

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
FACULTAD DE CIENCIAS

"ESTUDIOS POLAROGRAFICOS DEL Zn(II)
EN MEDIOS AGUA-UREA"

T E S I S presentada ante la Facul-
tad de Ciencias de la Universi-
dad de La Laguna para optar al
grado de Doctor en Ciencias por
el Lcdo:

BERNARDO DOMINGUEZ HERNANDEZ





UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-FÍSICA

LA LAGUNA

AGUSTIN AREVALO MEDINA, CATEDRÁTICO DE
QUÍMICA FÍSICA Y ELECTROQUÍMICA DE LA FACUL-
TAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE LA LA-
GUNA.

C E R T I F I C O:

Que la presente Memoria
ha sido realizada bajo mi dirección por
el Licenciado en Ciencias D. Bernardo Do-
minguez Hernández y constituye su Tesis
para optar al grado de Doctor en Ciencias.

Y para que así conste, firmo el pre-
sente certificado en La Laguna a quince
de Noviembre de mil novecientos setenta
y cuatro.

Deseo expresar mi profundo agradecimiento al Profesor Dr. D. Agustín Arévalo Medina, por su certera dirección, constante ayuda y estímulo que han hecho posible la realización de este trabajo.

Agradezco también al Dr. D. Sebastian Delgado su valiosa ayuda y sugerencias en la puesta a punto del Programa de análisis de las curvas i-E.

Finalmente mi gratitud a todos y cada uno de los miembros del Departamento de Química Física por sus atenciones y colaboración a lo largo de los años dedicados a la Tesis.

Bernardoff

PARTE I.- I N T R O D U C C I O N

I - INTRODUCCION

Es sabido que los estados de agregación extremos de la materia, gaseoso y sólido cristalino, no ofrecen actualmente mayores dificultades a la investigación en base a los modelos elaborados y al conocimiento de las fuerzas y potenciales intermoleculares (en su sentido mas amplio), lo que permite gran número de predicciones al orientar cualquier trabajo científico o tecnológico.

La situación es muy diferente respecto al conocimiento del estado líquido y de las disoluciones. La causa del desfase teórico es explicable si se tiene en cuenta el carácter competitivo en dicho estado entre el dinamismo cinético molecular - traslatorio y rotatorio principalmente - y la interacción molecular, cuya naturaleza puede ser de muy variado origen.

Puede sorprender que esta deficiencia de conocimiento ocurra de modo especial en el caso del agua, a pesar de ser el líquido mas utilizado y estudiado y de que algunas de sus propiedades físicas constituyan standards internacionales (punto triple, masa, densidad, viscosidad).

Las anomalías fisicoquímicas del agua son bien conocidas pero su interpretación y significado no se ha logrado todavía satisfactoriamente. El incremento de la densidad en el proceso de fusión, así como los máximos de dV/dT o dV/dP , y las peculiaridades que ofrecen las derivadas superiores al ser representadas frente a T , revelan equilibrios estructurales que pueden ser causados por transiciones de fase de segundo o mas alto orden. La cuestión de si existen o no anomalías térmicas en las propiedades físicas del agua ("picos" o "discontinuidades") es un tema polémico del máximo interes. Se trata de conocer transiciones "estructurales" de alto orden en torno a 15° , 30° , 45° y 60° median

te el análisis de segundos y terceros coeficientes de temperatura de determinadas propiedades físicas, lo que exige una experimentación de alta precisión.

Evidentemente las propiedades de transporte apoyan el criterio de líquido "estructurado". La viscosidad, por ejemplo, es mucho mas alta de lo que pudiera esperarse por su constitución química. En algunos sistemas biológicos que implican fenómenos de transporte en membranas, estas discontinuidades han sido establecidas claramente y aun en sistemas acuosos relativamente sencillos, en especial en los que la relación área:volumen es importante, tales derivadas muestran, al parecer, singularidades significativas. De hecho, el capítulo mas reciente de las investigaciones sobre el agua, y uno de los mas intrigantes, se relaciona con las observaciones de los soviéticos DERYAGIN y FEDYAKIN (1961) sobre el comportamiento del agua en películas delgadas y en tubos capilares. Las controversias en torno a una nueva modificación estructural o "poliagua" ha dado ocasión a especulaciones muy variadas mas allá del terreno puramente científico.

La capacidad del agua de actuar como disolvente de casi todas las sustancias, al menos detectablemente, dando origen en todos los casos a disoluciones no ideales, desplaza en gran manera el interés de los estudios hacia el conocimiento de las disoluciones. Realmente el agua pura es tan solo un sistema de referencia. La presencia de moléculas, iones, partículas dispersas o microorganismos, originan cambios mas o menos sutiles en las interacciones agua-agua que afectan reciprocamente las que se establecen entre soluto-soluto y agua-soluto. El tipo particular del entorno de hidratación del soluto es muy sensible a la naturaleza de las partículas disueltas o dispersas y de hecho el control de muchos procesos biológicos, técnicos, etc. en disolución, implican la modificación de di-

cho entorno por calentamiento, enfriamiento, agitación, cambios de pH o de fuerza iónica, adición de moléculas orgánicas o agentes tensoactivos, etc..

Se hace así patente que el conocimiento más profundo de las interacciones a nivel molecular en el agua y en sus disoluciones ha de conducir a avances del máximo interés tanto científico como práctico.

Una larga experiencia en este Departamento sobre el empleo y posibilidades del electrodo de gotas de mercurio, o método polarográfico, ha canalizado el estudio y análisis de los procesos implicados en la despolarización electroquímica:

- i) difusión de los iones o especies electroactivas.
- ii) equilibrios entre especies iónicas y naturaleza de los mismos.
- iii) mecanismo del fenómeno de descarga en el electrodo.

a un campo interpretativo cuyo apoyo esencial radica en las características del medio, lo que involucra inevitablemente la problemática del estado líquido.

El análisis de la variación del coeficiente de difusión de diversos iones en mezclas agua-etanol y agua-dioxano, AREVALO y cols (1974), ha revelado que junto con la influencia previsible del cambio de viscosidad han de tenerse en cuenta otras de índole estructural del medio especialmente en los dominios de composición ricos en agua. La estabilización de especies coordinadas, SEGURA (1974), y los valores de potenciales de semionda así como de los parámetros cinéticos de la descarga, requiere también un tratamiento más específico que el apoyado solo en la variación de la constante dieléctrica del medio.

La conveniencia de extender este tipo de investigacio

nes a otros sistemas mixtos es evidente, ya que del análisis comparativo pueden hacerse patentes muchas de las peculiaridades comentadas y, en definitiva, se podran obtener relaciones a nivel de estructura.

El efecto de la urea en la estructura del agua es actualmente un tema polémico (HOLTZER y EMERSON (1969), VIDULICH y colbs. (1969)). La exaltación de la solubilidad de los hidrocarburos en agua por la presencia de urea, BRUNNING y HOLTZER (1961), ha sido investigada y discutida por numerosos autores (MUKERJEE (1963), WETLAUFER (1964), KRESHECK y BENJAMIN (1964), SCHICK (1964), M.ABU-HAMDIYYAH (1965)), y en su justificación se aducen argumentos en favor del caracter "demoledor de estructura" de la urea, BEAUREGARD y BARRET (1968), así como de su carencia de todo efecto estructural, SUBRAMANIAN y colbs. (1969). La cuestión ha ganado en importancia al comprobar que las disoluciones de urea actuan como desnaturalizantes eficaces de proteínas y del ácido nucleico (SCHRIER y colbs. (1965), VON HIPPEL y WONG (1965), HERSKOVITS y colbs. (1961, 1962, 1963, 1970), y otros). No es de extrañar que el estudio de ciertas propiedades de las mezclas agua-urea relacionadas con la estructura a nivel molecular, como ocurre con la viscosidad, se haya actualizado, HERSKOVITS y KELLY (1973) MAC DONALD y Colbs. (1973), y ganen interes este tipo de estudios.

En la Tesis Doctoral de Pérez Ceballos se inició el estudio sistemático de la polarografía en estas mezclas analizando la reducción del Cd(II) en el intervalo de composición de 0 al 50% en peso de urea, al operar con diversos electrolitos de fondo y a varias temperaturas. Ultimamente en el trabajo de Tesis de Segura sobre estabilidad de especies coordinadas del Pb(II) en disolventes mixtos, se han ensayado las mezclas agua-urea por su propiedad de presentar valores mas altos de la constante dieléctrica que

el agua.

En la presente Memoria se exponen los resultados sobre el comportamiento polarográfico del ion $Zn(II)$ al utilizar como disolvente mezclas agua-urea de composición 0, 10, 20, 30, 40 y 50% en peso de urea, en presencia de los electrolitos de fondo $NaClO_4$, $NaNO_3$, NaF , $NaCl$, $NaBr$ y NaI todos 0,1M y operando a las temperaturas 5, 15, 25 y 35°C. La única referencia sobre polarografía del $Zn(II)$ en estos medios se debe a MAC DONALD y GUERRERA (1970). Estos autores calculan parámetros de activación para el flujo viscoso de mezclas agua-urea, relacionados con coeficientes de difusión del Zn^{2+} obtenidos polarográficamente en presencia de KNO_3 0,4M.

El estudio considera tanto las magnitudes difusivas del $Zn(II)$ como los parámetros de su descarga en el electrodo de gotas, en relación con las distintas variables en sayadas, y en su discusión se aplican criterios desarrollados en otros trabajos similares del Departamento para una mejor comprensión de los resultados.

La reducción polarográfica del $Zn(II)$ se caracteriza por una constante específica de velocidad k_s^0 no muy elevada, y su modificación, al variar las condiciones experimentales, puede hacer el proceso ligeramente irreversible permitiendo ensayar en el análisis de las ondas los tratamientos cinéticos de descargas "casi-reversibles", lo que amplía las informaciones acerca de la influencia de las mezclas agua-urea. La elección de los electrolitos de fondo responde a una cuestión de método. El anión ClO_4^- por su poca deformabilidad tiene poca o ninguna tendencia a formar iones complejos con el $Zn(II)$ por lo que los resultados en su presencia son exponente de la reducción de la especie simple, solvatada, $Zn(II)$ y pueden servir de referencia al analizar el comportamiento en otros electrolitos de fondo de anión mas lábil en orden a su coordinación con el

Zn(II). El empleo de la serie de haluros se justifica, de una parte, por seguir la secuencia de estos aniones en orden a su capacidad de actuar como ligandos, y de otra, por detectar la existencia de posibles efectos de adsorción específica y alteraciones en la doble capa. Para facilitar este objeto se ha mantenido como catión común el ión sodio.

PARTE II.- A P A R A T O S Y

T E C N I C A S O P E R A T O R I A S

2 - APARATOS Y TECNICAS OPERATORIAS

2.1 Aparatos productos y disoluciones

2.1.1 Aparatos

a) Polarografo. En los registros de las curvas $i-V$ se ha utilizado un polarografo Radiometer, modelo P04. Se ha operado siempre con una velocidad de registro de 100 mV/min. (la velocidad más lenta que posee este aparato) realizando todas las medidas a damping 5. La sensibilidad se ha ido variando en cada experiencia para obtener la mayor amplitud posible del polarograma dentro de las limitaciones que impone el papel de registro.

Además se comprobó periódicamente la exactitud de la rueda potenciométrica, velocidad de arrastre y sensibilidades.

b) Conductómetro. Se utilizó un conductómetro de la casa Radiometer tipo CDM 2d para obtener las conductividades de las disoluciones polarográficas. Esto nos era necesario habida cuenta de que no trabajamos con compensador de circuito y teníamos que corregir el voltaje con la caída óhmica para obtener valores del potencial operante en el circuito polarografico.

c) Potenciómetro. Para calibrar el electrodo de trabajo así como los cambios de su potencial ocasionados por la variación de la temperatura en las distintas experiencias, se ha trabajado con un potenciómetro de la casa Radiometer - pH Meter 4 tipo PHM 4c - de precisión $\pm 0,2mV$. Como electrodo de referencia se ha utilizado un E.C.S. preparado en nuestro laboratorio, en cuya elaboración se emplearon sales pro-análisis y mercurio tridestilado, siliconándose las paredes del tubo y estableciéndose la conexión eléctrica con el mercurio mediante puntas de platino, estas con la superficie amalgamada electroliti-

camente, que se unen al hilo de cobre con soldadura de plata. La union se establece a través de puentes de cloruro potasico en agar-agar y disolución de cloruro potasico saturado.

d) Regulador de vida de gota. Para mantener la vida de la gota a 4 seg. se ha empleado un Drop Life Timer, de la casa Radiometer, tipo DLT 1a, comprobando el batido del martillo con un cronometro Junghans a $\pm 0,1$ seg.

e) Termostato. Los termostatos utilizados son de la casa Haake, modelo ED Unitherm. Van provistos de una bomba de impulsión regulable que permite enviar el agua al exterior con una velocidad maxima de 10 lit/min. El baño posee una capacidad de 14 litros.

f) Criostato. Para las temperaturas inferiores al ambiente, 5 y 15°C, se ha hecho uso de un criostato de la casa Heto modelo Hetofrig tipo O3T 623 de 12 lit. de capacidad y bomba de impulsión regulable de 5 lit/min. de velocidad máxima.

g) Célula polarográfica. Es del modelo Metrohm de doble pared y cierre hermetico con 5 orificios normalizados a los que se acoplan: i) electrodo de gotas, ii) tubos de entrada y salida de gas inerte, iii) termómetro Leybold, con divisiones de 0,1°C. y iv) electrodo de calomelano saturado tipo 303 -NS Ingold.

h) Balanzas. Las pesadas, según los casos, se han verificado en un granatario de $\pm 0,1$ gr. de precisión o en una balanza monoplato de precisión $\pm 0,05$ mg, ambas de la casa Mettler.

i) Microjeringa. La adición de la sal de Zinc (II) para preparación de las disoluciones polarograficas se ha efectuado con una microjeringa "agla" de Burroughs Welcome Ltd., que opera con un volumen maximo de 0,5ml y cuyo tornillo micrometrico permite hacer lecturas con

una precisión de $\pm 0,0002\text{ml}$.

j) Calculos. Los calculos se han realizado en su mayor parte con una IBM 1130, a partir de un programa escrito en FORTRAN IV; se ha hecho uso tambien de una Olivetti 101 que opera con tarjetas magneticas asi como de una Hewlet Packard, modelo H-P 35.

2.1.2. Productos

El agua empleada en las disoluciones ha sido destilada en presencia de permanganato potasico a fin de eliminar la materia orgánica, seguida de otra destilación en aparato de vidrio Pirex de funcionamiento continuo. La usada para lavado y limpieza de material de vidrio ha sido solo desionizada mediante columnas intercambiadoras.

