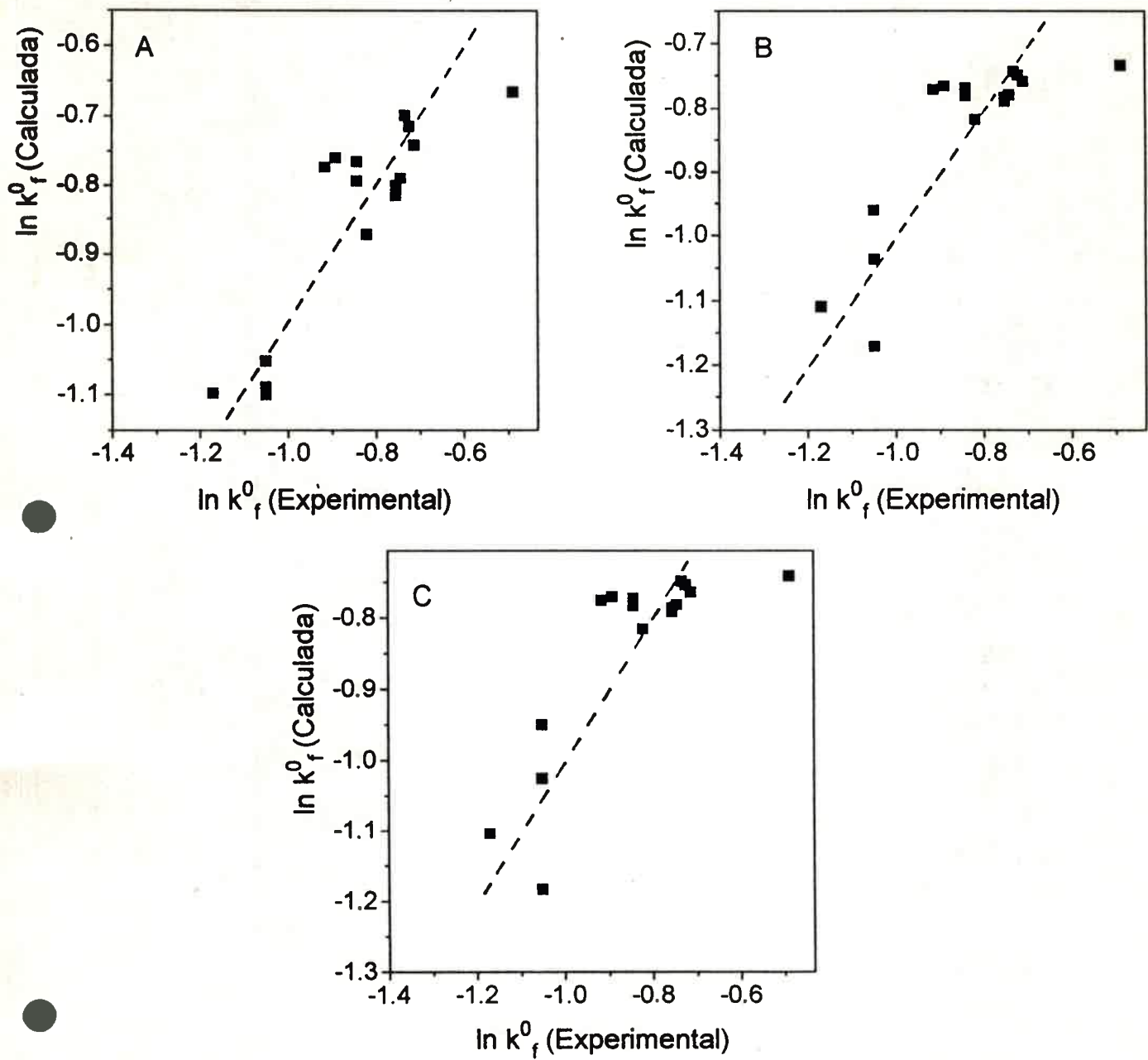


Figura 14: Gráficos de $\ln k_f^0$ (Calculada) vs. $\ln k_f^0$ (Experimental) para la mezcla ACN/Tol. Los valores de $\ln k_f^0$ (Calculada) fueron calculados con los datos de la mejor correlación mostrada en: A) tabla 1; B) tabla 2; C) tabla 3.

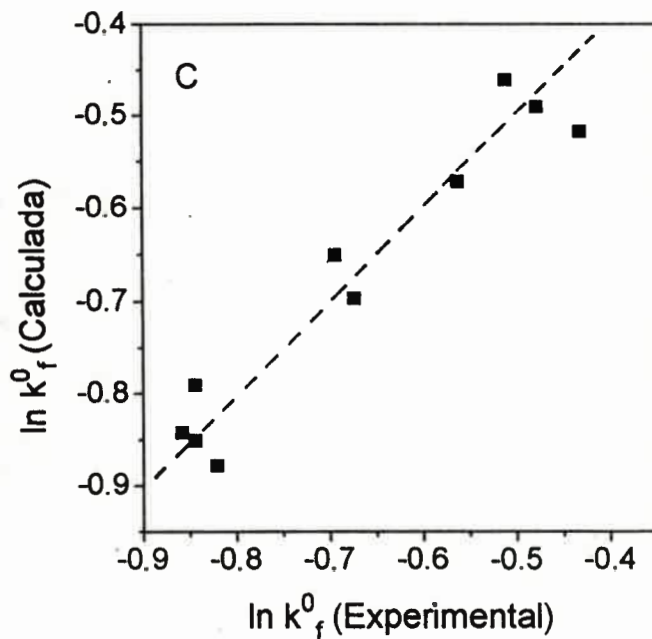
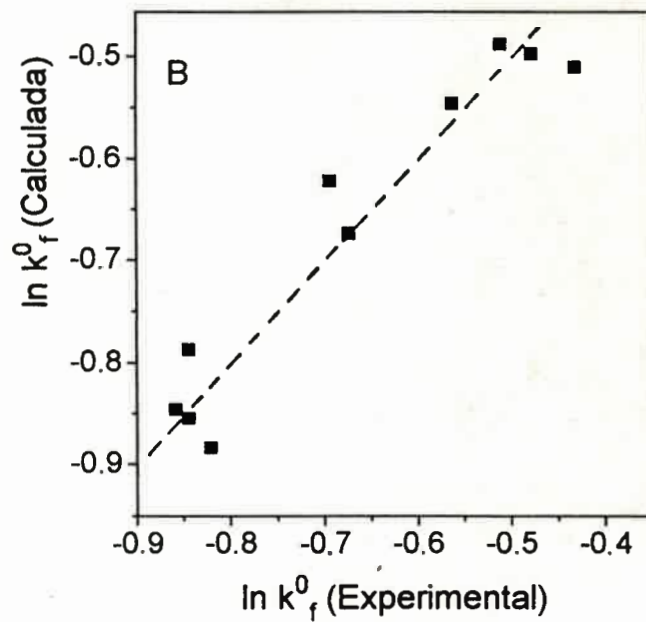
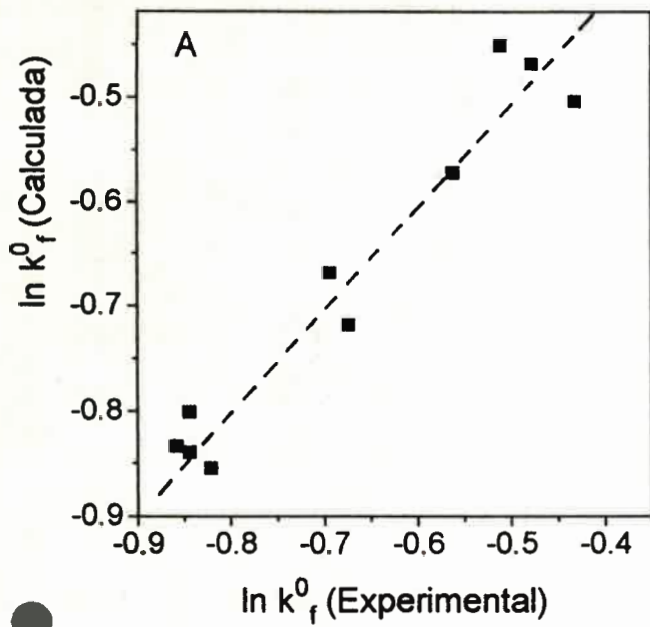


Figura 15: Gráficos de $\ln k_f^0$ (Calculada) vs. $\ln k_f^0$ (Experimental) para la mezcla ACN/MeOH.

Los valores de $\ln k_f^0$ (Calculada) fueron calculados con los datos de la mejor correlación mostrada en: A) tabla 1; B) tabla 2; C) tabla 3.