El mercurio se ha sometido a purificación química, batiendolo, con borboteo de aire, bajo acido sulfurico concentrado; lavado repetidas veces y bien seco, se tri-destila a presión reducida en un aparato de funcionamiento semiautomatico y caldeo electrico regulable, de la casa Gallenkamp - Towers.

El argón para eliminar el oxigeno de la disolución es de la casa Oxican, y su pureza de 99,96%.

La urea, que sirvió como codisolvente, es producto Merck de calidad pro-analisis. Se comprobaron algunas de sus constantes físicas tales como punto de fusión, densidad y viscosidad en agua a 25°C a varias concentraciones, International Critical Tables (1926-1933). Sometida a purificación por recristalización obtuvimos identicos valores, por lo que se renunció a efectuar dicha operación.

El sulfato de zinc que se empleó es producto Merck y de calidad pro-analisis, así como las sales sódicas de los aniones perclorato, fluoruro, cloruro y nitrato que sirvieron como electrolitos de fondo. El bromuro sódico

de la casa Merck de calidad purísimo y el ioduro sodico de la casa May&Baker.

2.1.3. Disoluciones

Se prepararon 250ml. de sulfato de zinc aproximadamente 0,33 M. por pesada directa, valorandol luego por electrodeposito siguiendo las indicaciones recomendadas por TREADWELL, F.P. (1945).

Las mezclas agua-urea utilizadas como disolventes, de composición: 0, 10, 20, 30, 40 y 50% en peso de urea, se prepararon por pesada directa en un granatario. Para evitar en las disoluciones concentradas que la tendencia a trepar por las paredes pueda alterar la composición, se introducía primero la urea, sólida, y luego el agua, con lo cual, si no se agitaba quedaba una capa de agua superior con una concentración de urea minima. Esta agitación se realizaba solo minutos antes de preparar la disolución.

Las disoluciones a polarografiar se prepararon en un aforado de 100c.c. En el se introducía la cantidad de electrolito soporte, pesada en la balanza, necesaria para conseguir una concentración 0,1 M. y se disolvía con la mezcla agua-urea correspondiente; luego se añade con la microjeringa la cantidad de sulfato de zinc para que sea 1 mM y finalmente se enrasa el matraz con la mezcla disolvente.

Estas disoluciones suelen alterarse con el transcurso del tiempo, por lo cual, se polarografiaban antes de las 48 horas de su preparación.

Se utilizaron como electrolitos soportes las sales sodicas de los aniones: perclorato, nitrato, fluoruro, cloruro, bromuro y ioduro en cada una de las seis mezclas de disolvente. Las del 50% precipitan ya antes de los 15°C, por lo que se decidió no preparar las disolu-

ciones a tantos por cientos de urea superiores a él, ya que obligaría a trabajar a temperaturas demasiado elevadas, lo que nos desviaría de los límites impuestos al estudio.

2.2. Métodos experimentales

2.2.1. Técnicas operatorias

El proceso de trabajo experimental se ha llevado a cabo de la forma siguiente. Se ponen en funcionamiento los tres termostatos, y el criostato y se conectan a la red polarografo, potenciómetro y conductómetro. Al cabo de una hora aproximadamente se comprueban los test de funcionamiento del polarografo, se ajusta el potenciómetro y se contrasta el E.C.S. de trabajo frente al E.C.S. de referencia.

Luego se introducen en la célula polarografica unos 20 cc. de disolución en estudio y unos 8 cc. en un saturador también de doble pared para termostatar. Se abre y regula el paso de argón que pasa primero por el saturador, con lo cual se satura, lava y alcanza la temperatura correspondiente antes de pasar por la célula para eliminar el oxígeno.

Se fija la altura de reserva de mercurio, se aplica al capilar el martillo del Drop life timer y se lleva este a un valor próximo a 4 seg. controlado con la ayuda del cronómetro.

Al cabo de 20 min. aproximadamente se ha eliminado todo el oxígeno y se mantiene asimismo una atmósfera inerte sobre la disolución interrumpiéndose entonces el paso de argón.

Después de haber comprobado que se mantiene la temperatura deseada se coloca el damping del polarografo en posición 5, la velocidad de arrastre del papel en 100mV/min. para reducir al máximo los efectos de inercia de la

señal del aparato y se coloca la rueda potenciométrica en el voltaje inicial que ha sido siempre de $-0,7$ volt. Se hacen las conexiones al polarógrafo, una del electrodo de gotas de mercurio y otra del E.C.S., y se busca aquella sensibilidad que dé una onda máxima dentro de las limitaciones que marca el papel de registro.

A continuación se registran dos polarogramas, aplicando el potencial en uno u otro sentido (posición "forward" y "reverse" del P04) y en un intervalo de $-0,7$ a $-1,2$ voltios. Se mide la conductividad de la disolución conectando al conductómetro los terminales procedentes del electrodo de gotas y del de referencia, leyendo el valor máximo de la oscilación.

Esta técnica se realiza para cada una de las temperaturas en estudio, haciendo burbujear argón mientras cambia esta, con el fin de conseguir que la disolución se homogenice y eliminar las trazas de oxígeno que puedan penetrar durante el tiempo que transcurre hasta alcanzarse la nueva temperatura.

El flujo de mercurio se determina con la rueda potenciométrica fija en $-1,2$ voltios, potencial en el cual se ha alcanzado el valor límite de la corriente polarográfica. Se recogen 20 gotas con un dispositivo ya descrito, AREVALO y cols. (1974), controlando el tiempo de caída con un cronómetro; el glóbulo de mercurio se lava repetidas veces con agua destilada, se seca y se pesa en la balanza.

Estas determinaciones se realizan al menos tres veces para cada tipo de goteo y presión de flujo a fin de confirmar la concordancia de los datos y promediar resultados.

Las temperaturas de 25 y 35 °C. se consiguieron con termostatos independientes, la de 15 °C. con otro que era refrigerado por el criostato y la de 5 °C. directamente con el criostato. Para que en el cambio de temperatura no

se perdiese tanto tiempo, se ideó un sistema con las conexiones que permitía utilizar cualquiera de los cuatro sistemas de estabilización de temperaturas directamente en el sistema célula-saturador.

2.2.2. Estudios a concentración variable

Estos estudios se han realizado a tres concentraciones diferentes de zinc (II): 0,5, 1,0 y 1,5 mM. Se hicieron a 25°C, goteo controlado a 4,06 seg. y presión eficaz de 47,0cm. a la que le corresponde un flujo de 1,391 mg/seg. Por ofrecer más garantías se prefirió preparar las tres disoluciones por separado en vez de hacer adiciones sucesivas con la microjeringa a la disolución de partida.

2.2.3. Variación de la presión de flujo

Estas experiencias se realizaron también a 25°C y concentración de Zn(II) 1,0mM, con vida de gota controlada. Se utilizó la misma disolución del estudio de concentraciones, obteniendo los nuevos polarogramas a 3 nuevas alturas de la reserva de mercurio: 33,1, 48,7 y 64,7 cm. a las que corresponden flujos de 0,905, 1,391 y 1,881 mg/seg, respectivamente.

La diferencia de niveles entre el extremo inferior del capilar y la superficie de la reserva de mercurio, se determina con toda precisión mediante un catetómetro. A la presión de mercurio aplicada, se opone la contrapresión por efecto de inmersión del capilar en la disolución, prácticamente despreciable, y la debida al efecto de tensión interfacial entre el mercurio y la disolución, de la que no hemos encontrado datos bibliográficos; por ello, la corrección de vida a este último la hemos realizado mediante la expresión

$$h = \frac{a}{(m \cdot \tau)^{1/3}} \quad (\text{cm})$$

donde "m" es el flujo de mercurio en mg/seg. " τ " es la vida de la gota en seg. y "a" es la constante relacionada con la tensión interfacial. Se ha tomado para "a" el valor de 3,1, adecuado a numerosos electrolitos de fondo en medios acuosos usuales en polarografía, KOLTHOFF y LINGANE (1952). Con esta corrección a la altura medida obtenemos la altura eficaz.

2.2.4 Influencia de la temperatura

Para observar los efectos de la temperatura sobre la corriente de difusión, se registran polarogramas a 5, 15, 25 y 35 °C, manteniendo la presión eficaz, la vida de la gota y la concentración de Zn(II) constante.

2.3 Obtención y análisis de datos

El registro de los polarogramas va seguido de la determinación de la corriente de difusión, i_d .

Para ello se parte de los polarogramas "forward" y "reverse" y se dibujan superpuestos en papel milimetrado transparente, lo que permite obtener una curva media i-V de ambos, corregida del efecto de inercia inherente al sistema de inscripción. De hecho, en las condiciones de registro señaladas, el desfase entre ambas curvas es muy pequeño.

La corriente de difusión se determina como diferencia entre el valor límite de la corriente polarográfica a -1,2 volt. y la correspondiente residual extrapolada a este potencial por prolongación de la línea que la define en el polarograma.

La elección de este criterio de estimación del valor de la corriente residual, producida especialmente por fenómenos electrocinéticos localizados en la interfase Hg/disolución, es el resultado de las siguientes comprobaciones:

- a) Registro de la corriente residual en ausencia de despolarizador en condiciones idénticas a la del polarograma con sustancia electroactiva, para su posterior superposición.
- b) Registro de dicha corriente a sensibilidad 1, o menor, y construcción de graficas con las lineas de la sensibilidades del trabajo, calculadas previamente por transformación de aquellas, o bien, solamente, por cálculo del valor a $-1,2$ volt. equivalente a otra sensibilidad, para su consiguiente sustracción de la corriente limite .
- c) Extrapolación de la linea inicial del polarograma con despolarizador.

En nuestras condiciones experimentales estos tres posibles criterios para la corrección de la influencia de la corriente de carga en la corriente de difusión, manifestaron ser de idéntica precisión, por lo que aplicamos sistemáticamente el último de ellos dada su mayor simplicidad.

La intensidad de la corriente de difusión se obtiene al transformar esta distancia, en mm., a μA de acuerdo con el factor correspondiente a la sensibilidad a la que se ha efectuado el registro.

Con la corriente de difusión podremos obtener ya la constante de difusión (I_d) y el coeficiente de difusión, (D). La representación de $\log. i_d$ y de $\log D$ frente a la temperatura da una linea cuya pendiente permite estimar el coeficiente de temperatura de dichas magnitudes. La representación de $\log D$ frente a la inversa de la temperatura absoluta da a conocer la energía de activación del flujo difusivo.

De la curva $i-V$, media de la "forward" y "reverse", se toman parejas de valores $i_t - V$, siendo i_t la corrien-

te leída hasta la línea 0 de corriente a dicho valor de V . Este voltaje, V , corregido por la caída óhmica, iR , da el potencial aplicado E . Con estos datos efectuamos la representación $\log(i_d - i)/i$ frente a E de la cual pueden conocerse las características del proceso en orden a su reversibilidad. Del análisis de estas gráficas según el método de RUZIC y cols. (1971) se obtiene el potencial de semionda reversible, $E_{1/2}^R$ y el coeficiente de transferencia, α , junto con otros datos, que llevan al cálculo de la constante de velocidad, k_s .

Ya que el electrodo de calomelanos queda introducido en la célula y que los potenciales son función de la temperatura, a fin de poder referir los valores obtenidos de $E_{1/2}^R$ a un E.C.S. a 25 °C., es necesario corregirlos adecuadamente; para ello, a lo largo del estudio, se ha medido, a las diversas temperaturas, la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia a 25°C.

PARTE III.- R E S U L T A D O S

E X P E R I M E N T A L E S

3 - RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1 Morfología de las ondas

Las ondas del Zn(II) quedan, en todos los electrolitos y a todos los porcentajes de urea, bien definidas. Los problemas que se vieron en el estudio del Cd(II), PEREZ CEBALLOS, J. (1974), relativos a máximos de primera especie en el caso del NaI, no se observan en este trabajo debido a que el intervalo de potenciales en el cual ocurre la reducción del Zn(II), -0,7 a -1,2 V., es muy negativo respecto a la zona del máximo electrocapilar.

La simetría de los picos en los polarogramas es buena, si bien disminuye a medida que desciende la temperatura, siendo máxima pues a 35°C y notándose la diferencia a 5°C. El apreciar la variación de simetría al aumentar el tanto por ciento en peso de urea, es más difícil puesto que en la mayoría de los electrolitos la reversibilidad es total a todas las temperaturas. Sin embargo se puede ver, sobre todo en NaF, electrolito en el cual la simetría es menor, que el aumento del tanto por ciento de urea provoca un aumento de reversibilidad y por tanto de la simetría de la onda.

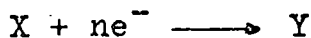
Estas apreciaciones se corroboran con el análisis de las curvas $\log(i_d - i)/i$ vs. E.

3.2 Magnitudes difusivas

En el proceso polarográfico y como consecuencia de la polarización electroquímica, el paso total de corriente tiende hacia un valor límite de cuyo análisis puede obtenerse una información válida sobre el mismo. Esta corriente está integrada por las aportaciones de las corrientes difusivas, migratorias y de carga y ocasionalmente además por las de fenómenos de adsorción, cinéticos

y catalíticos.

En una reducción electroquímica sencilla del tipo:



pueden intervenir los siguientes procesos, AREVALO (1958):

- a) Reducción directa de X, o bien de X', a través del equilibrio $X \rightleftharpoons X'$, en cuyo caso habrá de tenerse en cuenta la cinética de esta reacción antecedente.
- b) Difusión de X o X' hacia el electrodo.
- c) Adsorción en la superficie del electrodo.
- d) Transferencia electrónica, que puede constar de una o varias etapas.
- e) Desorción de Y', producto de la reducción, de la superficie electroquímica o formación de amalgamas en el electrodo de gotas.
- f) Difusión de Y' hacia el interior de la solución o hacia el interior de la gota respectivamente.
- g) Equilibrio de conversión del producto de reducción Y' con la forma más estable Y.

De todos ellos el difusivo ocupa un lugar primordial y fué precisamente a partir del estudio de la corriente de difusión por ILKOVIC (1934), cuando la polarografía adquiere verdadero rigor científico.

ILKOVIC aplica al electrodo de gotas los resultados que a partir de la ley de FICK se deducen para la difusión plana y establece, para cada valor del potencial, la dependencia de la corriente límite de difusión con las variables electroquímicas: m = flujo de mercurio del capilar, en mgr/seg. y t = vida de la gota, en segundos, y con las propias de las sustancias reactivas: n = número de electrones intercambiados, D = coeficiente de difusión de

la especie reducible, en $\text{cm}^2/\text{seg.}$ y $c.$ = concentración de sustancia electroactiva, en mM , de acuerdo con:

$$i_d = 709. n. D^{\frac{1}{2}}. t^{1/6}. m^{2/3}. c \quad (1)$$

La validez de esta ecuación ha sido estudiada por numerosos autores, que proponen correcciones empíricas y comprueban el valor del exponente a que viene afectado la vida de la gota. La función $i = f(t)$ varía por la polarización de concentración que se crea durante el período de formación de la gota, KUTA y SMOLER (1962), debido a que la electrolisis realizada en una gota provoca el agotamiento parcial del despolarizador en las inmediaciones del electrodo, pero puede evitarse operando con primeras gotas, cuidando de aplicar el voltaje en el momento de caída de una de ellas, o bien utilizando capilares con el extremo en ángulo de 45° , SMOLER (1963), en los que la caída de la gota arrastra nueva solución al orificio del capilar, eliminando así la transferencia de polarización de concentración a las gotas siguientes.

LINGANE y LOVERIDGE (1950), son los primeros en corregir dicha ecuación teniendo en cuenta la esfericidad de la gota, pero posteriormente KOUTECKY (1952-53) y MATSUDA (1953) realizan un tratamiento más riguroso en este sentido, teniendo en cuenta además el efecto de crecimiento de ella, proponiendo respectivamente las ecuaciones:

$$i_d = i_{d_{\text{Ilk.}}} (1 + 39 Z + 150 Z^2) \quad (2)$$

$$i_d = i_{d_{\text{Ilk.}}} (1 + 23,5 Z + 62,9 Z^2) \quad (3)$$

siendo $i_{d_{\text{Ilk.}}}$ la ecuación (1) y $Z = D^{\frac{1}{2}}. t^{1/6}. m^{-1/3}$

Debe tenerse en cuenta que en la práctica polarográfica las indicaciones del galvanómetro o la traza del sistema de inscripción no siguen al cambio instantáneo de i_d

sino que oscila en torno a un valor medio que coincide en general con el calculado a partir de:

$$\bar{i}_d = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} i_d \cdot dt$$

donde τ es la vida de la gota. Esto equivale a poner:

$$\bar{i}_d = \frac{6}{7} i_{d_{\text{maxima}}}$$

Referidos a este valor medio, las ecuaciones 1), 2) y 3) vienen expresadas por:

$$i_d = 607 \cdot n \cdot D^{\frac{1}{2}} \tau^{1/6} \cdot m^{2/3} \cdot c \quad (4)$$

$$i_d = i_{d_{\text{Ilk.}}} (1 + 34,7 \cdot Z + 100 \cdot Z^2) \quad (5)$$

$$i_d = i_{d_{\text{Ilk.}}} (1 + 20,5 \cdot Z + 42 \cdot Z^2) \quad (6)$$

La proporcionalidad de la corriente limite de difusión con la concentración de sustancia electroactiva, es la de mayor importancia de cuantas se deducen de la ecuación de ILKOVIC y de las modificadas; este es el fundamento del analisis polarografico cuantitativo y se ha comprobado con toda precisión.

La proporcionalidad de i_d respecto al producto $m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$, puede referirse, a su vez, a otra variable mas inmediata, la presión eficaz de flujo, h_{ef} , ya que al ser $m = k_1 \cdot h_{ef}$ y $\tau = k_2/h_{ef}$ resulta al aplicarlo a la ecuación de Ilkovic: $i_d = k \cdot h_{ef}^{\frac{2}{3}}$. Esta proporcionalidad no se mantiene rigurosamente de emplear las ecuaciones corregidas; no obstante la desviación es muy pequeña y con capilares ordinarios viene a ser del orden del error experimental. En el caso particular de que el goteo sea controlado mecanicamente resultaría τ independiente de h_{ef} y $m = k_1 \cdot h_{ef}$, de donde $i_d = k \cdot h_{ef}^{\frac{2}{3}}$.

Estas relaciones se utilizan como criterio para veri-

ficar el control difusivo de un proceso electródico.

La influencia de la temperatura sobre la corriente de difusión puede calcularse teóricamente derivando la ecuación (4), en la que solo D, m y τ dependen de la temperatura; así el coeficiente de temperatura viene dado por:

$$\alpha_{i_d} = \frac{1}{i_d} \frac{d i_d}{dT} = \frac{1}{2D} \frac{dD}{dT} + \frac{2}{3m} \frac{dm}{dT} + \frac{1}{6t} \frac{dt}{dT}$$

lo que obliga a conocer los coeficientes de temperatura del coeficiente de difusión, del flujo y de la vida de la gota, respectivamente. De forma experimental se determina a partir de la pendiente de la recta tangente a la curva, en el punto correspondiente a 25°, en la representación de $\log i_d$ frente a T, puesto que

$$\alpha_{i_d} = \frac{1}{i_d} \frac{d i_d}{dT} = 2,303 \frac{d \log i_d}{dT} \quad (7)$$

Este ha sido el criterio seguido en nuestro estudio.

También se ha calculado la variación del coeficiente de difusión con la temperatura, α_D , por tratamiento análogo de la representación de $\log D$ vs. T.

WALKLEY (1941) y LINGANE (1943), reagrupando términos, con fines prácticos, en la ecuación (4), introducen el término "constante de la corriente de difusión" que viene a ser un parámetro característico de cada sistema, con independencia de la concentración de despolarizador y de las características capilares; viene dado por:

$$I_d = 607 n D^{\frac{1}{2}} = \frac{i_d}{c \cdot m^{2/3} \tau^{1/6}} \quad (8)$$

La constancia de I_d , como consecuencia de n y D que son características de las sustancias y de la disolución de fondo en estudio, a una temperatura determinada, implica la del segundo miembro. Ello permite comparar los re-

sultados de distintos experimentadores, con independencia de las características del capilar utilizado y del valor de la concentración.

Sin embargo LINGANE y LOVERIDGE (1944) encontraron que la constante de difusión dependía de las características capilares, lo que ha sido confirmado posteriormente por numerosos autores y está de acuerdo con la formulación de las ecuaciones (5 y (6 . No obstante, para las condiciones de flujo y vida de gotas normales en los trabajos polarográficos, la variación de dicha magnitud no suele sobrepasar el 5%.

De acuerdo con (8 , las ecuaciones (2 y (3 podrían escribirse:

$$I_d = 607 n D^{\frac{1}{2}} (1 + 34,7 Z + 100 Z^2) \quad (9)$$

$$I_d = 607 n D^{\frac{1}{2}} (1 + 20,5 Z + 42 Z^2) \quad (10)$$

Si en estas expresiones despreciamos el termino en Z^2 , que introduce correcciones del mismo orden o inferior al de los errores experimentales, se pueden obtener los coeficientes de difusión según Koutecky o Matsuda a partir de las expresiones (9 ó (10 respectivamente, como ecuaciones de segundo grado. El coeficiente de difusión según Ilkovic lo obtendríamos a partir de la ecuación (8.

STREHLOW y STACKELBERG (1950) comprobaron que, independientemente de la presencia de gelatina, como supresor de maximos, la expresión :

$$I_d = 607 n D^{\frac{1}{2}} (1 + 17 Z) \quad (11)$$

se ajusta bien a los valores experimentales.

La posibilidad de calcular coeficientes de difusión de la sustancia electroactiva a partir de datos polarográficos, queda, pues, condicionada a la determinación

correcta de i_d y a la ecuación teórica empleada. La medida rigurosa de i_d se obtiene cuando las gotas se enfrentan con la disolución en ausencia de cambios locales de concentración originadas por electrolisis precedentes y, además, la corriente se registra instantáneamente con un sistema libre de inercia. No obstante, las desviaciones al emplear valores medios de i_d y capilares no acodados, no afectan la información relativa que puede alcanzarse de la magnitud de D , obtenido a partir de una ecuación adecuada de i_d .

El análisis de los coeficientes de difusión en relación con los efectos de la temperatura, puede efectuarse mediante la ecuación de Arrhenius

$$D = D_0 e^{-\frac{Q_D}{RT}} \quad (12)$$

en la cual Q_D es la energía de activación del flujo difusivo y D_0 un término dependiente de la entropía. Con ello se obtiene de las magnitudes de activación, una información sobre el mecanismo de transporte del ion en estudio.

3.2.1. Naturaleza difusiva de la descarga del Zn(II)

En las tablas 3.1 y 3.2 figuran los resultados de las relaciones $i_d/c_{\text{Zn(II)}}$ y $i_d/h_{\text{ef}}^{2/3}$, para el NaClO_4 a los seis tantos por ciento de urea y a 25°C , así como las correspondientes constantes de difusión.

La proporcionalidad entre la corriente límite y la concentración se ha ensayado a tres concentraciones de Zn(II), 0,5, 1 y 1,5 mM. aproximadamente; en todos los casos la relación i_d/c puede considerarse constante dentro de un error inferior al 1%; se observa una disminución al aumentar la concentración de urea que llega a ser del 30% a la concentración más elevada.

El efecto de la presión de flujo se ha estudiado para tres alturas eficaces: 33, 49 y 65 cm aproximadamente, en.

TABLA 3.1

Corrientes de difusión en función de la concentración de Zn(II). Electrolito de fondo: NaClO_4 0,1M; t_s : 25,0°C; τ (contr.): 4,06 seg; h_{ef} : 47,0 cm; m : 1,391 mg/seg; C_I : 0,496 mM; C_{II} : 0,991 mM; C_{III} : 1,487 mM.

% urea	$C_{\text{Zn(II)}} \text{ (mM)}$	$i_d \text{ (}\mu\text{A)}$	$i_d/C_{\text{Zn(II)}}$	I_d	$I_d \text{ (media)}$
0	I	2,66 ₁	5,37	3,41	3,41
	II	5,33 ₁	5,38	3,42	
	III	7,98 ₄	5,37	3,41	
10	I	2,49 ₆	5,03	3,19	3,20
	II	4,99 ₁	5,04	3,20	
	III	7,48 ₉	5,04	3,20	
20	I	2,37 ₃	4,78	3,04	3,04
	II	4,74 ₁	4,78	3,04	
	III	7,11 ₄	4,78	3,04	
30	I	2,26 ₄	4,56	2,90	2,91
	II	4,53 ₈	4,58	2,91	
	III	6,81 ₀	4,58	2,91	
40	I	2,06 ₆	4,17	2,65	2,65
	II	4,13 ₃	4,17	2,65	
	III	6,24 ₃	4,20	2,67	
50	I	1,82 ₉	3,69	2,34	2,36
	II	3,67 ₆	3,70	2,36	
	III	5,51 ₈	3,71	2,36	

TABLA 3.2

Corrientes de difusión en función de la altura de la reserva de mercurio. Electrolito de fondo: NaClO_4 0,1M; $t_a: 25^\circ\text{C}$; $C_{\text{Zn(II)}}: 0,991 \text{ mM}$; $\tau(\text{contr.}): 4,06 \text{ seg}$; $h_{\text{ef I}}: 33,1 \text{ cm}$; $m_{\text{I}}: 0,9055 \text{ mg/seg}$; $h_{\text{ef II}}: 48,7 \text{ cm}$; $m_{\text{II}}: 1,391 \text{ mg/seg}$; $h_{\text{ef III}}: 64,7 \text{ cm}$; $m_{\text{III}}: 1,881 \text{ mg/seg}$.

% urea	h_{ef}	i_d (μA)	$i_d/h_{\text{ef}}^{2/3}$	I_d	I_d (media)
0	I	4,00 ₂	0,40	3,41	
	II	5,33 ₁	0,41	3,42	3,42
	III	6,52 ₂	0,41	3,42	
10	I	3,75 ₀	0,36	3,19	
	II	4,99 ₁	0,37	3,20	3,20
	III	6,08 ₅	0,37	3,19	
20	I	3,52 ₇	0,34	3,01	
	II	4,74 ₁	0,35	3,04	3,04
	III	5,79 ₉	0,36	3,04	
30	I	3,41 ₀	0,33	2,91	
	II	4,53 ₈	0,34	2,91	2,91
	III	5,53 ₂	0,34	2,90	
40	I	3,08 ₇	0,31	2,63	
	II	4,13 ₃	0,32	2,65	2,63
	III	5,00 ₆	0,32	2,62	
50	I	2,76 ₅	0,27	2,36	
	II	3,67 ₆	0,28	2,36	2,36
	III	4,52 ₃	0,29	2,37	