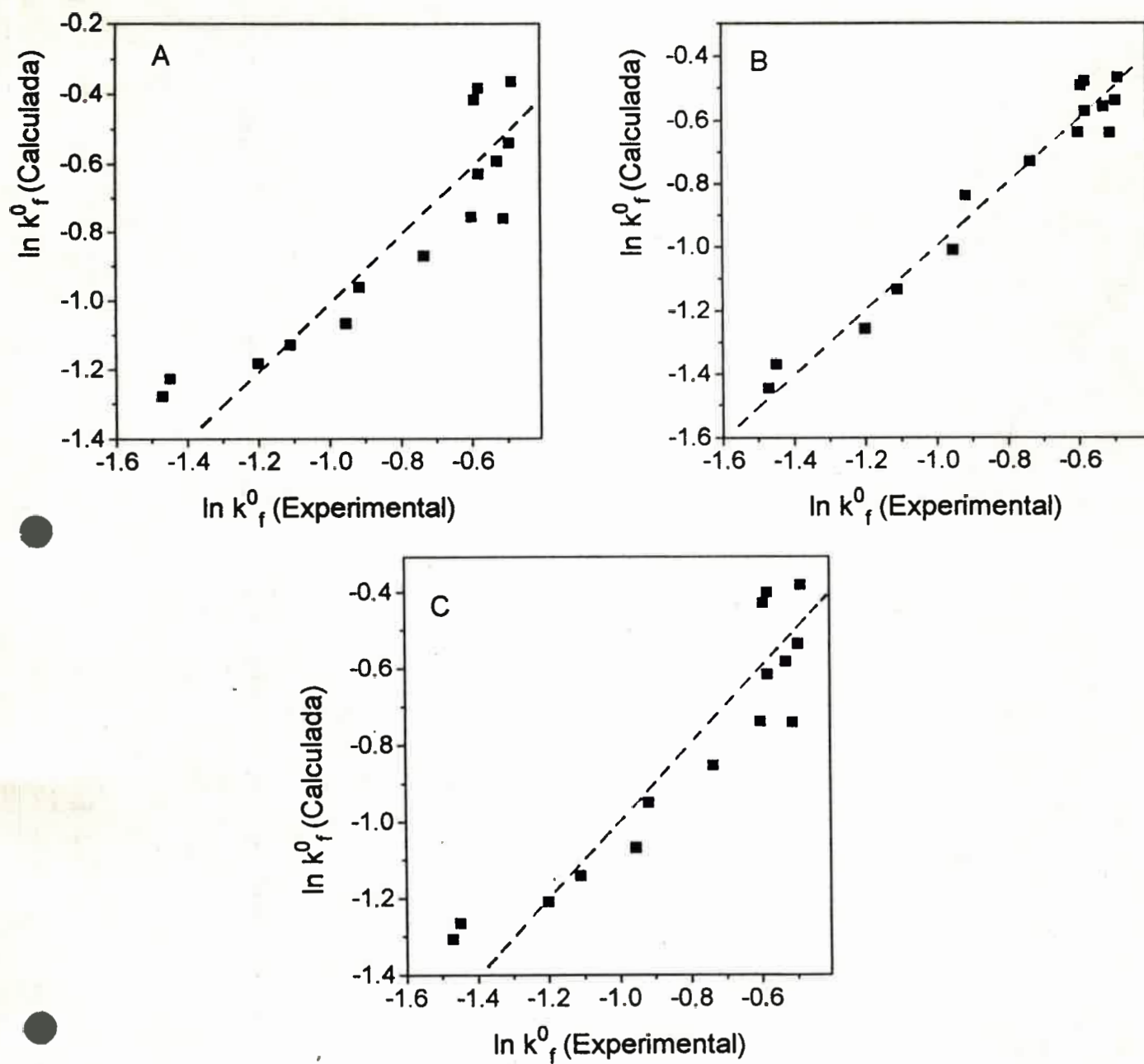


Figura 16: Gráficos de $\ln k_f^0$ (Calculada) vs. $\ln k_f^0$ (Experimental) para la mezcla ACN/EtOH.

Los valores de $\ln k_f^0$ (Calculada) fueron calculados con los datos de la mejor correlación mostrada en: A) tabla 1; B) tabla 2; C) tabla 3.

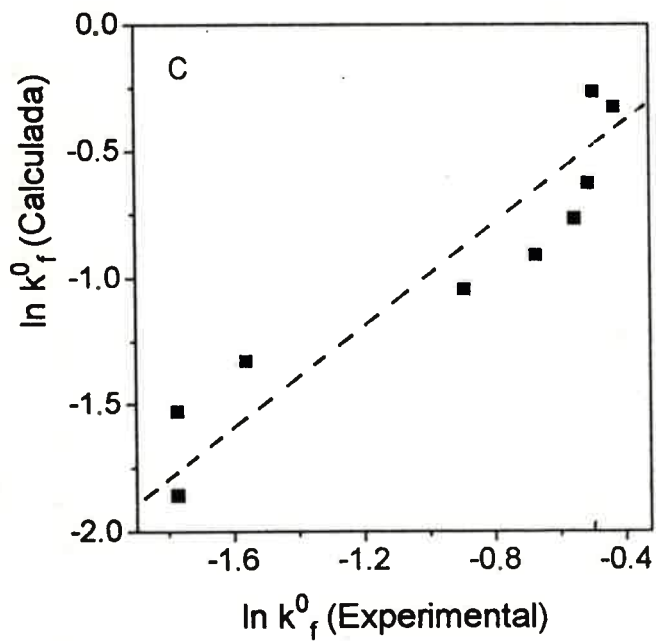
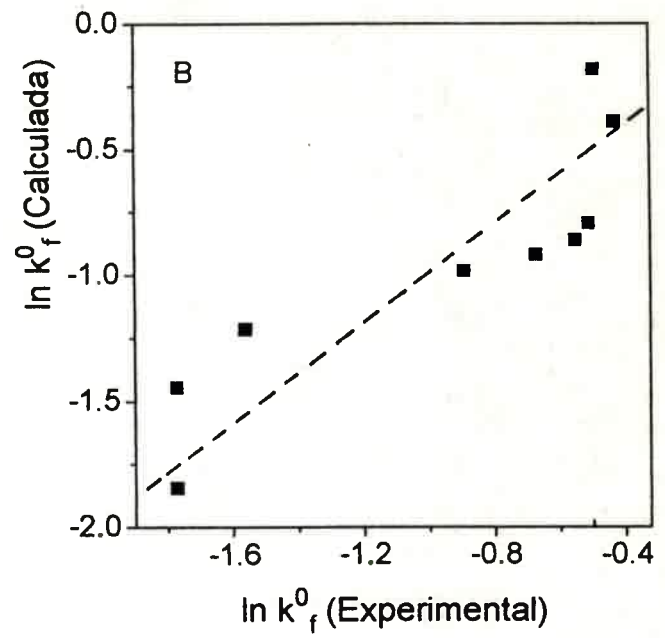
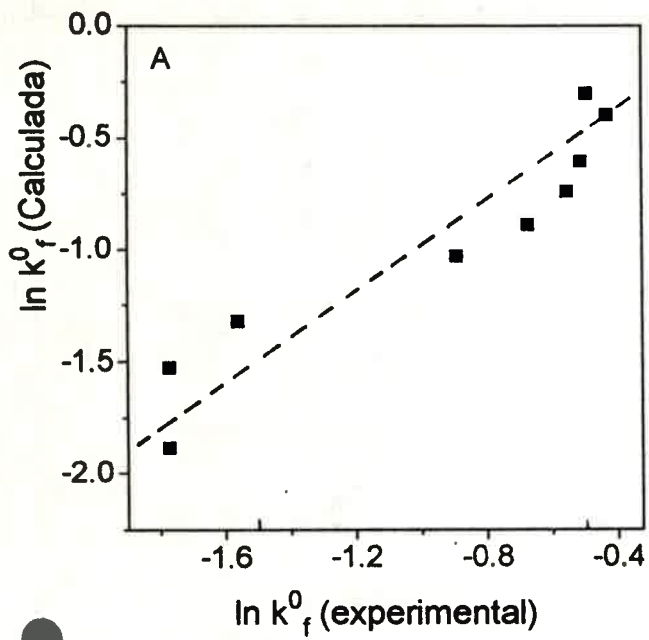


Figura 17: Gráficos de $\ln k_f^0$ (Calculada) vs. $\ln k_f^0$ (Experimental) para la mezcla ACN/Pr-2-OH. Los valores de $\ln k_f^0$ (Calculada) fueron calculados con los datos de la mejor correlación mostrada en: A) tabla 1; B) tabla 2; C) tabla 3.

Analizando la tabla 3 se puede observar que en las correlaciones correspondientes a los solventes próticos, los coeficientes de γ varían entre 30-34, lo cual corresponde a un valor cercano al teórico (31 para $r=0,23$ nm [12]). Para los solventes apróticos se tiene una variación en los coeficientes de 2,8-4,8, los cuales se alejan del valor teórico pero son del orden del encontrado para la correlación con solventes puros (3,2; [12]). Con respecto al signo del coeficiente, el mismo puede ser + o - dependiendo de cómo varía γ con la composición de la mezcla.

Con respecto a las correlaciones con $\ln 1/\eta$ se observa que los coeficientes están comprendidos entre 0 y 1,34, al tiempo que la teoría predice un valor de uno. Estas diferencias han sido observadas para este sistema en solventes puros [12] y para otros sistemas [50]. De acuerdo a esto, actualmente se considera que, posiblemente, el coeficiente de $\ln 1/\eta$ puede variar entre 0 y 1 por alguna de las siguientes razones: a) que λ_{iS} no sea despreciable con respecto a λ_{oS} , como se ha considerado comunmente [18] o b) que el sistema se aparte de la adiabaticidad [50]. Con respecto al signo del coeficiente, de acuerdo a la teoría, debe ser positivo, lo que se verifica experimentalmente.

Por último, con respecto a las correlaciones con δ no existe aún teoría que contemple tal efecto para poder comparar los coeficientes. Sin embargo, se puede observar que la variación de los mismos condice con las variaciones de las constantes de velocidad en los solventes puros. Cabe indicar, además, que se ha observado que $\ln k_f^0$ correlaciona mejor con δ que con $\ln\delta$. Este hecho sería indicativo de que la solvatación de la especie afectaría fundamentalmente el término exponencial.

Es interesante notar que no se pudieron realizar correlaciones múltiples entre la constante de velocidad y los parámetros η , γ y δ , dado que éstos no son independientes entre sí para las distintas mezclas estudiadas. En las figuras 18-23 se muestran los gráficos obtenidos de las correlaciones simples realizadas entre las distintas variables para las diferentes mezclas binarias de solventes usadas.

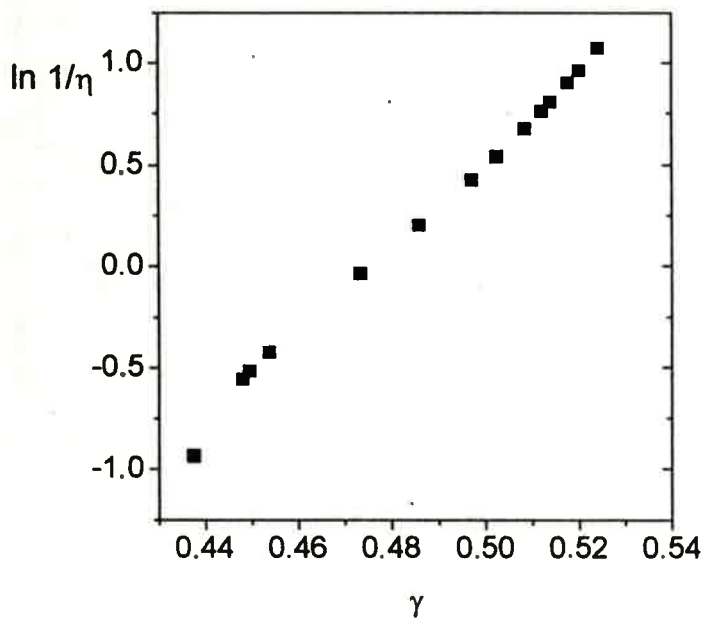
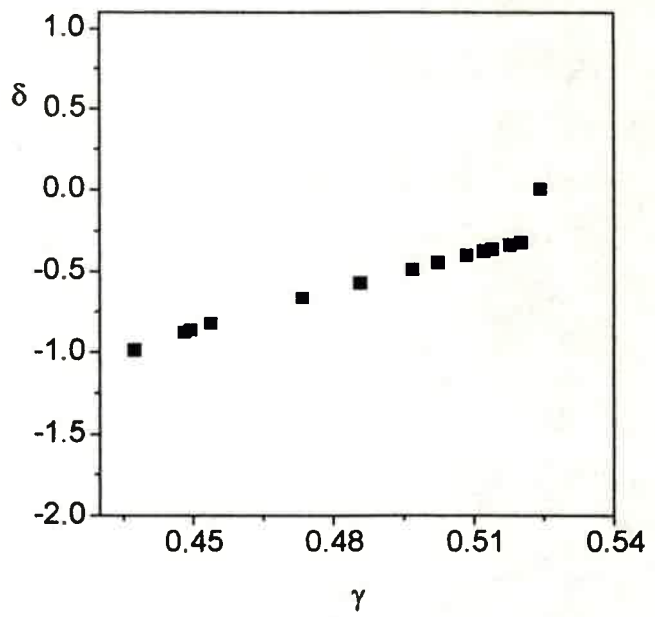
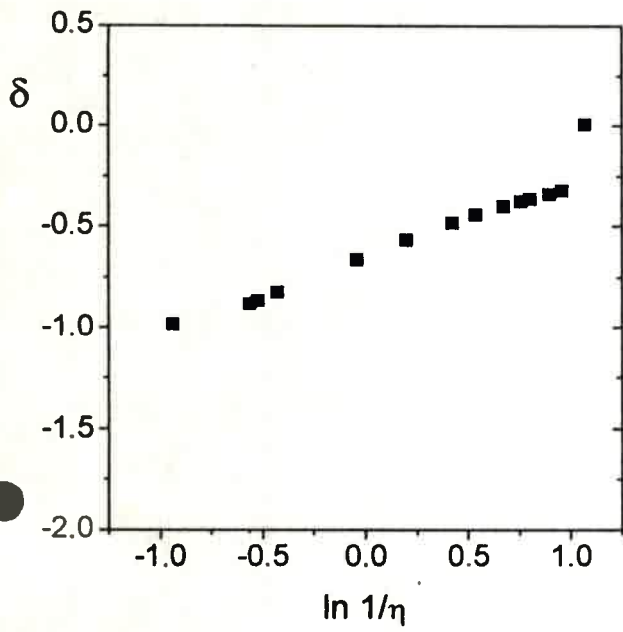


Figura 18: Gráficos de δ vs. $\ln 1/\eta$, δ vs. γ y $\ln 1/\eta$ vs. γ obtenidos para la mezcla ACN/DMSO.

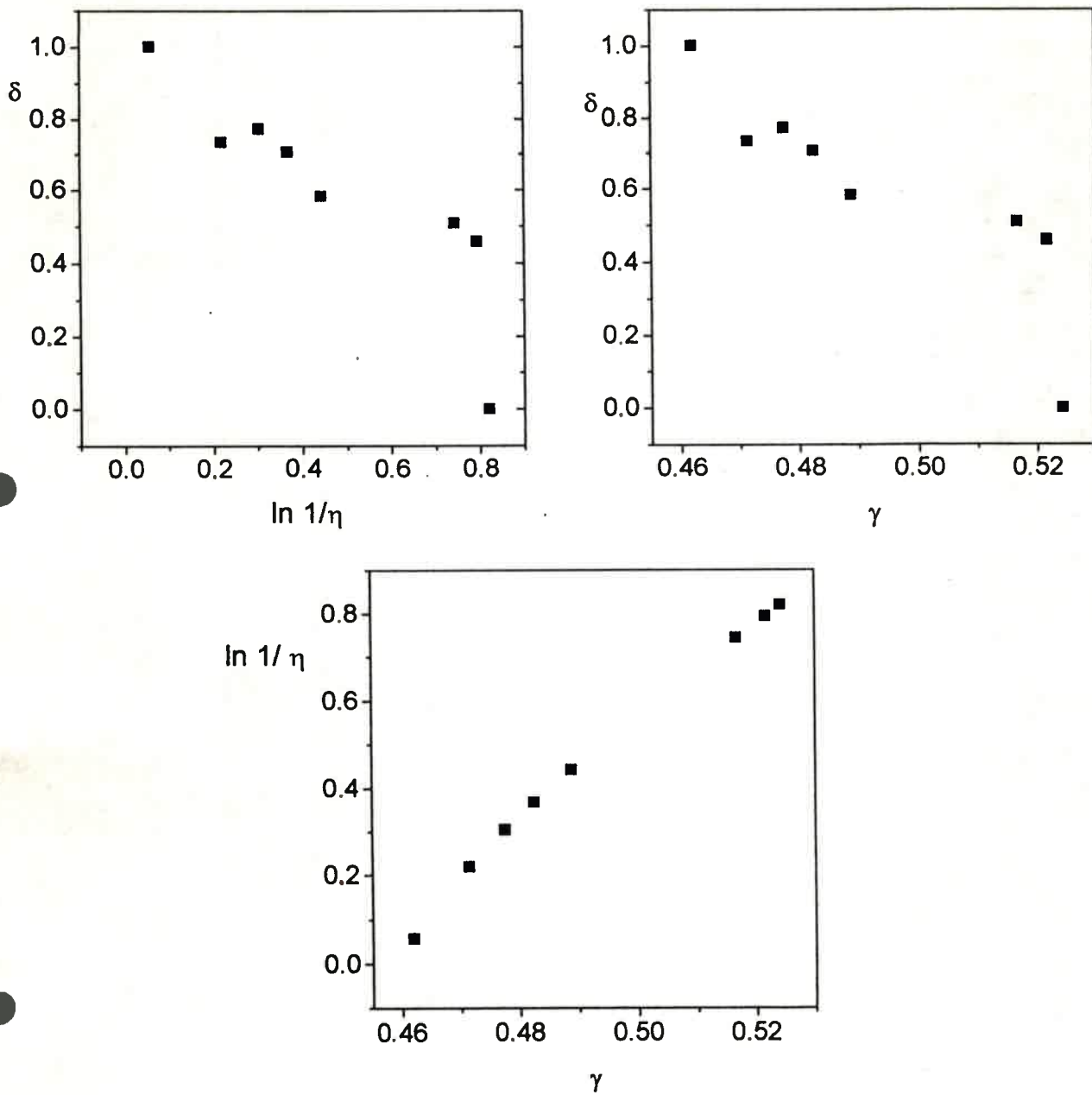


Figura 19: Gráficos de δ vs. $\ln 1/\eta$, δ vs. γ y $\ln 1/\eta$ vs. γ obtenidos para la mezcla ACN/DMF.