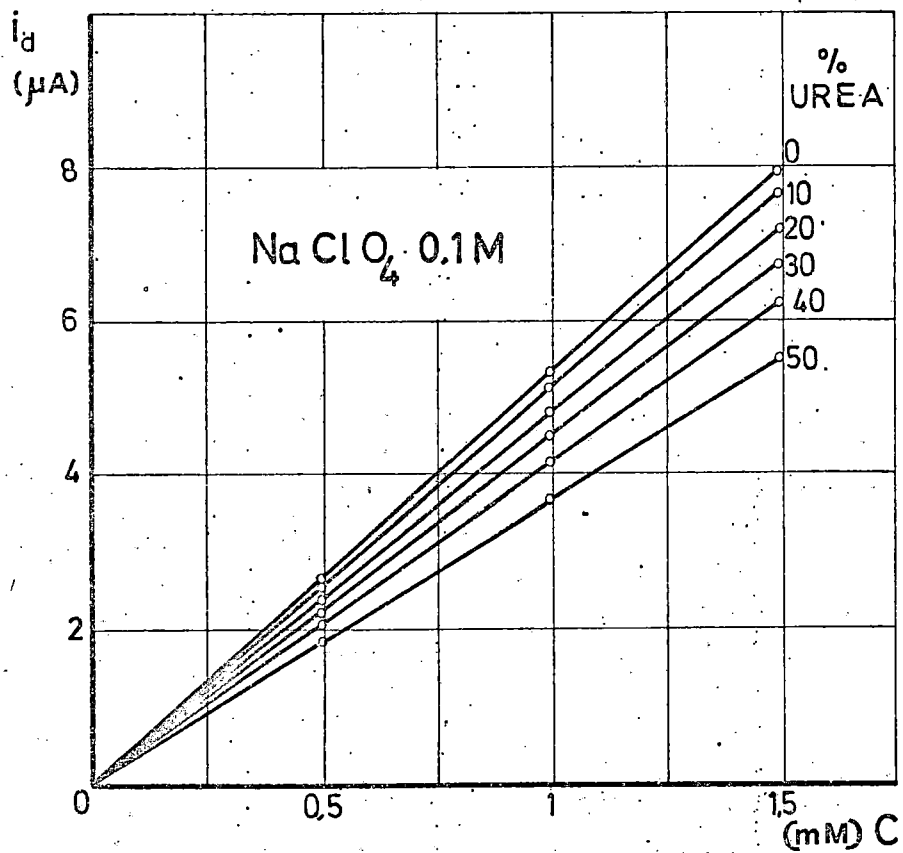


Fig. 3.1

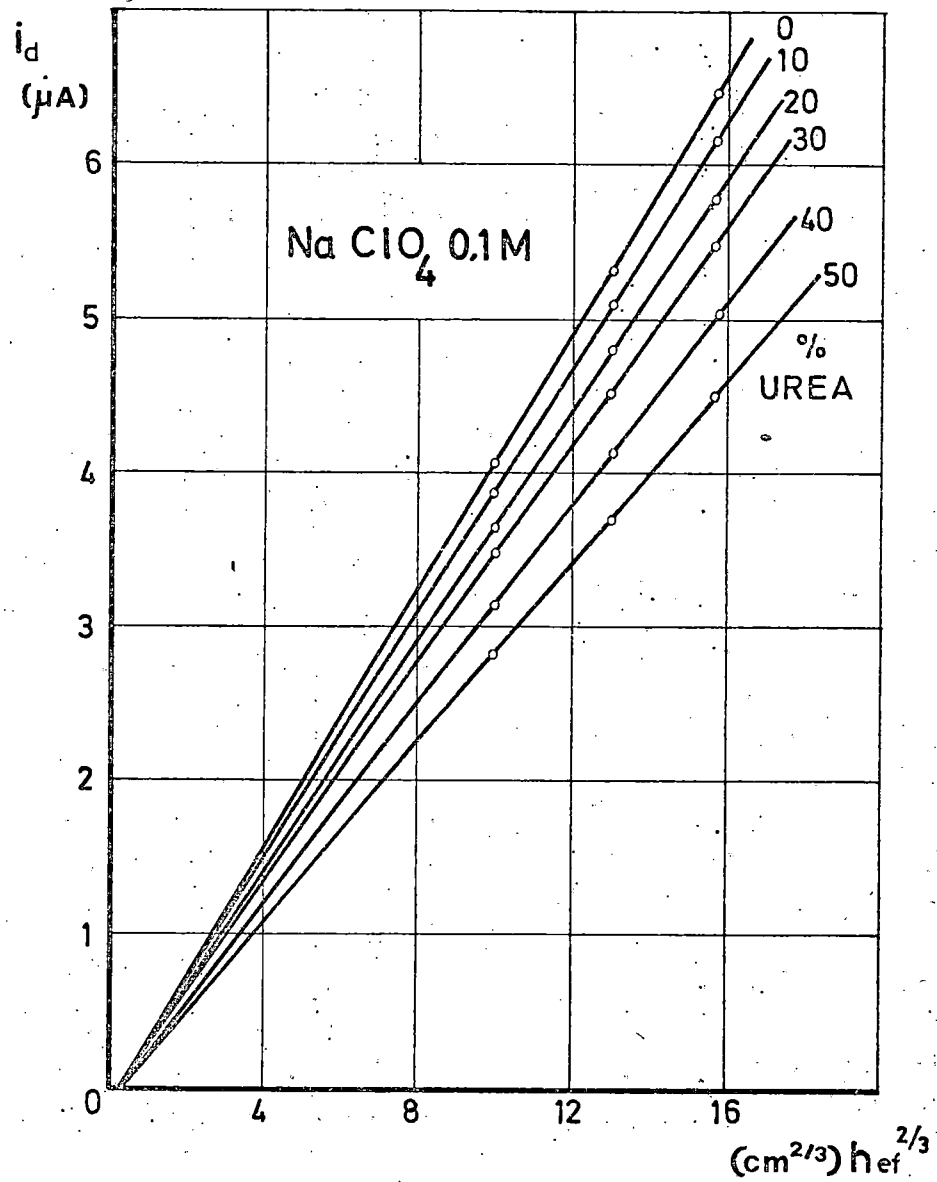


Fig. 3.2

NaClO_4 a 25°C . y vida de gota controlada a 4,0 seg. El cociente $i_d/h_{ef}^{2/3}$ se mantiene sensiblemente constante dentro de un margen del 2%, disminuyendo con el contenido de urea hasta un 30% a la concentración máxima de esta:

En las figs. 3.1 y 3.2 se refleja graficamente la proporcionalidad $i_d \propto c$ e $i_d \propto h_{ef}^{2/3}$ respectivamente. En la última se observa que la línea corta al eje de ordenadas ligeramente por debajo del origen.

Estos resultados confirman que la corriente límite del Zn(II) en las mezclas agua urea queda controlada por la difusión, siendo por tanto válida la aplicabilidad de la ecuación de Ilkovic.

3.2.2. Coeficiente de temperatura de i_d

Las gráficas 3.3. a 3.8 muestran las variaciones de $\log i_d$ con la temperatura para los seis electrolitos de fondo estudiados. A pesar de que por los puntos experimentales se podría trazar una recta, hemos considerado mas correcto mantener la curvatura y trazar la tangente por el punto correspondiente a 25°C . La pendiente de esta línea corresponde con el coeficiente de temperatura de la corriente de difusión. Los resultados figuran agrupados, por electrolitos, en las Tablas 3.3 a 3.8. Se puede observar que las variaciones no son muy grandes, notandose en todos su tendencia a disminuir al ir aumentando el % de urea.

3.2.3. Constante y coeficiente de difusión

En las Tablas 3.9 a 3.14 figuran los valores de las constantes de difusión y coeficientes de difusión de Ilkovic y Matsuda para cada electrolito.

Las constantes de difusión se han calculado a partir de la ecuación (8 por ser la expresión mas generalizada en las referencias bibliograficas.

Las I_d disminuyen con regularidad al aumentar la

TABLA 3.3

Corrientes de difusion en funcion de la temperatura en
 NaClO_4 : 0,1M; $\text{C}_{\text{Zn(II)}}$: 1,008 mM; τ (contr.): 4,06 s \acute{e} g; m : 1,395
 mg/seg.

% urea	T° ($^{\circ}\text{C}$)	i_d (μA)	$\left(\frac{d \ln i_d}{d T}\right)_{25^{\circ}\text{C}} \cdot 10^2$
0	5	4,02 ₄	1,28
	15	4,72 ₇	
	25	5,42 ₁	
	35	6,12 ₃	
10	5	3,74 ₅	1,23
	15	4,41 ₂	
	25	5,09 ₂	
	35	5,75 ₇	
20	5	3,50 ₆	1,20
	15	4,16 ₉	
	25	4,83 ₀	
	35	5,48 ₀	
30	5	3,34 ₀	1,16
	15	3,97 ₀	
	25	4,62 ₉	
	35	5,29 ₃	
40	5	3,05 ₂	1,08
	15	3,64 ₁	
	25	4,22 ₂	
	35	4,81 ₆	
50	25	3,72 ₅	1,04
	35	4,29 ₈	

TABLA 3.4

Corrientes de difusion en funcion de la temperatura en
 NaNO_3 0,1M; $\text{C}_{\text{Zn(II)}}$: 1,008 mM; τ (contr.): 4,01 seg; m : 1,371
 mg/seg.

% urea	T° ($^{\circ}\text{C}$)	i_d (μA)	$\left(\frac{d \ln i_d}{d T}\right)_{25^{\circ}\text{C}} \cdot 10^2$
0	5	3,86 ₂	1,33
	15	4,56 ₅	
	25	5,26 ₈	
	35	5,99 ₂	
10	5	3,67 ₅	1,25
	15	4,35 ₃	
	25	5,02 ₈	
	35	5,70 ₃	
20	5	3,47 ₂	1,18
	15	4,11 ₃	
	25	4,74 ₉	
	35	5,39 ₆	
30	5	3,21 ₅	1,10
	15	3,80 ₄	
	25	4,40 ₁	
	35	5,00 ₀	
40	5	2,90 ₉	1,01
	15	3,45 ₅	
	25	4,00 ₅	
	35	4,55 ₇	
50	25	3,53 ₉	0,96
	35	4,06 ₃	

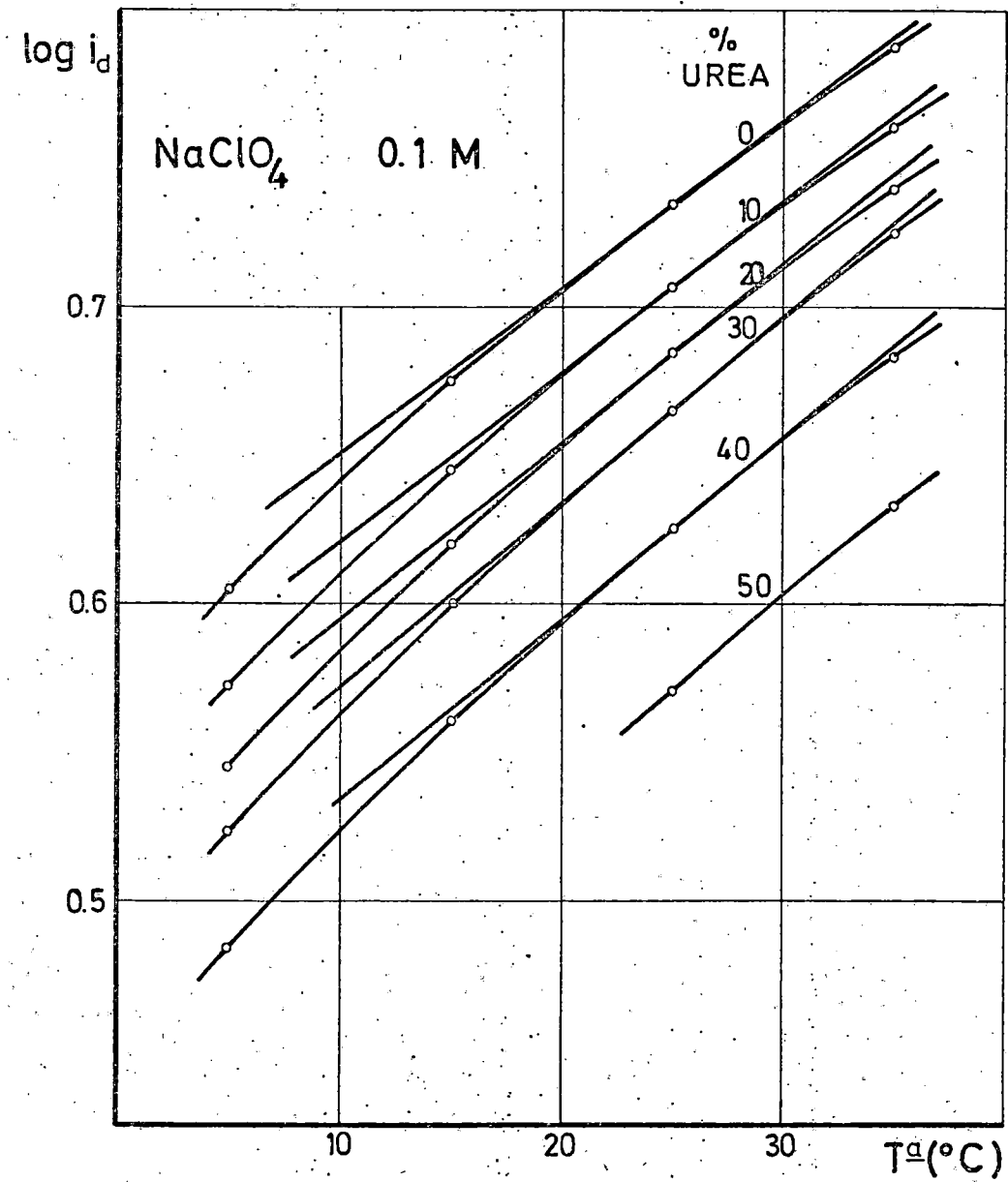


Fig. 3.3.

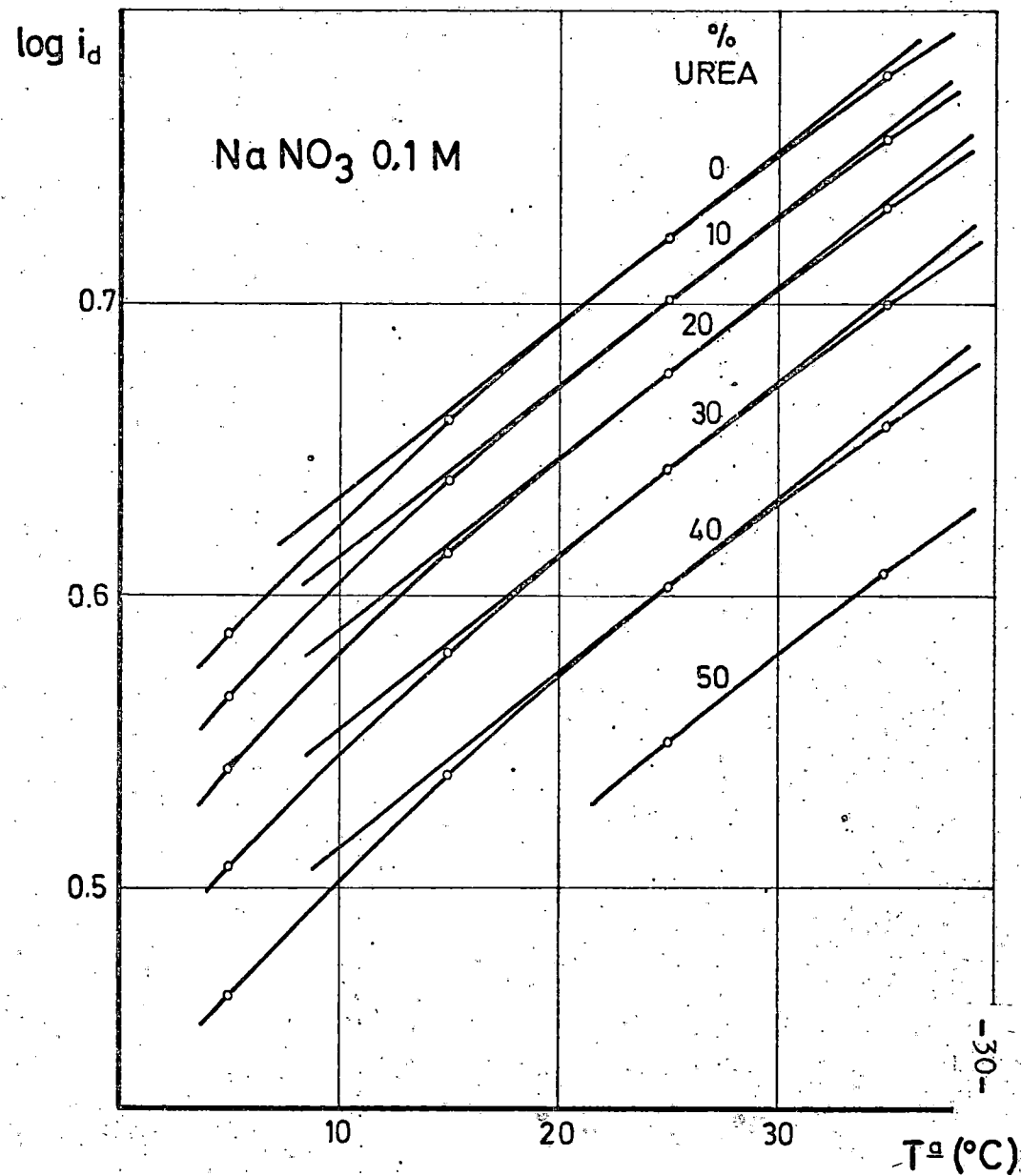


Fig. 3.4

TABLA 3.5

Corrientes de difusion en funcion de la temperatura en NaF 0,1M; C_{Zn(II)}: 1,008 mM; τ (contr.): 4,06 seg; m: 1,414 mg/seg.

% urea	T _g (°C)	i _d (μA)	$\left(\frac{d \ln i_d}{d T}\right)_{25°C} \cdot 10^2$
0	5	3,94 ₈	1,28
	15	4,65 ₇	
	25	5,35 ₇	
	35	6,06 ₀	
10	5	3,70 ₅	1,23
	15	4,37 ₈	
	25	5,07 ₀	
	35	5,75 ₇	
20	5	3,50 ₄	1,19
	15	4,15 ₂	
	25	4,80 ₅	
	35	5,46 ₂	
30	5	3,35 ₆	1,16
	15	3,99 ₈	
	25	4,64 ₆	
	35	5,29 ₃	
40	5	3,02 ₈	1,08
	15	3,62 ₇	
	25	4,23 ₃	
	35	4,83 ₀	
50	25	3,72 ₅	1,04
	35	4,30 ₆	

TABLA 3.6

Corrientes de difusion en funcion de la temperatura en
 NaCl 0,1M; $C_{Zn(II)}: 1,008$ mM; τ (contr.): 4,01 seg; $m: 1,349$
 mg/seg.

% urea	T _a (°C)	i_d (μ A)	$\left(\frac{d \ln i_d}{d T}\right)_{25^\circ C} \cdot 10^2$
0	5	3,86 ₈	1,33
	15	4,58 ₂	
	25	5,28 ₈	
	35	6,00 ₀	
10	5	3,64 ₉	1,26
	15	4,31 ₇	
	25	5,00 ₀	
	35	5,67 ₇	
20	5	3,40 ₈	1,17
	15	4,04 ₉	
	25	4,67 ₁	
	35	5,30 ₇	
30	5	3,22 ₁	1,07
	15	3,79 ₅	
	25	4,36 ₂	
	35	4,94 ₅	
40	5	2,94 ₂	0,97
	15	3,45 ₀	
	25	3,97 ₀	
	35	4,48 ₂	
50	25	3,49 ₄	0,92
	35	3,99 ₆	

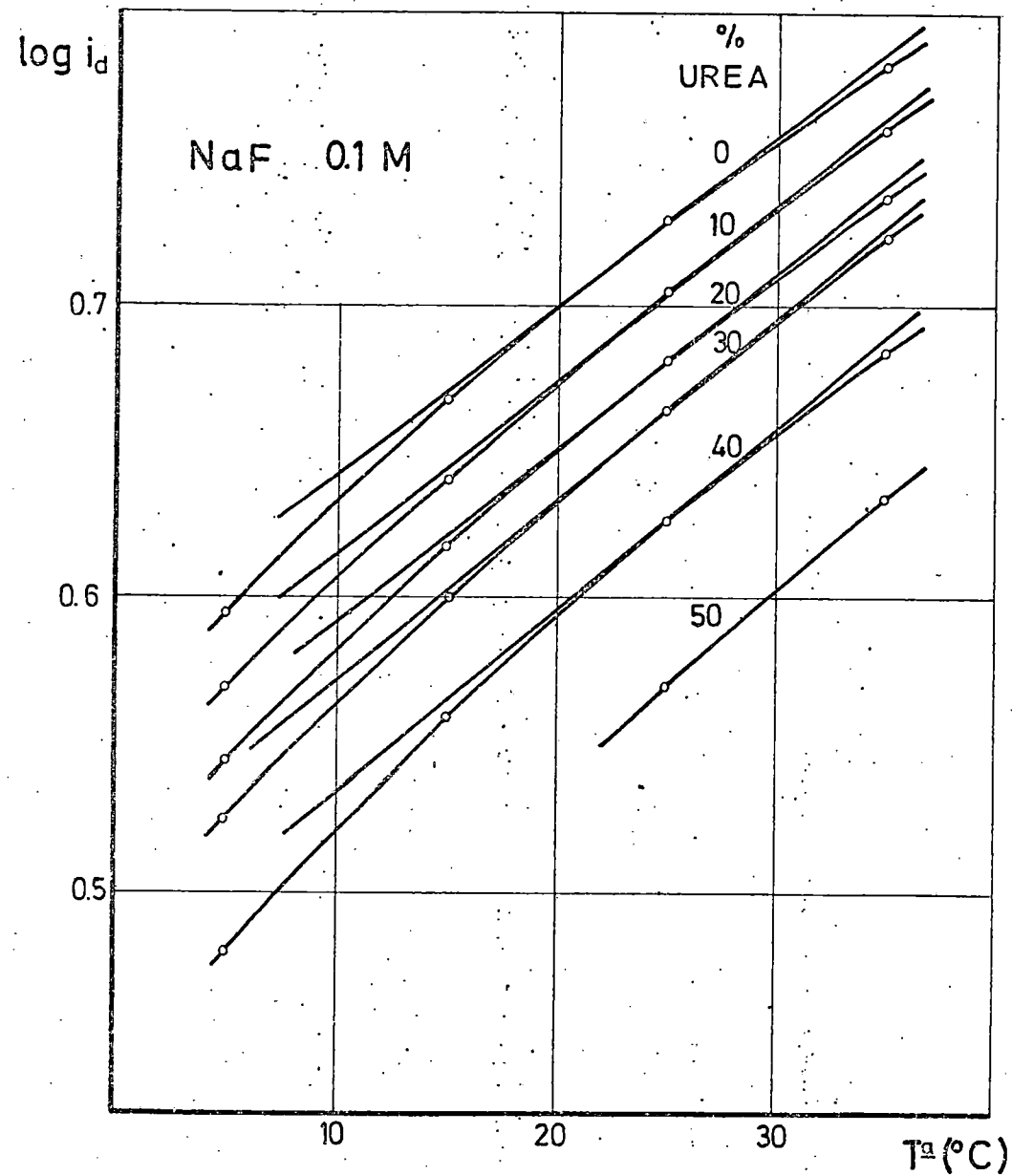


Fig. 3.5

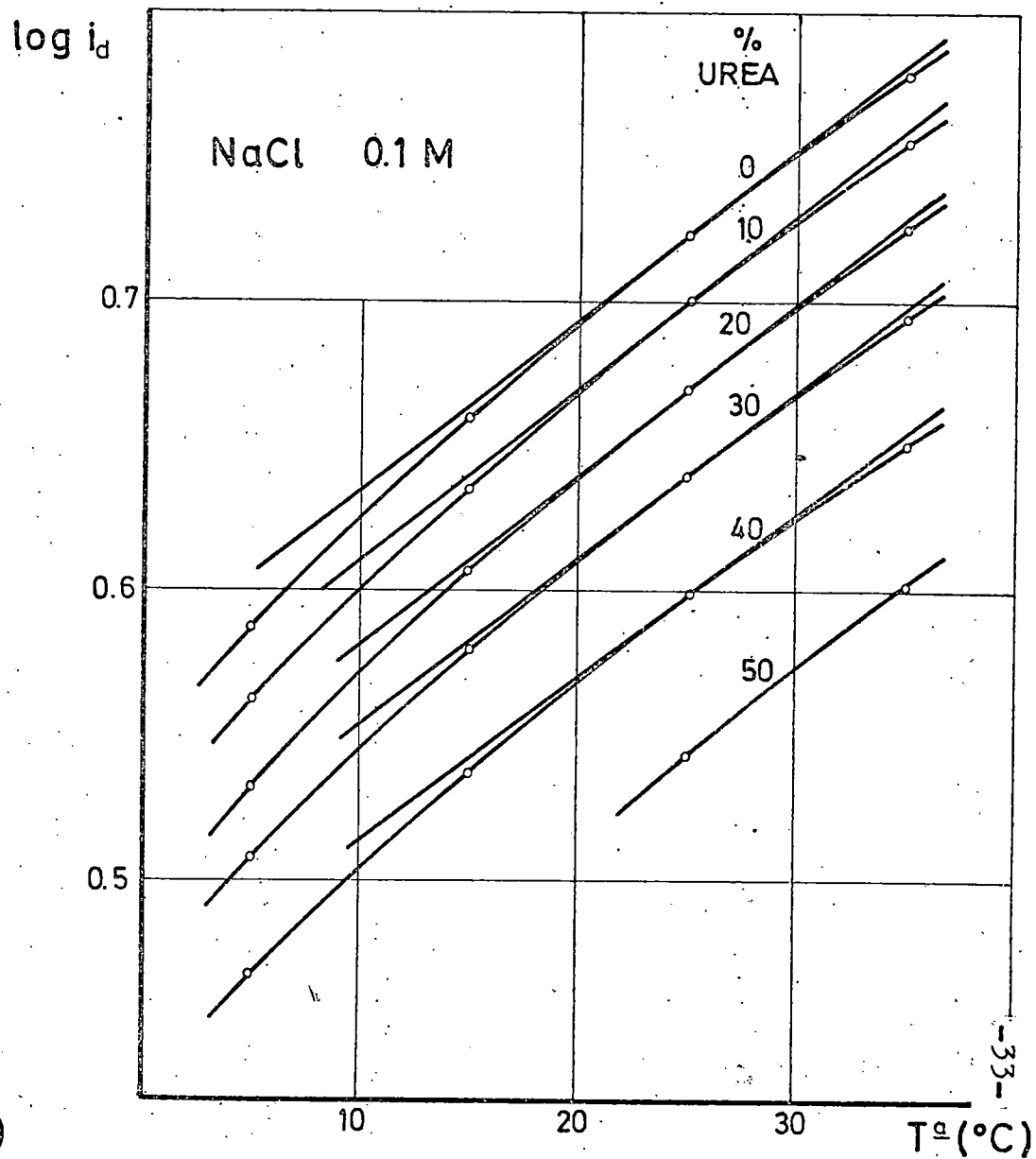


Fig. 3.6.

TABLA 3.7

Corrientes de difusion en funcion de la temperatura en
 NaBr 0,1M; $C_{Zn(II)}: 1,008 \text{ mM}$; $Z(\text{contr.}): 4,06 \text{ seg}$; $m: 1,418$
 mg/seg.

% urea	T° ($^{\circ}\text{C}$)	i_d (μA)	$\left(\frac{d \ln i_d}{d T}\right) \cdot 10^2$ 25°C
0	5	4,07 ₂	1,36
	15	4,79 ₇	
	25	5,50 ₂	
	35	6,21 ₅	
10	5	3,75 ₉	1,27
	15	4,47 ₀	
	25	5,17 ₃	
	35	5,89 ₆	
20	5	3,54 ₂	1,18
	15	4,19 ₇	
	25	4,85 ₅	
	35	5,51 ₃	
30	5	3,26 ₁	1,11
	15	3,87 ₂	
	25	4,47 ₀	
	35	5,10 ₉	
40	5	2,95 ₈	1,01
	15	3,51 ₆	
	25	4,06 ₉	
	35	4,63 ₅	
50	25	3,57 ₈	0,95
	35	4,11 ₉	

TABLA 3.8

Corrientes de difusion en funcion de la temperatura en NaI 0,1M; C_{Zn(II)}: 1,008 mM; τ (contr.): 4,06 seg; m: 1,418 mg/seg.