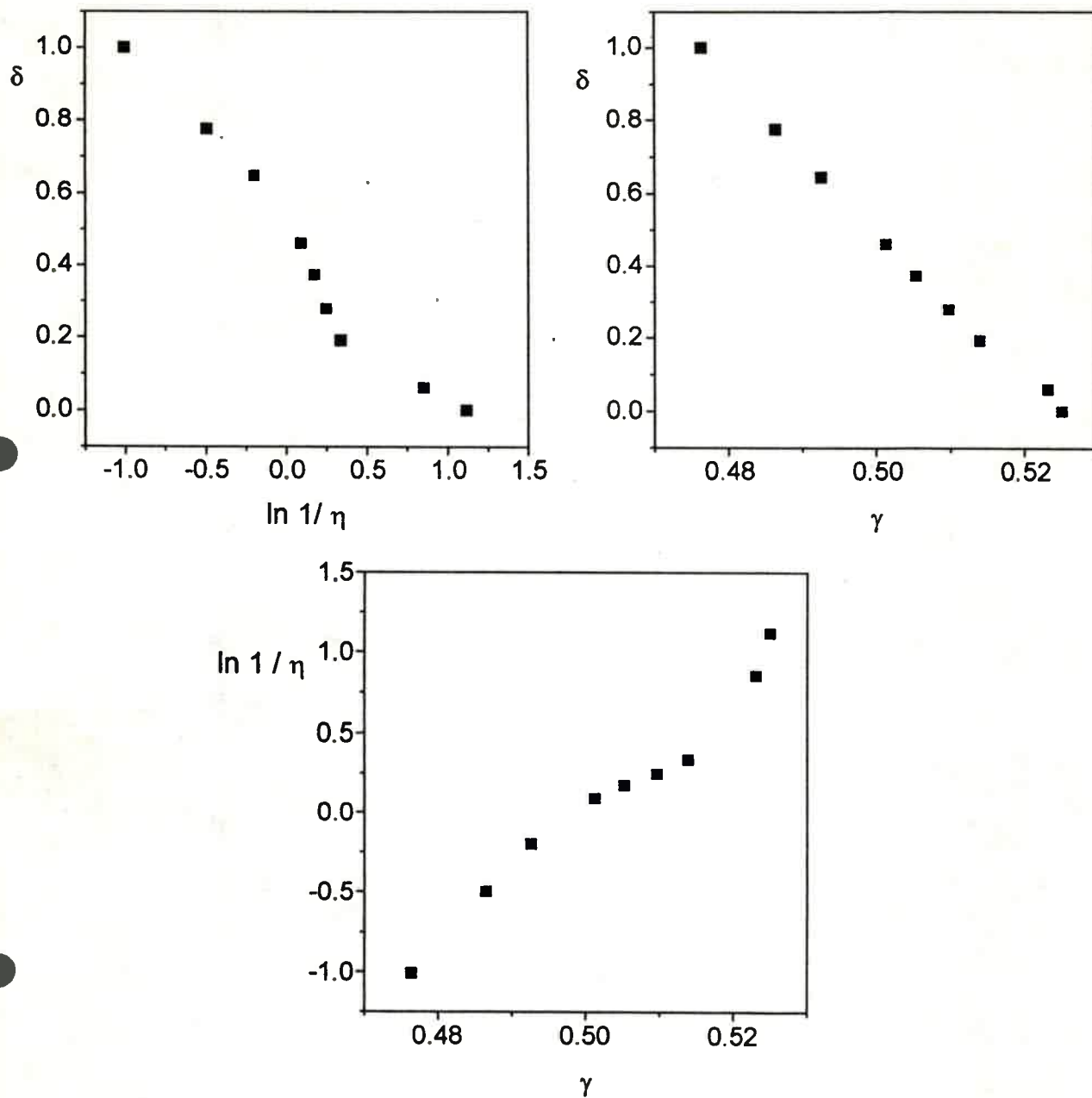


Figura 20: Gráficos de δ vs. $\ln 1/\eta$, δ vs. γ y $\ln 1/\eta$ vs. γ obtenidos para la mezcla ACN/Tol.

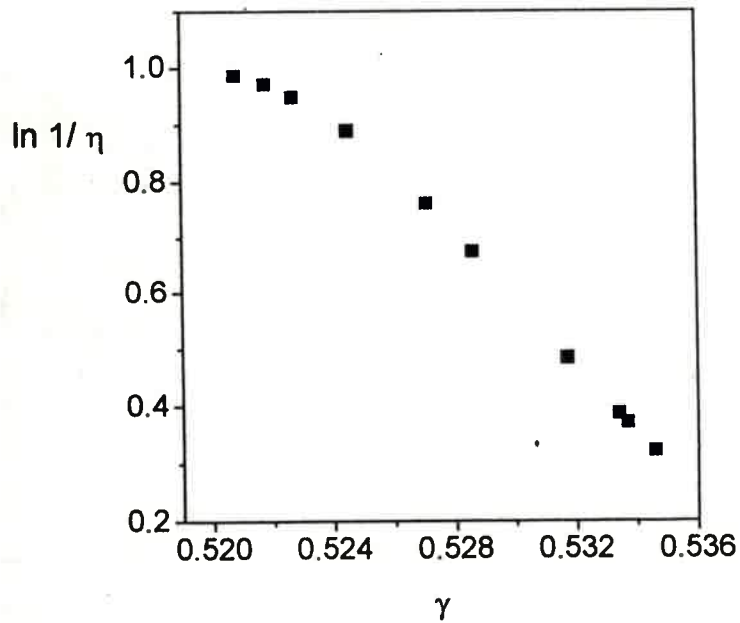
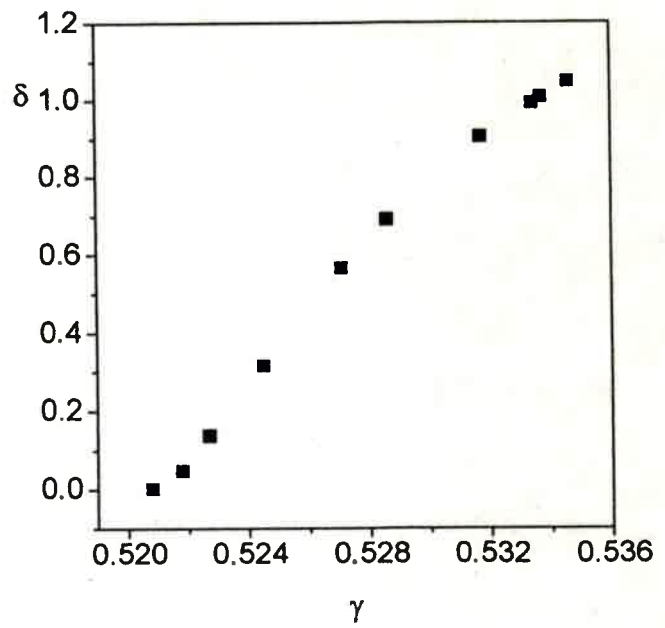
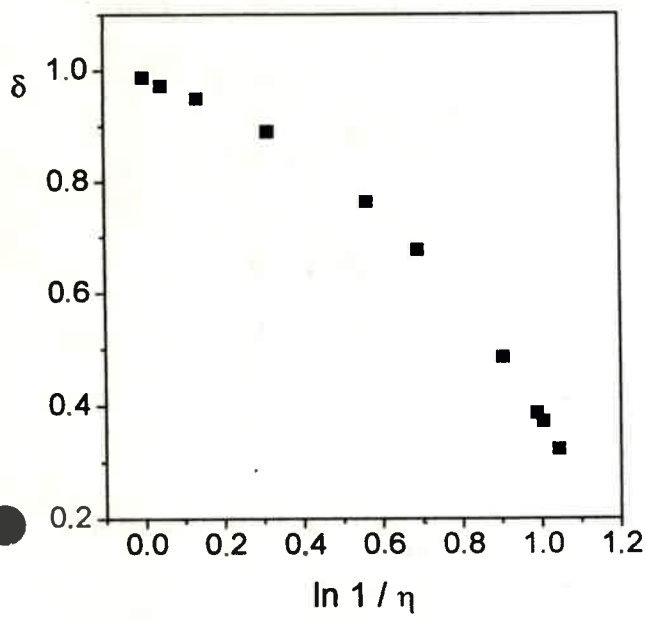


Figura 21: Gráficos de δ vs. $\ln 1/\eta$, δ vs. γ y $\ln 1/\eta$ vs. γ obtenidos para la mezcla ACN/MeOH.