% urea	T _a (°C)	i _d (μA)	$\left(\frac{d \ln i_d}{d T}\right)_{25^\circ C} \cdot 10^2$
0	5	3,94 ₉	1,36
	15	4,70 ₂	
	25	5,44 ₄	
	35	6,19 ₅	
10	5	3,75 ₁	1,28
	15	4,47 ₀	
	25	5,19 ₈	
	35	5,92 ₄	
20	5	3,51 ₇	1,18
	15	4,16 ₉	
	25	4,81 ₆	
	35	5,46 ₉	
30	5	3,26 ₆	1,09
	15	3,86 ₈	
	25	4,49 ₆	
	35	5,09 ₅	
40	5	2,96 ₈	1,01
	15	3,51 ₆	
	25	4,06 ₃	
	35	4,61 ₅	
50	25	3,63 ₄	0,96
	35	4,17 ₅	

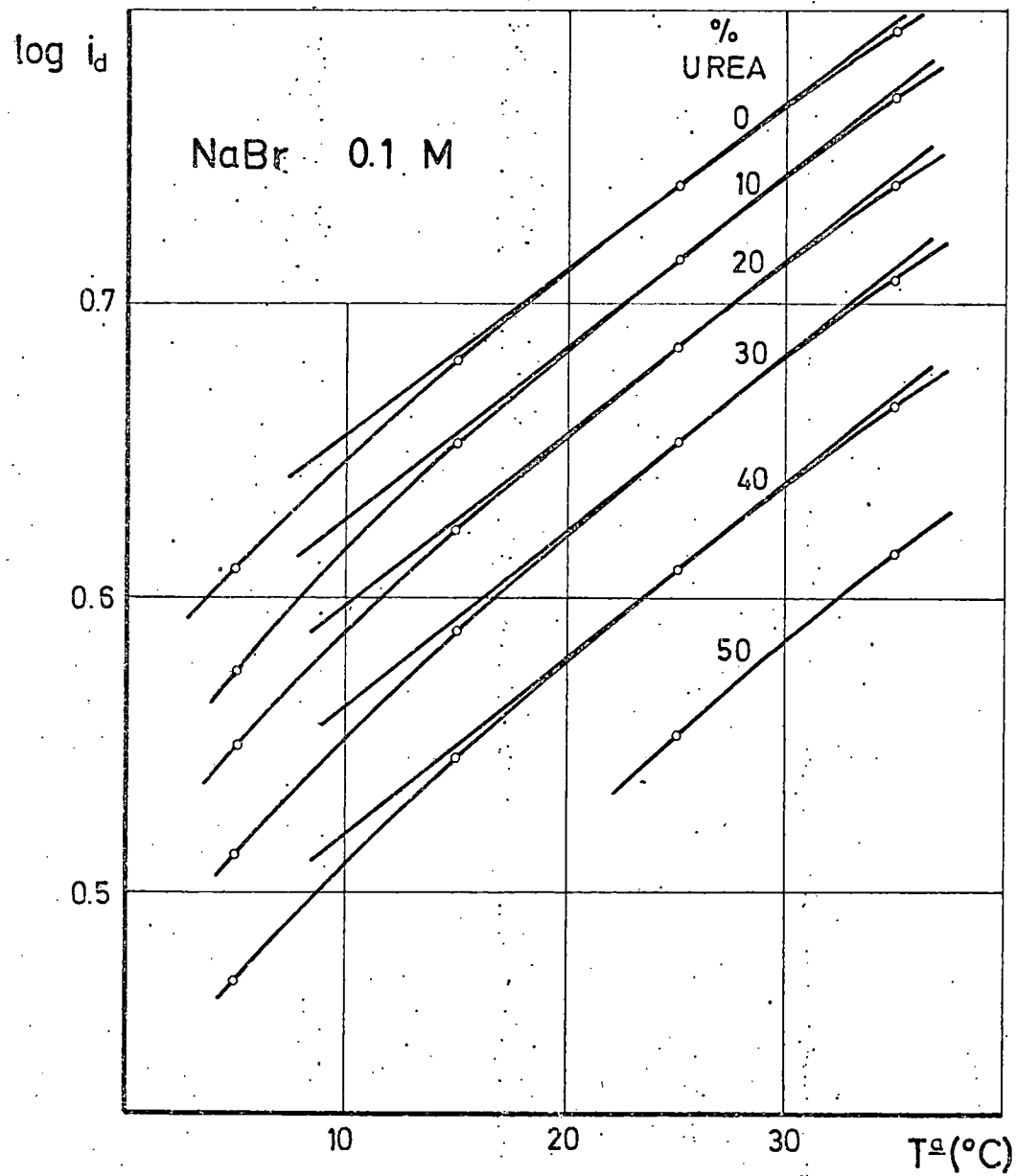


Fig. 3.7

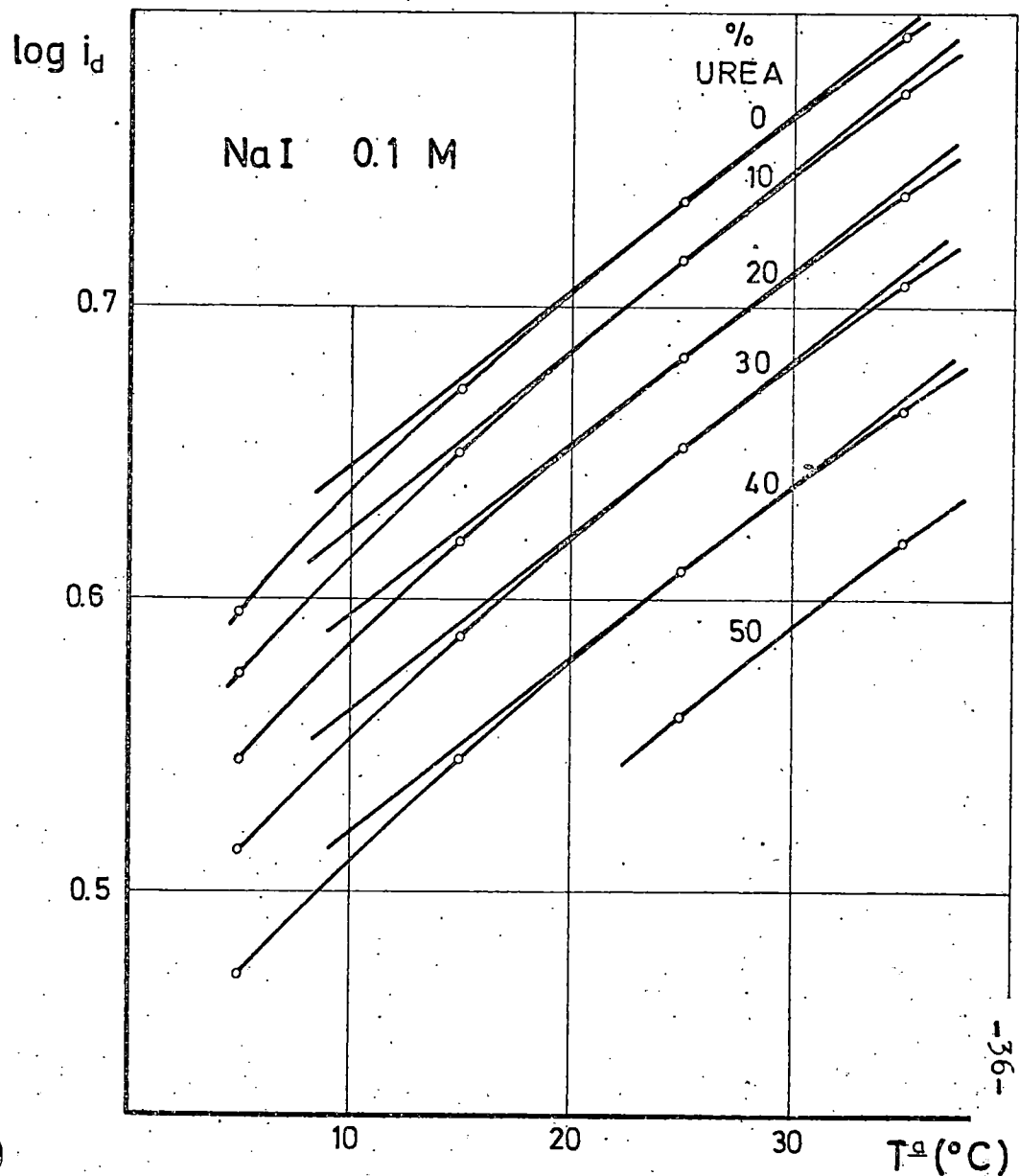


Fig. 3.8

fracción molar de urea, figs. 3.9 a 3.14, siendo la variación casi lineal para todos los electrolitos excepto para el NaClO_4 y NaF del 0 al 20 %. La variación es menor a medida que la temperatura disminuye.

Las variaciones de I_d respecto a la temperatura resultan lineales y de pendiente positiva, figs. 3.15 a 3.20.

Los valores de D_M , coeficientes de difusión según Matsuda, figs. 3.21 a 3.26, disminuyen, de forma similar a como ocurría con las I_d , con la fracción molar de urea, atenuándose en cambio a medida que aumenta esta. El descenso de temperatura actúa de modo favorable respecto a la estabilización de D.

3.2.4 Parametros de activación

La dependencia de $\log D$ frente a $1/T$, ecuación (12, la hemos tratado, debido a los mismos considerandos, como en el caso de los coeficientes de temperatura, α_{i_d} ; trazada la curva se determino la tangente en el punto correspondiente a 25°C , figs. 3.33 a 3.38.

De las figs. 3.27 a 3.32 hemos obtenido los valores del coeficiente de temperatura del coeficiente de difusión, siguiendo el mismo criterio.

Los valores de α_D , Q_D y D_0 figuran en las Tablas 3.15, 3.16 y 3.17. Se observa que los tres disminuyen al aumentar el tanto por ciento de urea.

3.3 Potenciales de semionda y parametros cinéticos

3.3.1. Consideraciones generales

El tratamiento teorico mas completo de las curvas polarograficas $i = f(E, t)$, fué desarrollado independientemente por KOUTECKY, J. (1953) y por MATSUDA, H. (1957), obteniendo como aproximaciones inmediatas de la solución general resultados aplicables a las situaciones extremas de procesos "reversibles", controlados esencialmente por

TABLA 3.9

Efecto de la temperatura sobre las magnitudes difusivas del Zn(II) en NaClO_4 0,1M; τ (contr.): 4,06seg.; m: 1,395mg/seg; $C_{\text{Zn(II)}}: 1,008$ mM.

%. urea	T ^a (°C)	i _d (μA)	I _d	D · 10 ⁶ (cm ² /seg) *	
				D _I	D _M
0	5	4,02 ₄	2,53	4,35	3,97
	15	4,72 ₇	2,97	6,00	5,40
	25	5,42 ₁	3,41	7,89	7,01
	35	6,12 ₃	3,85	10,07	8,81
10	5	3,74 ₅	2,36	3,77	3,46
	15	4,41 ₂	2,78	5,23	4,74
	25	5,09 ₂	3,20	6,96	6,22
	35	5,75 ₇	3,62	8,90	7,85
20	5	3,50 ₆	2,21	3,30	3,05
	15	4,16 ₉	2,62	4,67	4,25
	25	4,83 ₀	3,04	6,26	5,63
	35	5,48 ₀	3,45	8,06	7,15
30	5	3,34 ₀	2,10	3,00	2,77
	15	3,97 ₀	2,50	4,23	3,87
	25	4,62 ₉	2,91	5,75	5,19
	35	5,29 ₃	3,33	7,52	6,70
40	5	3,05 ₂	1,92	2,50	2,33
	15	3,64 ₁	2,29	3,56	3,28
	25	4,22 ₂	2,66	4,79	4,36
	35	4,81 ₆	3,03	6,23	5,60
50	25	3,72 ₅	2,34	3,73	3,43
	35	4,29 ₈	2,70	4,96	4,50

TABLA 3.10

Efecto de la temperatura sobre las magnitudes difusivas del Zn(II) en NaNO_3 0,1M; $\tau_{(\text{contr.})}$: 4,01 seg.; m : 1,371 mg/seg; $C_{\text{Zn(II)}}$: 1,008 mM.

% urea	T ^a (°C)	i _d (μA)	I _d	D · 10 ⁶ (cm ² /seg)	
				D _I	D _M
0	5	3,86 ₂	2,46	4,12	3,77
	15	4,56 ₅	2,91	5,75	5,19
	25	5,26 ₈	3,36	7,66	6,81
	35	5,99 ₂	3,82	9,91	8,68
10	5	3,67 ₅	2,34	3,73	3,43
	15	4,35 ₃	2,78	5,23	4,74
	25	5,02 ₈	3,21	6,98	6,23
	35	5,70 ₃	3,64	8,98	7,91
20	5	3,47 ₂	2,21	3,33	3,07
	15	4,11 ₃	2,62	4,67	4,25
	25	4,74 ₉	3,03	6,22	5,59
	35	5,39 ₆	3,44	8,04	7,12
30	5	3,21 ₅	2,05	2,85	2,65
	15	3,80 ₄	2,43	3,99	3,66
	25	4,40 ₁	2,81	5,34	4,84
	35	5,00 ₀	3,19	6,90	6,17
40	5	2,90 ₉	1,85	2,33	2,18
	15	3,45 ₅	2,20	3,29	3,04
	25	4,00 ₅	2,55	4,43	4,04
	35	4,55 ₇	2,91	5,73	5,17
50	25	3,53 ₉	2,26	3,46	3,19
	35	4,06 ₃	2,59	4,56	4,15

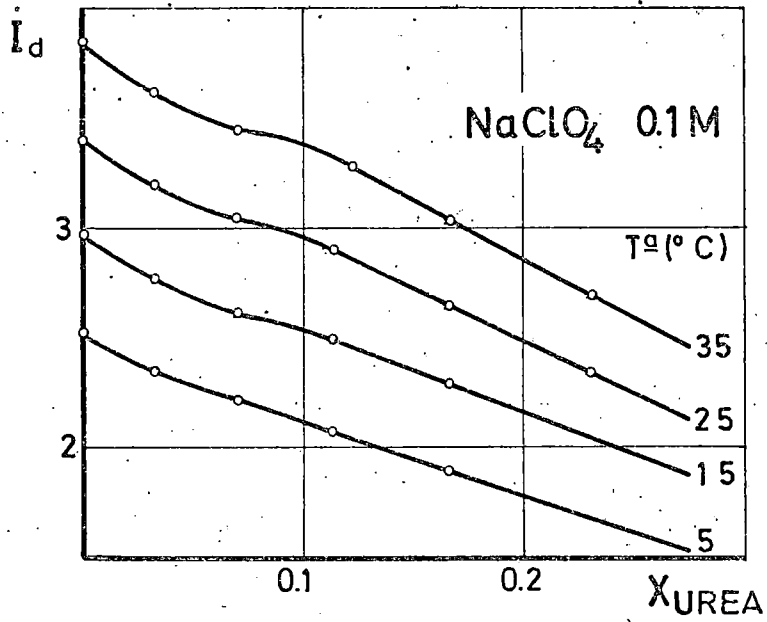


Fig. 3.9

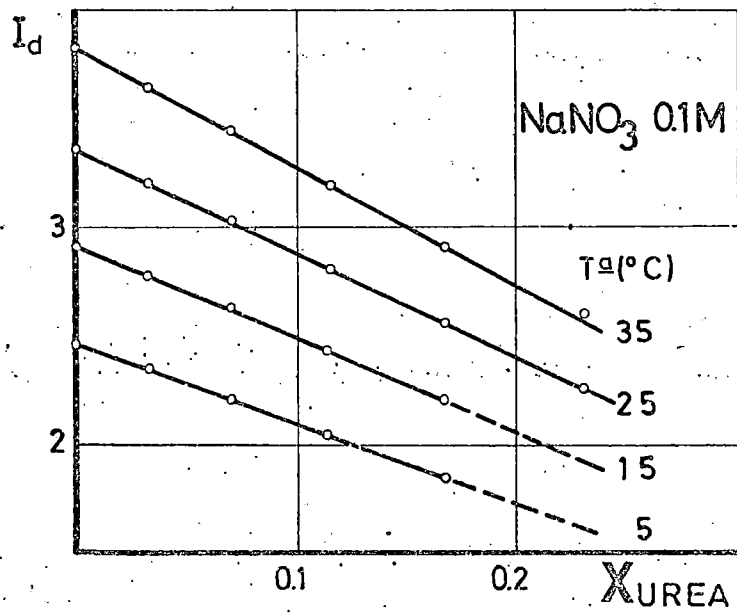


Fig. 3.10

TABLA 3.11

Efecto de la temperatura sobre las magnitudes difusivas del Zn(II) en NaF 0,1M; τ (contr.): 4,06 seg.; $m+1$, 414mg/seg; $C_{Zn(II)}$: 1,008 mM.