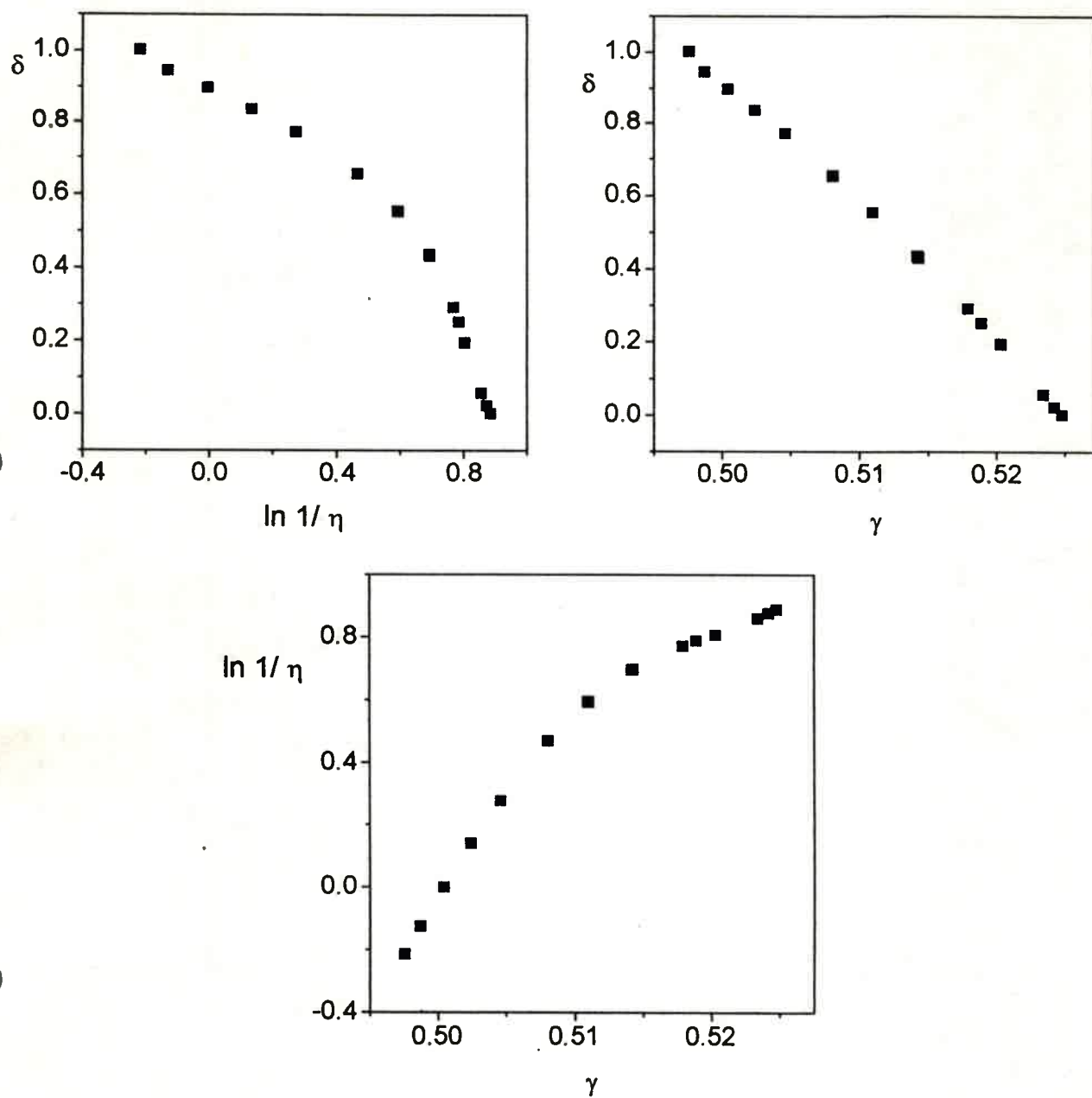


Figura 22: Gráficos de δ vs. $\ln 1/\eta$, δ vs. γ y $\ln 1/\eta$ vs. γ obtenidos para la mezcla ACN/EtOH.

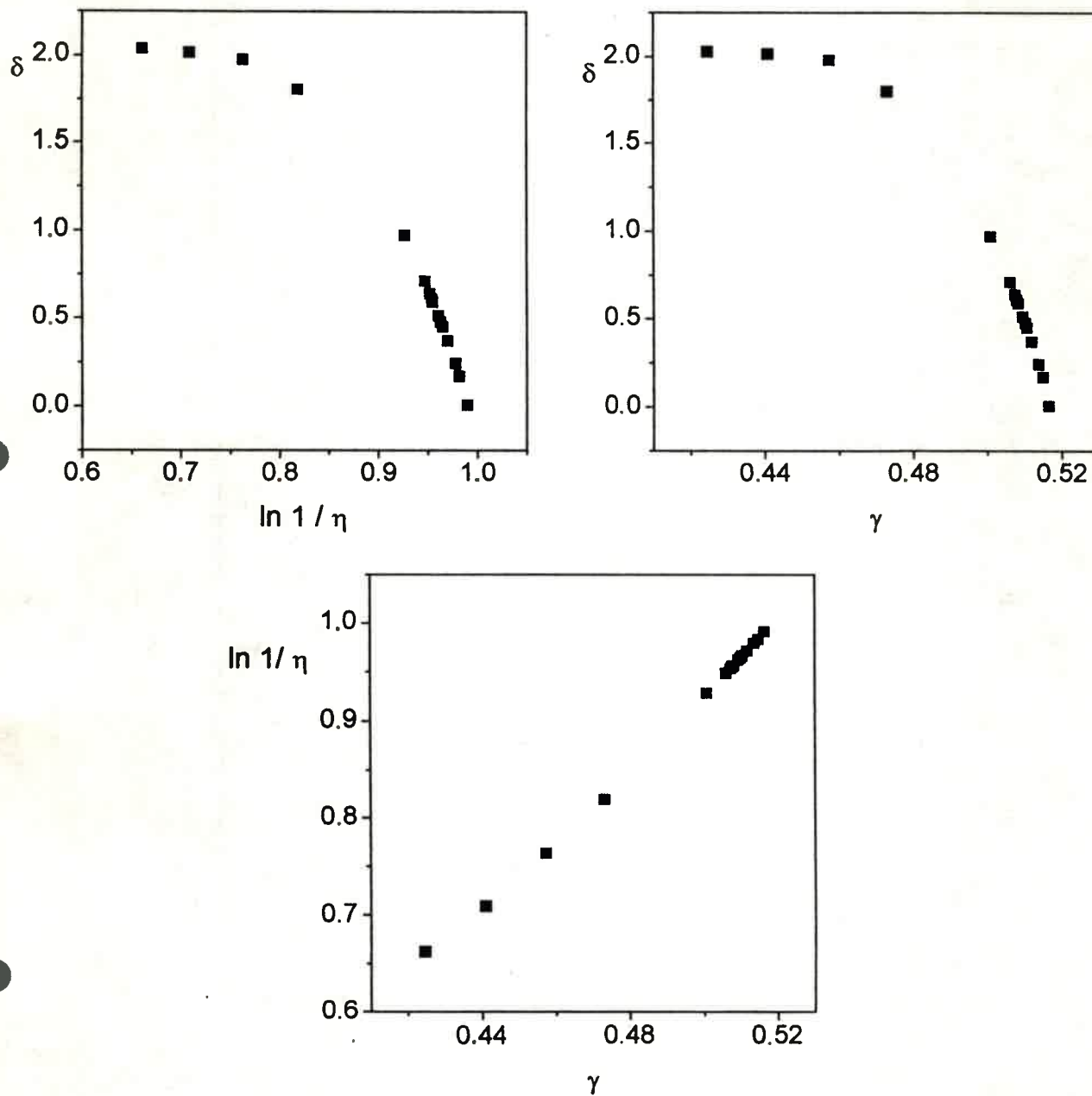


Figura 23: Gráficos de δ vs. $\ln 1/\eta$, δ vs. γ y $\ln 1/\eta$ vs. γ obtenidos para la mezcla ACN/Pr-2-OH.

Estos gráficos muestran claramente la interdependencia entre las variables. Por el contrario, la figura 24 muestra estas mismas correlaciones, entre η y γ , para solventes puros. Los resultados indican la carencia de correlación entre ellos. De acuerdo a este resultado, no fue posible realizar una correlación múltiple con todos los parámetros, a diferencia del análisis en solventes puros. Por consiguiente, los análisis de las variaciones en k_f^0 se realizaron con cada parámetro en forma individual.