% urea	T _a (°C)	i _d (μA)	I _d	D · 10 ⁶ (cm ² /seg)	
				D _I	D _M
0	5	3,94 ₈	2,46	4,11	3,77
	15	4,65 ₇	2,90	5,72	5,16
	25	5,35 ₇	3,34	7,57	6,74
	35	6,06 ₀	3,78	9,68	8,50
10	5	3,70 ₅	2,31	3,62	3,33
	15	4,37 ₈	2,73	5,06	4,59
	25	5,07 ₀	3,16	6,78	6,07
	35	5,75 ₇	3,59	8,74	7,72
20	5	3,50 ₄	2,18	3,24	2,99
	15	4,15 ₂	2,59	4,55	4,15
	25	4,80 ₅	3,00	6,09	5,48
	35	5,46 ₂	3,40	7,87	6,99
30	5	3,35 ₆	2,09	2,97	2,76
	15	3,99 ₈	2,49	4,21	3,86
	25	4,64 ₆	2,90	5,69	5,14
	35	5,29 ₃	3,30	7,39	6,59
40	5	3,02 ₈	1,89	2,42	2,26
	15	3,62 ₇	2,26	3,47	3,20
	25	4,23 ₃	2,64	4,73	4,30
	35	4,83 ₀	3,01	6,15	5,54
50	25	3,72 ₅	2,32	3,66	3,37
	35	4,30 ₆	2,68	4,89	4,45

TABLA 3.12

Efecto de la temperatura sobre las magnitudes difusivas del Zn(II) en NaCl 0,1M; $\tau_{(contr.)}$: 4,01 seg.; μ : 1,349mg/seg; $C_{Zn(II)}$: 1,008 mM.

%	T ^a urea (°C)	i _d (μ A)	I _d	D · 10 ⁶ (cm ² /seg)	
				D _I	D _M
0	5	3,86 ₈	2,49	4,22	3,86
	15	4,58 ₂	2,95	5,92	5,33
	25	5,28 ₈	3,41	7,88	6,99
	35	6,00 ₀	3,87	10,15	8,87
10	5	3,64 ₉	2,35	3,75	3,45
	15	4,31 ₇	2,78	5,25	4,76
	25	5,00 ₃	3,22	7,05	6,29
	35	5,67 ₇	3,66	9,09	8,00
20	5	3,40 ₈	2,20	3,27	3,02
	15	4,04 ₉	2,61	4,62	4,21
	25	4,67 ₁	3,01	6,15	5,53
	35	5,30 ₇	3,42	7,94	7,04
30	5	3,22 ₁	2,08	2,92	2,71
	15	3,79 ₅	2,45	4,06	3,72
	25	4,36 ₂	2,81	5,36	4,85
	35	4,94 ₅	3,19	6,89	6,16
40	5	2,94 ₂	1,90	2,44	2,28
	15	3,45 ₀	2,22	3,36	3,10
	25	3,97 ₀	2,56	4,44	4,05
	35	4,48 ₂	2,89	5,66	5,11
50	25	3,49 ₄	2,25	3,44	3,17
	35	3,99 ₆	2,58	4,50	4,10

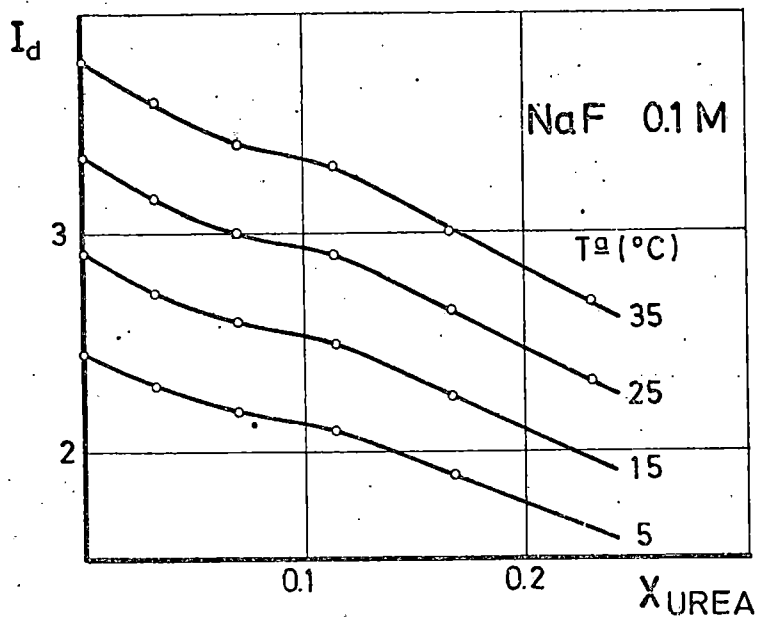


Fig. 3.11

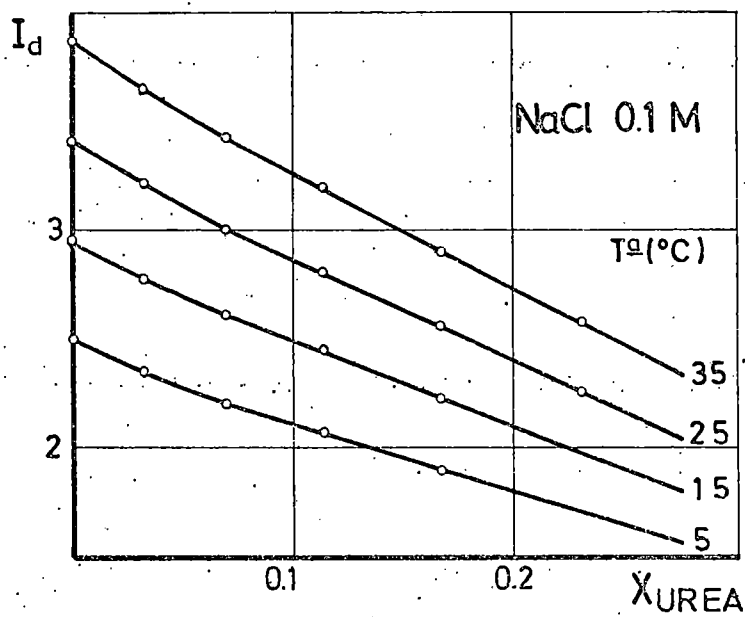


Fig. 3.12

TABLA 3.13

Efecto de la temperatura sobre las magnitudes difusivas del Zn(II) en NaBr 0,1M; τ (contr.): 4,06seg.; m: 1,418mg/seg; $C_{Zn(II)}$: 1,008 mM.

% urea	T ^a (°C)	i _d (μA)	I _d	D · 10 ⁶ (cm ² /seg)	
				D _I	D _M
0	5	4,07 ₂	2,53	4,36	3,98
	15	4,79 ₇	2,98	6,05	5,44
	25	5,50 ₂	3,42	7,95	7,06
	35	6,21 ₅	3,87	10,15	8,89
10	5	3,75 ₉	2,34	3,71	3,42
	15	4,47 ₀	2,78	5,25	4,76
	25	5,17 ₃	3,22	7,03	6,28
	35	5,89 ₆	3,67	9,13	8,05
20	5	3,54 ₂	2,20	3,30	3,05
	15	4,19 ₇	2,61	4,63	4,22
	25	4,85 ₅	3,02	6,19	5,77
	35	5,51 ₃	3,43	7,99	7,09
30	5	3,26 ₁	2,03	2,79	2,60
	15	3,87 ₂	2,41	3,94	3,62
	25	4,47 ₀	2,78	5,25	4,76
	35	5,10 ₉	3,18	6,86	6,14
40	5	2,95 ₈	1,84	2,30	2,15
	15	3,51 ₆	2,19	3,25	3,00
	25	4,06 ₉	2,53	4,35	3,98
	35	4,63 ₅	2,88	5,64	5,10
50	25	3,57 ₈	2,23	3,36	3,11
	35	4,11 ₉	2,56	4,46	4,07

TABLA 3.14

Efecto de la temperatura sobre las magnitudes difusivas del Zn(II) en NaI 0,1M; τ (contr.): 4,06seg.; m: 1,418mg/seg; $C_{\text{Zn(II)}}$: 1,008 mM.

% urea	T ^a (°C)	i _d (μA)	I _d	D · 10 ⁶ (cm ² /seg)	
				D _I	D _M
0	5	3,94 ₉	2,46	4,10	3,75
	15	4,70 ₂	2,93	5,81	5,24
	25	5,44 ₄	3,39	7,79	6,92
	35	6,19 ₅	3,85	10,08	8,83
10	5	3,75 ₁	2,33	3,70	3,40
	15	4,47 ₀	2,78	5,25	4,76
	25	5,19 ₈	3,23	7,10	6,34
	35	5,92 ₄	3,69	9,16	8,07
20	5	3,51 ₇	2,19	3,25	3,00
	15	4,16 ₉	2,59	4,57	4,17
	25	4,81 ₆	3,00	6,09	5,49
	35	5,46 ₉	3,40	7,86	6,98
30	5	3,26 ₆	2,03	2,80	2,60
	15	3,86 ₈	2,41	3,93	3,61
	25	4,49 ₆	2,80	5,31	4,81
	35	5,09 ₅	3,17	6,82	6,11
40	5	2,96 ₈	1,85	2,31	2,16
	15	3,51 ₆	2,19	3,25	3,00
	25	4,06 ₃	2,53	4,34	3,97
	35	4,61 ₅	2,87	5,60	5,06
50	25	3,63 ₄	2,26	3,47	3,20
	35	4,17 ₅	2,60	4,58	4,18