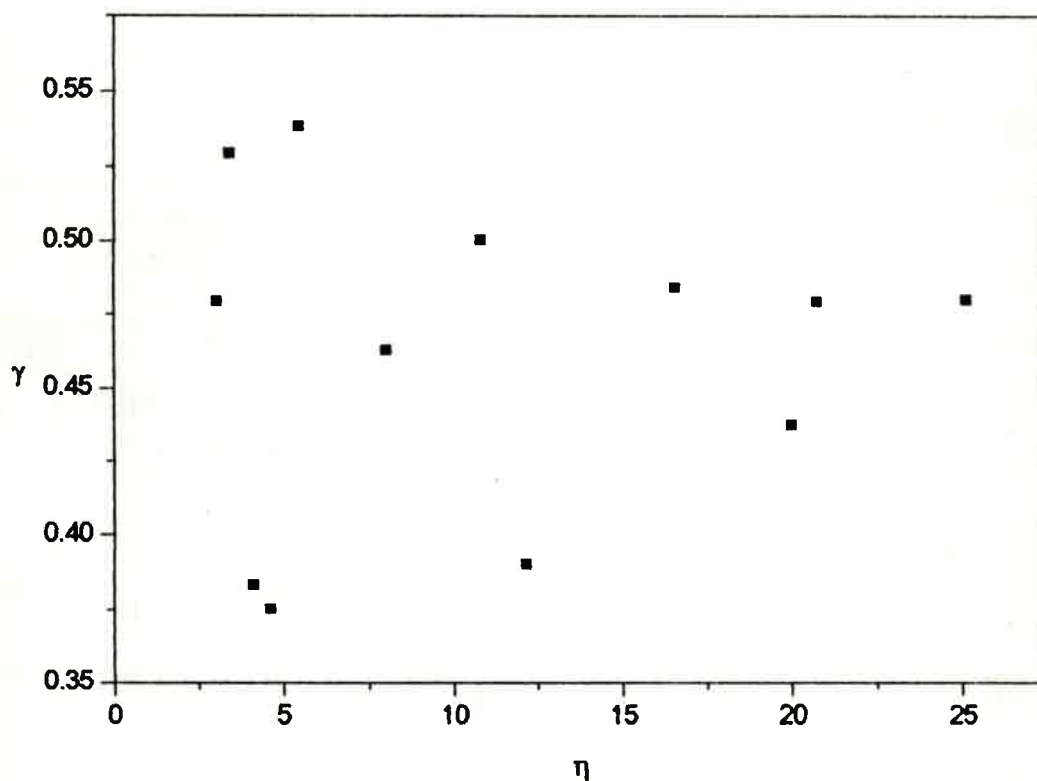


Figura 24: Gráficos de γ vs. η para los siguientes solventes puros: ACN, DMSO, DMF, Tol, CM, Ac, PC, NMF, THF, MeOH, EtOH y Pr-2-OH.

De acuerdo a lo encontrado en la literatura, se observa que el comportamiento cinético heterogéneo de sistemas redox en mezclas de solventes es debido fundamentalmente a: 1) diferencias en composición de la interfase electrodo-solución ó solvatación del electrodo, 2) composición de la capa de solvatación de la especie electroactiva y 3) efectos a través de la dinámica de reorganización del solvente (τ_L). En general, las grandes variaciones encontradas para k_f^0 se explican con modelos que tienen en cuenta, fundamentalmente, los puntos 1) y 2) [30, 40-44]. Por otra parte, las variaciones de k_f^0 dadas por la dinámica de reorganización del solvente son mucho más pequeñas que las debidas al fenómeno conjunto de las mencionadas como 1) y 2) previamente. Es así que en los sistemas iónicos estudiados en mezclas binarias acuosas, la dinámica de reorganización del solvente prácticamente no ha tenido peso [39].

Para los sistemas aquí estudiados, estos modelos existentes en la literatura no explican las variaciones encontradas en k_f^0 , ya que éstas, como se indicó, son comparativamente, bastante pequeñas. Esto indujo a pensar que estas variaciones pudieran ser debidas, fundamentalmente, a variaciones en la dinámica de reorganización del solvente (considerando los resultados obtenidos en solventes puros [12]), no descartando la probable influencia de la solvatación de la TMPD en el seno de la solución ya que, en general, los datos tanto espectroscópicos como solvodinámicos muestran variaciones con la composición de la solución. Estos hechos nos llevaron a realizar las correlaciones mencionadas anteriormente. Vemos que las correlaciones muestran una influencia de la dinámica de reorientación del solvente como también de la solvatación de la especie, pero sin descartar, a diferencia de la que ocurre en solventes puros [12], la dependencia de k_f^0 con el parámetro de polaridad γ . Los resultados obtenidos dejan abiertas las puertas para, en el futuro indagar en la formulación de nuevos modelos de transferencias electrónicas heterogéneas en mezclas binarias de solventes que tengan en cuenta los parámetros aludidos.

V.5 Referencias

- 1- R. Cattana, J. Pérez, J. J. Silber and J. Anunziata, *Spectrochim. Acta*, 47A(1991)821.
- 2- M. Reta, R. Cattana, J. Anunziata and J. J. Silber, *Spectrochim. Acta*, 49A(1993)903.
- 3- K. L. Rowlen and J. M. Harris, *Anal. Chem.*, 63(1991)964.
- 4- I. Lee, C. H. Kang, B. Lee and H. W. Lee, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86(1990)1477.
- 5- W. P. Zurawski and S. F. Scarlata, *J. Phys. Chem.*, 96(1992)6012.
- 6- a) E. Hawlicka, and R. Grabowski, *Z. Naturforsch*, 46a(1991)122.
b) E. Hawlicka, and R. Grabowski, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 94(1990)486.
- 7- a) A. Nath and E. Bender, *Fluid Phase Equilibria*, 7(1981)275.
b) A. Nath and E. Bender, *Fluid Phase Equilibria*, 7(1981)289.
- 8- R. A. Nyquist, *Appl. Spectrosc.*, 44(1990)1405.
- 9- F. Mato, F. Fernández-Polanco; *An. Quim.*, 70(1974)76.
- 10- M. Santo, R. Cattana, J. Anunziata, J. J. Silber; *Spectrochim. Acta*, en prensa.
- 11- M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, R. M. Taft, *J. Org. Chem.* 48(1983)2877.
- 12- H. Fernández and M.A. Zón, *J. Electroanal. Chem.* 332(1992)237.

- 13- G. Gritzner, *J. Phys. Chem.*, 90(1986)5478.
- 14- R. L. Blackburn and J. T. Hupp, *Inorg. Chem.*, 28(1989)3786.
- 15- G. Gritzner and J. Kuta, *Pure & Appl. Chem.*, 56(1984)462.
- 16- B. Paduszek and M. K. Kalinowski, *Electrochem. Acta*, 28(1983)639.
- 17- J. S. Jaworski, *Electrochem. Acta*, 31(1986)85.
- 18- M. Opallo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 82(1986)339.
- 19- a) J. O. M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, N. Y. (1977).
b) J. P. Hansen and J. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, London (1976).
- 20- M. Moressi and H. Fernández, *J. Electroanal. Chem.* 369(1994)153.
- 21- D. S. Gill, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 77(1981)751.
- 22- R. M. Wightman, D. O. Wipf, *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard, Ed. ; Marcel Dekker, New York 1989, vol. 15.
- 23- J. Lipkowski, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 58(1975)51.

- 24- B. Behr, Z. Borkowski, H. Elzanowska, *J. Electroanal. Chem.* 100(1979)853.
- 25- J. Lipkowski, A. Czerwinski, E. Cieszynska, Z. Galus, J. Sobkowski, *J. Electroanal. Chem.* 119(1981)261.
- 26- H. Elzanowska, Z. Galus, Z. Borkowski, *J. Electroanal. Chem.* 157(1983)251.
- 27- W. Górski, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 201(1986)283.
- 28- M. Cetnarska, J. Stroka, *J. Electroanal. Chem.*, 234(1987)263.
- 29- L. Kisová, L. Reichstadter, J. Komenda, *J. Electroanal. Chem.*, 230(1987)155.
- 30- W. Górski, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 237(1987)209.
- 31- L. Kisová, L. Langpaul, J. Komenda, *Electrochim. Acta*, 33(1988)439.
- 32- M. Cetnarska, K. Maksymiuk, J. Stroka, *Electrochim. Acta*, 33(1988)11.
- 33- J. Wilson, O. Hwa Kai Ting, L. Lipkowski, A. Czerwinski, *J. Electroanal. Chem.* 247(1988)85.
- 34- W. Górski, Z. Galus, *Electrochim. Acta*, 33(1988)1397.
- 35- K. Maksymiuk, Z. Galus, *Electrochim. Acta*, 34(1989)415.
- 36- L. Kisová, L. Reichstadter, J. Komenda, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 56(1991)90.

- 37- W. Górski, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 312(1991)27.
- 38- H. Rau, G. Greiner, *Z. Phys. Chem.*, Bd, 170, S(1991)73.
- 39- K. Maksymiuk, *Electrochim. Acta*, 38(1993)721.
- 40- J. Broda, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 130(1981)229.
- 41- J. Broda, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 145(1983)147.
- 42- K. Maksymiuk, J. Stroka, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.* 181(1984)51.
- 43- K. Maksymiuk, J. Stroka, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.* 248(1988)35.
- 44- L. Kisová, J. Jurik, J. Komenda, *J. Electroanal. Chem.*, 366(1994)93.
- 45- a) R. A. Marcus, *Can. J. Chem.*, 37 (1959) 155.
b) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 679.
c) R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 15 (1964) 155.
- 46- G. Grampp, W. Harrer, W. Jaenicke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 83(1987)161.
- 47- Y. Marcus, "Ion Solvation", Wiley-Interscience, New York, (1985).
- 48- E. M. Kosower, D. Huppert, *Chem. Phys. Letters*, 96(1983)433.

49- Y. Y. Akhadov, "Dielectric Properties of Binary Solutions", Ed.: Pergamon Press, London (1981).

50- W. R. Fawcett, C. A. Foss, Jr., *Electrochim. Acta*, 36(1991)1767.

CAPITULO VI

VI.1 Conclusiones Generales

Ultramicroelectrodos

De acuerdo a lo discutido en el presente trabajo la importancia de los Ultramicroelectrodos ha sido ampliamente reconocida y su uso es de gran interés por su aplicación en diversas áreas de investigación. Los UME han producido un impacto tanto en la electroquímica fundamental como aplicada. Actualmente la literatura contiene muchos trabajos por año sobre el entendimiento de las propiedades de los UME y que muestran nuevos tipos de aplicación.

En este trabajo se intentó avanzar en el estudio ~~y entendimiento~~ del comportamiento de los UME, apuntando a destacar las ventajas que los mismos presentan respecto de los electrodos de tamaño convencional. En este trabajo se propone un método sencillo para la determinación simultánea tanto del coeficiente de difusión de especies electroactivas como del diámetro del UME mediante la combinación de experimentos cronoamperométricos y voltamétricos para UME y electrodos de tamaño convencional (EDTC), respectivamente. El método propuesto no requiere conocer la concentración de la especie electroactiva en el seno de la solución si se conoce el número de electrones que participan en la reacción de electrodo y el área del EDTC. Subsecuentemente es posible determinar, también, la concentración de la especie electroactiva. La aplicación de este método se demostró evaluando el coeficiente de difusión de la TMPD tanto en solventes puros como en mezclas binarias de los mismos.

Se realizó una amplia discusión sobre el estado cuasi-estacionario alcanzado experimentalmente con el empleo de UME y de su dependencia con el tamaño del electrodo

y la velocidad de barrido. Se discutió sobre la determinación de los coeficientes de difusión a partir de curvas potenciodinámicas I-E obtenidas para UME de distintos diámetros y corregidas por la condición de estado estacionario ideal. Con los coeficientes de difusión así determinados y medidas de viscosidades de las mezclas, se calcularon los radios solvodinámicos de TMPD a cada fracción molar de las mismas. Esto dió lugar a la propuesta de un nuevo método para predecir fenómenos de solvatación preferencial a partir de la variación del radio solvodinámico de la especie electroactiva con la composición de la mezcla.

Se determinaron parámetros termodinámicos ($E_{1/2}$) para la oxidación de TMPD en distintos medios, a través de las curvas I-E cuasi-estacionarias obtenidas con UME.

Los UME también fueron utilizados para la determinación de los parámetros cinéticos de la oxidación de la TMPD mediante voltametría cíclica tanto de transitorios como cuasi-estacionaria. Este último método, recientemente propuesto, permite realizar determinaciones cinéticas en medios altamente resistivos como lo son THF con el agregado de una pequeña cantidad de electrolito soporte y n-Butanol para el cuál resulta complicado realizar estudios empleando EDTC.

Efecto de Solvente

Los estudios realizados tanto en solventes puros como en mezclas binarias de los mismos permite concluir que el solvente juega un importante rol en la termodinámica y cinética de las reacciones de transferencia electrónicas heterogéneas.

Se encontró una buena correlación multiparámetrica entre la frecuencia del máximo de la banda de absorción de TMPD y los parámetros solvatocrómicos de Taft en distintos solventes puros. El resultado muestra que tanto las propiedades dieléctricas como las

propiedades de acidez de los solventes ejercen influyen sobre el corrimiento solvatocrómico de este sustrato. También se encontró una buena correlación entre los $E_{1/2}$ de la cupla TMPD/TMPD⁺ y los parámetros mencionados arriba.

En la mayoría de las mezclas binarias estudiadas se detectó cierto grado de solvatación preferencial al analizar tanto el máximo de la banda de absorción como el radio solvodinámico de TMPD con la composición de la mezcla de solvente. El comportamiento observado fué explicado considerando interacciones específicas y no-específicas, concluyendo que las propiedades de polaridad/polarizabilidad de la mezcla son las más importantes para determinar el fenómeno de solvatación preferencial sobre TMPD. El análisis de la variación relativa de la frecuencia del máximo de absorción y del radio solvodinámico con la concentración de TMPD en el seno de la solución permiten concluir que el radio solvodinámico es una propiedad más sensible para sensar la solvatación preferencial, al menos para el sistema aquí estudiado.

Las variaciones en las constantes de velocidad de transferencia electrónica heterogénea (k_f^0) con la composición de la mezcla no pudieron ser explicadas con los modelos existentes en literatura, dado que las mismas son muy pequeñas comparadas con las variaciones encontradas en los sistemas estudiados hasta el momento. Se encontraron buenas correlaciones simples entre $\ln k_f^0$ y el parámetro de polaridad de Marcus (γ), la viscosidad ($\ln 1/\eta$) y el parámetro de solvatación (δ). Estos resultados manifiestan que tanto la dinámica de reorientación del solvente, como el parámetro de polaridad y la solvatación de la especie son los factores de importancia a través de los cuales el solvente afecta la cinética heterogénea.



Apéndice 1

La función error

La definición de la función error, $\text{erf}(x)$, es [1]:

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$$

y su complemento, $\text{erfc}(x)$:

$$\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x)$$

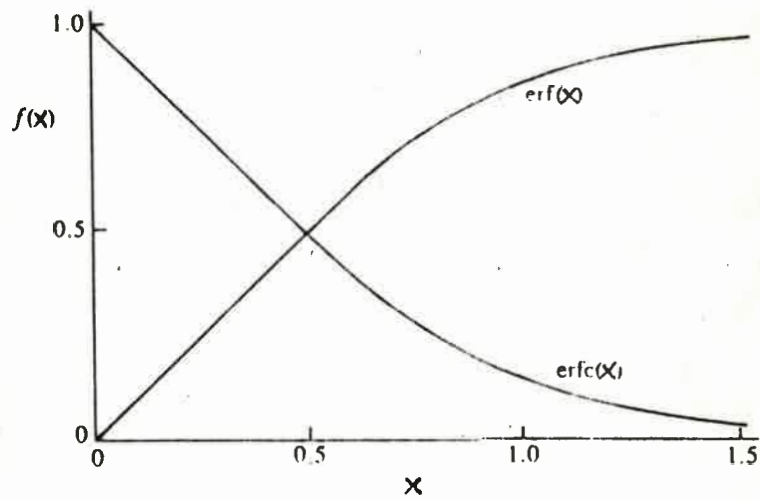
La función error representa la integral de la curva del mismo tipo que una distribución Gaussiana. Cuando $\text{erf}(0)=0$ y $\text{erf}(\infty)=1$ como se muestra en la figura.

Para $0 < x < 2$ se puede usar la expansión de Maclarin:

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5 \times 2!} - \frac{x^7}{7 \times 3!} + \frac{x^9}{9 \times 4!} \dots \right)$$

Para $x < 0,1$:

$$\text{erf}(x) \cong \frac{2x}{\sqrt{\pi}}$$

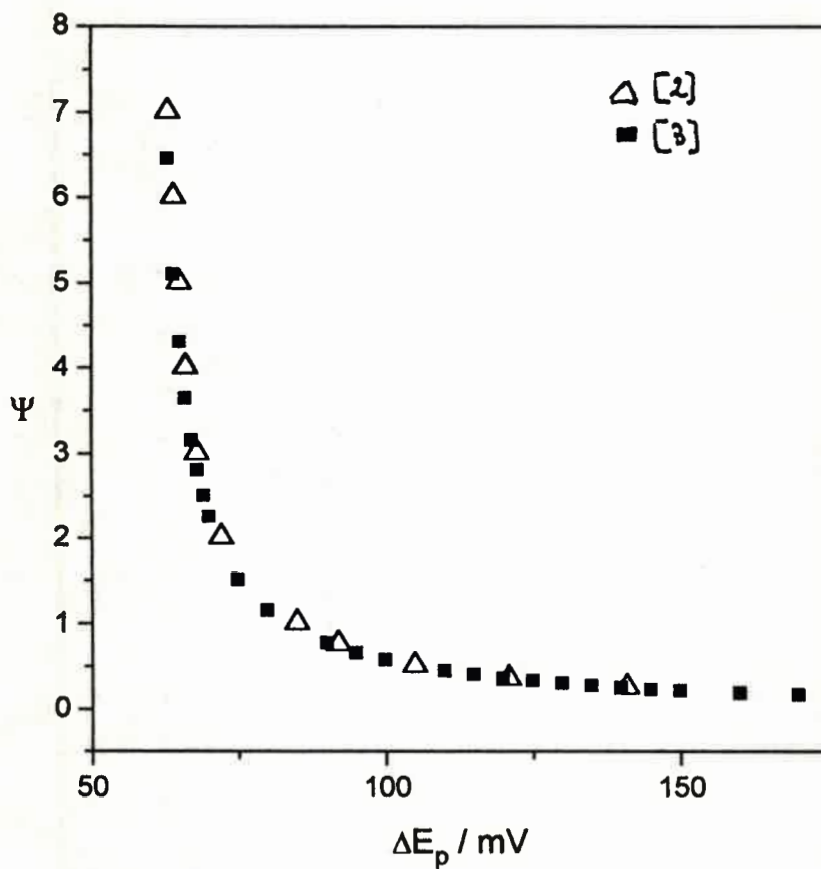


Representación gráfica de las funciones error, $\text{erf}(x)$, y $\text{erfc}(x)$, mostrando la cuasi-linearidad para valores de x pequeños

Apéndice 2

Gráfico de Ψ vs. ΔE_p y tablas de los valores graficados extraídos de las citas indicadas.

$T = 298\text{ K}$



$\Delta E_p / mV$	$\Psi [2]$
63	7
64	6
65	5
66	4
68	3
72	2
85	1
92	0,75
105	0,50
121	0,35
141	0,25

$\Delta E_p / mV$	$\Psi [3]$	$\Delta E_p / mV$	$\Psi [3]$
63	6,45	100	0,57
64	5,10	110	0,44
65	4,30	115	0,4
66	3,64	120	0,355
67	3,15	125	0,325
68	2,80	130	0,300
69	2,50	135	0,270
70	2,25	140	0,250
75	1,50	145	0,230
80	1,15	150	0,210
90	0,77	160	0,190
95	0,65	170	0,160

Apéndice 3

Parámetros empíricos y propiedades físicas de los distintos solventes puros utilizados en este trabajo.

Solvente	ϵ_s [4]	N_D [5]	π^* [5]	β [5]	α [5]	η 10³/cP [6]
ACN	37,50	14,1	0,75	0,40	0,19	0,341
DMSO	46,68	29,8	1	0,76	0,0	1,996
DMF	36,71	26,6	0,88	0,69	0,0	0,802
Bz	2,275	0,1	0,59	0,10	0,0	0,603
Tol	2,379	0,1	0,54	0,11	0,0	0,552
Hx	1,88	0,0	0,0	0,0	0,0	0,299
EE	4,335	19,2	0,27	0,47	0,0	0,238
MeOH	32,70	30,0	0,60	0,66	0,98	0,545
EtOH	24,55	32,0	0,54	0,75	0,86	1,078
Pr-2-OH	19,92	36,0	0,48	0,84	0,76	2,073
n-BuOH	17,51	29,0	0,47	0,84	0,84	3,379
THF	7,58	20,0	0,58	0,55	0,0	0,460
Ac	20,70	17,0	0,71	0,43	0,08	0,304
PC	66,1	15,1	0,83	0,40	0,0	2,513
MC	8,93	1,0	0,82	0,10	0,13	0,411

Apéndice 4

Tablas de viscosidades (η), índices de refracción (n) y densidades relativas a la del agua (δ_m/δ_{H_2O}) de las distintas mezclas, en los rangos de composición medidos. $T = 29,3$ K.

Electrolito soporte para las mezclas: ACN/DMSO, ACN/DMF, ACN/MeOH, ACN/EtOH y ACN/Pr-2-OH se utilizó 0,1 M de $NaClO_4$; para ACN/n-BuOH y ACN/Tol se utilizó 0,1 M de Bu_4ClO_4 .

Tabla 1: Mezcla: ACN/DMSO

X_{ACN}	η / cp	n	δ_m/δ_{H_2O}
1	0,371	1,3460	0,793
0,9814	0,435	1,3515	0,805
0,8738	0,567	1,3770	0,869
0,7962	0,675	1,3930	0,908
0,7274	0,797	1,4060	0,936
0,6404	1,082	1,4200	0,971
0,4849	1,420	1,4400	1,020
0,2568	2,019	1,4615	1,075
0	2,490	1,4775	1,105

Tabla 2: Mezcla: ACN/DMF

X_{ACN}	η / cp	n	δ_m / δ_{H_2O}
1	0,371	1,3460	0,793
0,9672	0,484	1,3530	0,801
0,9147	0,515	1,3580	0,816
0,8422	0,507	1,3660	0,832
0,6756	0,571	1,3835	0,866
0,4809	0,682	1,4000	0,899
0,3274	0,786	1,4135	0,922
0,1615	0,865	1,4225	0,942
0	0,934	1,4295	0,960

Tabla 3: Mezcla: ACN/TOL

X_{ACN}	η / cp	n	δ_m/δ_{H_2O}
1	0,371	1,3570	0,793
0,9011	0,398	1,3780	0,805
0,7625	0,436	1,4050	0,825
0,5854	0,483	1,4350	0,843
0,3989	0,536	1,4600	0,856
0,2025	0,600	1,4790	0,866
0	0,610	1,4950	0,870

Tabla 4: Mezcla ACN/MeOH

X_{ACN}	η / cp	n	δ_m/δ_{H_2O}
1	0,371	1,3460	0,793
0,9440	0,373	1,3460	0,796
0,8646	0,368	1,3465	0,799
0,7872	0,433	1,3450	0,800
0,6668	0,430	1,3430	0,796
0,5581	0,478	1,3420	0,802
0,4125	0,499	1,3400	0,803
0,2512	0,573	1,3370	0,801
0,1418	0,622	1,3350	0,806
0,0709	0,694	1,3340	0,805
0	0,736	1,3350	0,809

Tabla 5: Mezcla: ACN/EtOH

X_{ACN}	η / cp	n	δ_m/δ_{H_2O}
1	0,371	1,3460	0,793
0,9270	0,451	1,3480	0,799
0,7828	0,447	1,3500	0,802
0,6778	0,474	1,3520	0,814
0,5288	0,514	1,3540	0,798
0,4459	0,616	1,3570	0,808
0,2914	0,726	1,3600	0,808
0,0823	1,035	1,3630	0,803
0	1,252	1,3640	0,804

Tabla 6: Mezcla ACN/Pr-2-OH

X_{ACN}	η / cp	n	δ_m/δ_{H_2O}
1	0,371	1,3460	0,793
0,9468	0,375	1,3495	0,795
0,8324	0,660	1,3550	0,795
0,7236	0,668	1,3570	0,791
0,6178	0,881	1,3610	0,795
0,5125	0,937	1,3650	0,796
0,4275	0,982	1,3680	0,797
0,3015	1,263	1,3720	0,793
0,1602	1,669	1,3750	0,792
0	2,769	1,3780	0,792

Tabla 7: Mezcla ACN/n-BuOH

X_{ACN}	η / cp	n	δ_m/δ_{H_2O}
1	0,371	1,3570	0,796
0,9196	0,411	1,3600	0,797
0,8002	0,494	1,3650	0,803
0,6637	0,643	1,3750	0,806
0,4790	0,948	1,3840	0,811
0,2389	1,679	1,3950	0,819
0	3,054	1,4000	0,821

Apéndice 5

Permitividades dieléctricas estáticas (ϵ_s) de las mezclas ACN/MeOH y ACN/EtOH [6]

Tabla 1: Mezcla ACN/MeOH, T=298

X_{ACN}	ϵ_s
1	35,95
0,9490	35,84
0,7311	35,38
0,5610	34,98
0,3233	34,39
0,2177	34,05
0,1510	33,75
0,1023	33,51
0,0323	32,98
0	32,62

Tabla 2: Mezcla ACN/EtOH, T=293

X_{ACN}	ϵ_s
1	36,80
0,8157	33,90
0,6241	31,40
0,4246	29,20
0,2168	27,18
0	25,07

Referencias Apéndice

1- C. M. A. Brett, A. M. Oliveira Brett, "Electrochemistry, Principles, Methods and Applications", Oxford Science Publications, Oxford University Press, Oxford (1993).

2- R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, 37(1965)1351.

3- J. Heinze, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, 85(1981)1096.

4- Y. Marcus; *J. Solution Chem.*, 13(1984)599.

5- Y. Marcus, *Chem. Soc. Rev.*, 409(1993)

6- Y. Y. Akhadov, "Dielectric Properties of Binary Solutions", Ed.: Pergamon Press, London (1981).

U.N.R.C.
Biblioteca Central



59554

59554