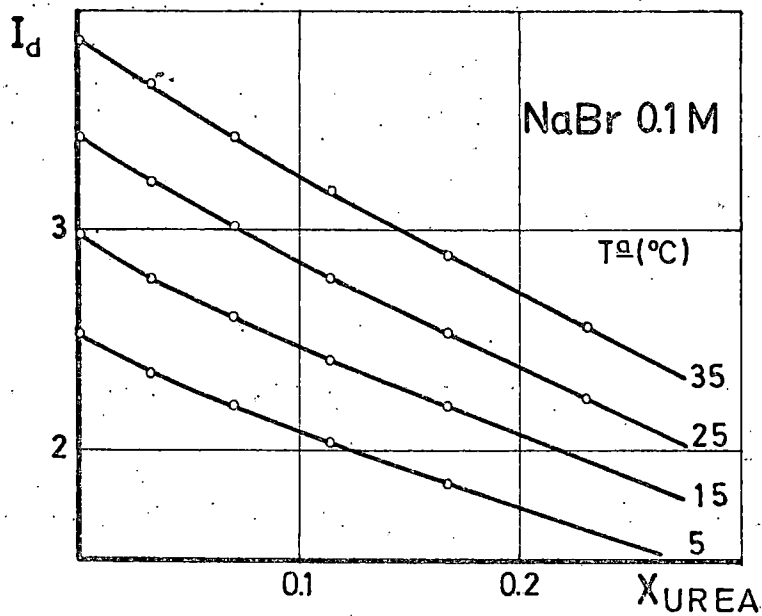


Fig. 3.13

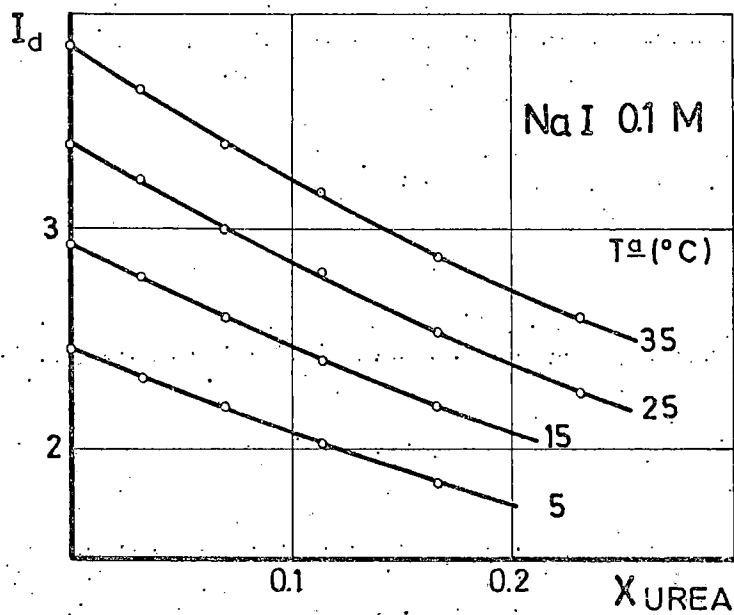


Fig. 3.14

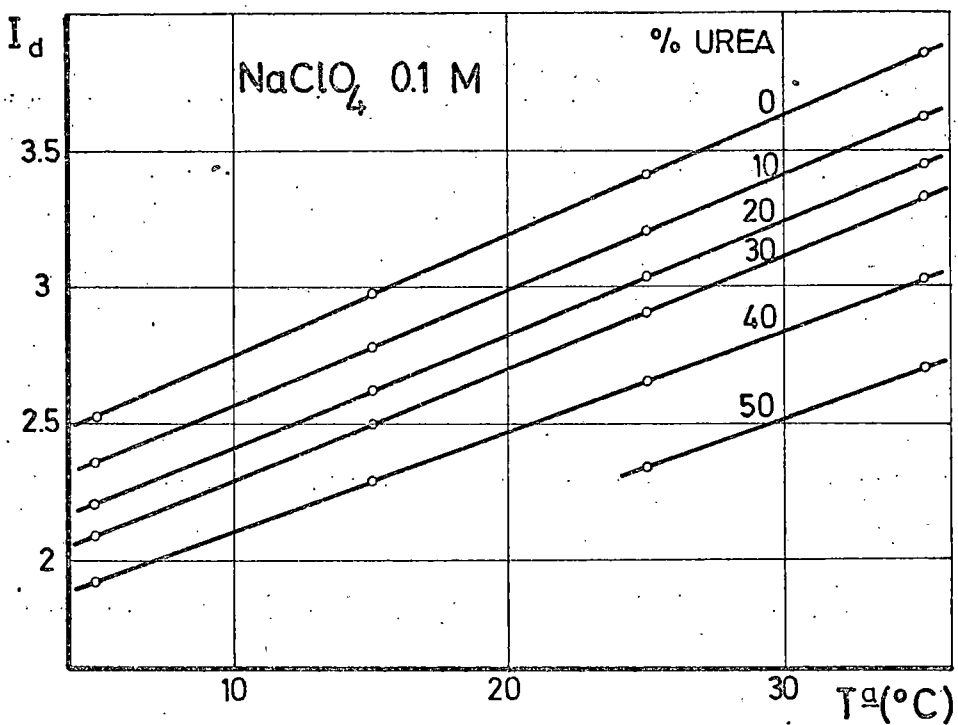


Fig. 3.15

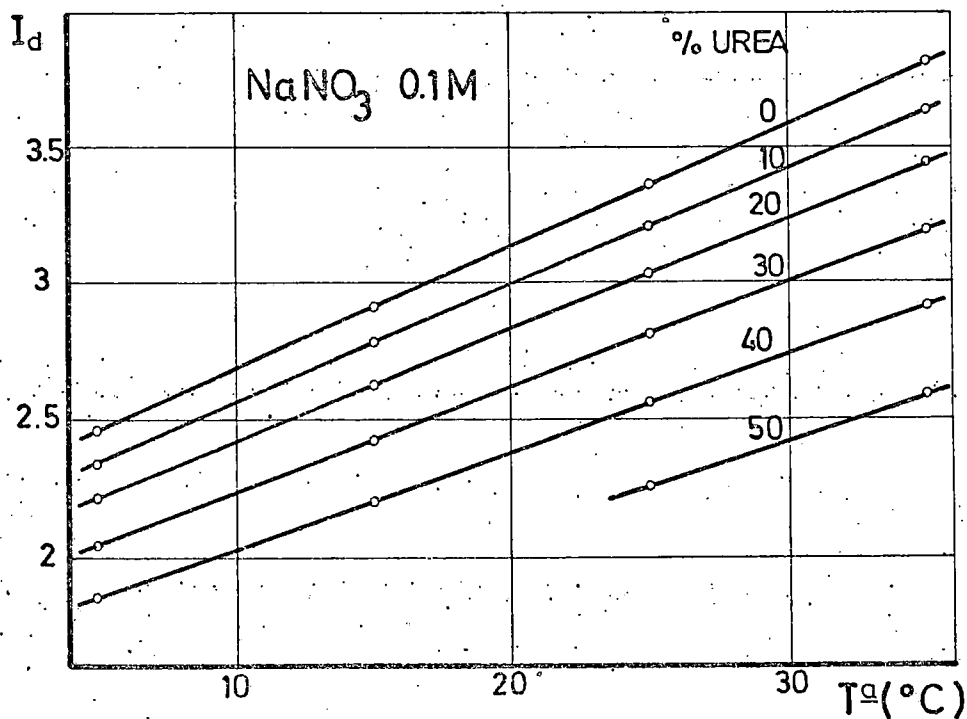


Fig. 3.16

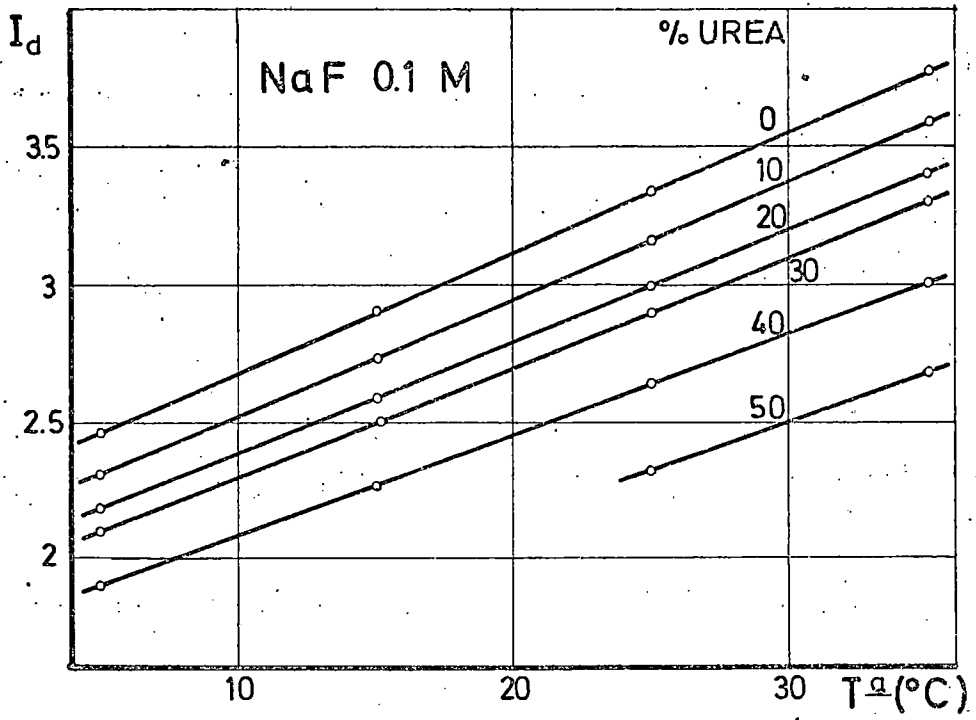


Fig. 3.17

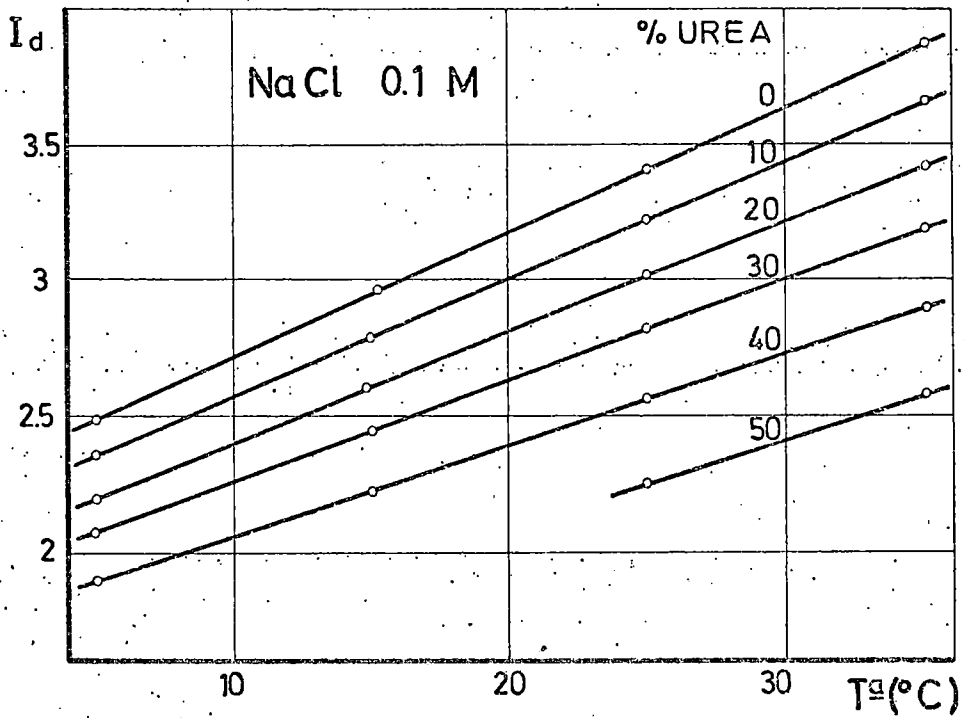


Fig. 3.18

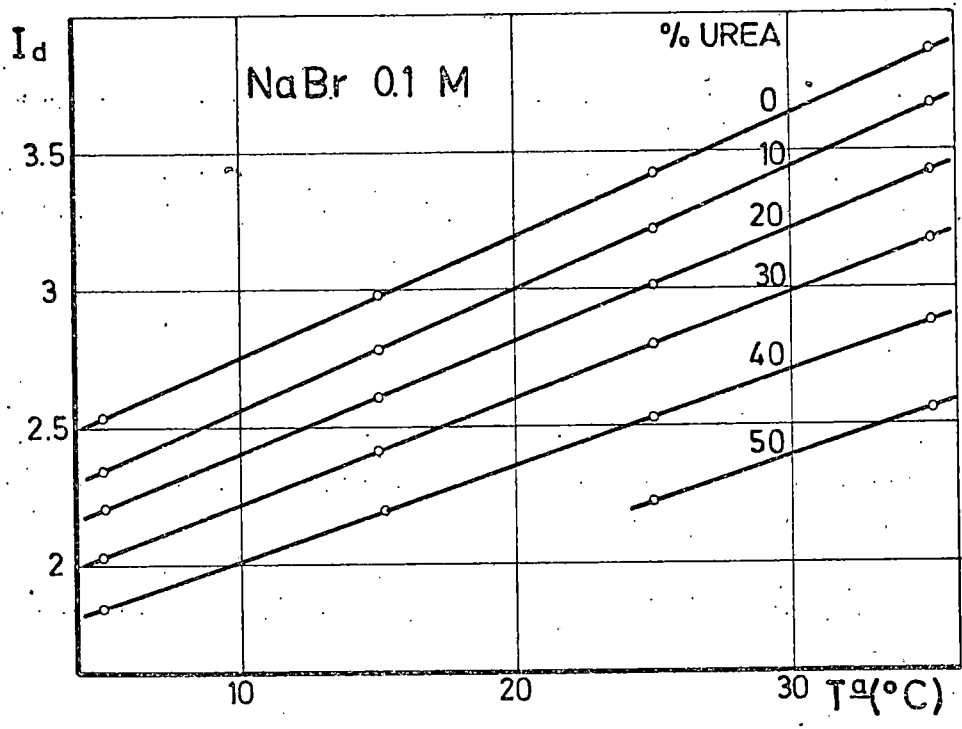


Fig. 3.19

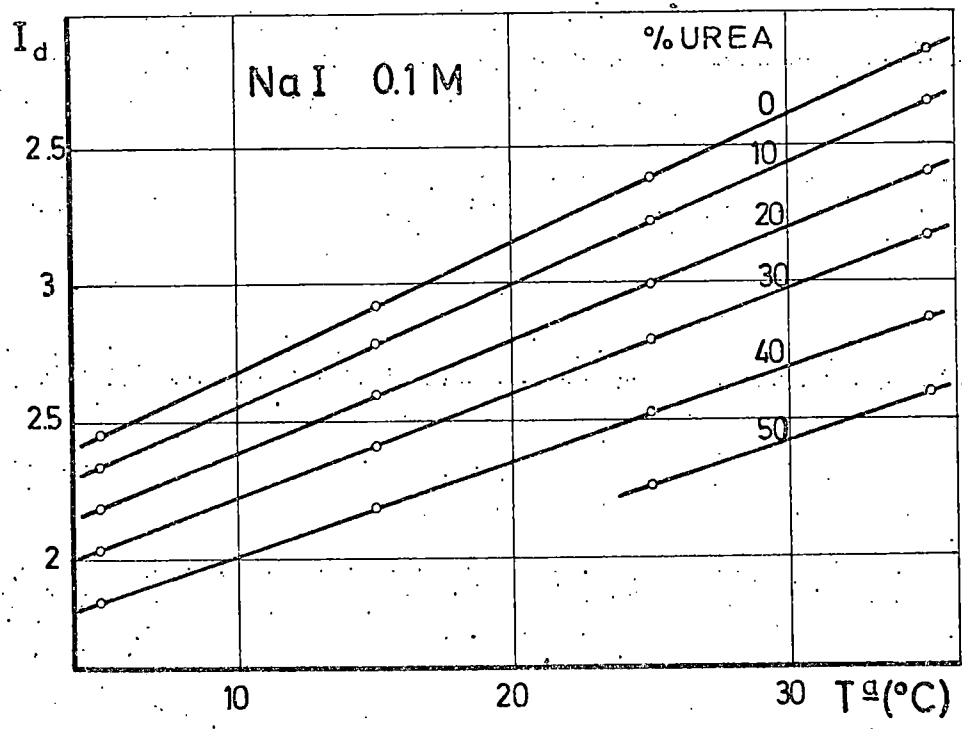


Fig. 3.20

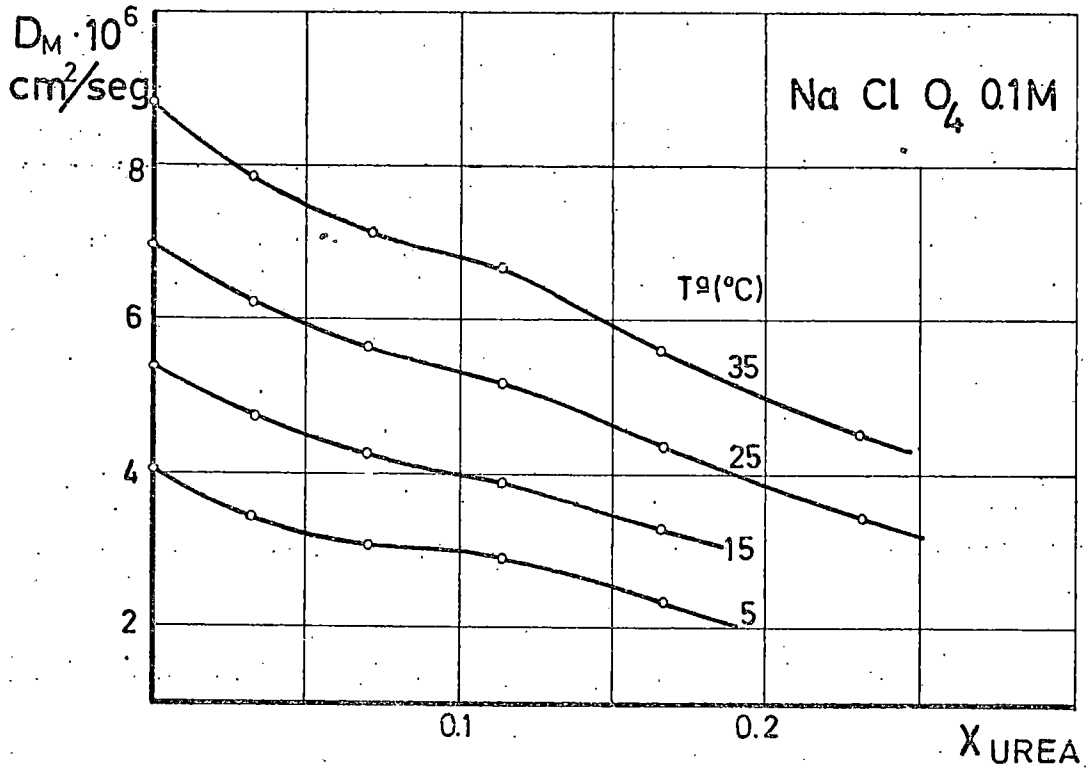


Fig. 3.21

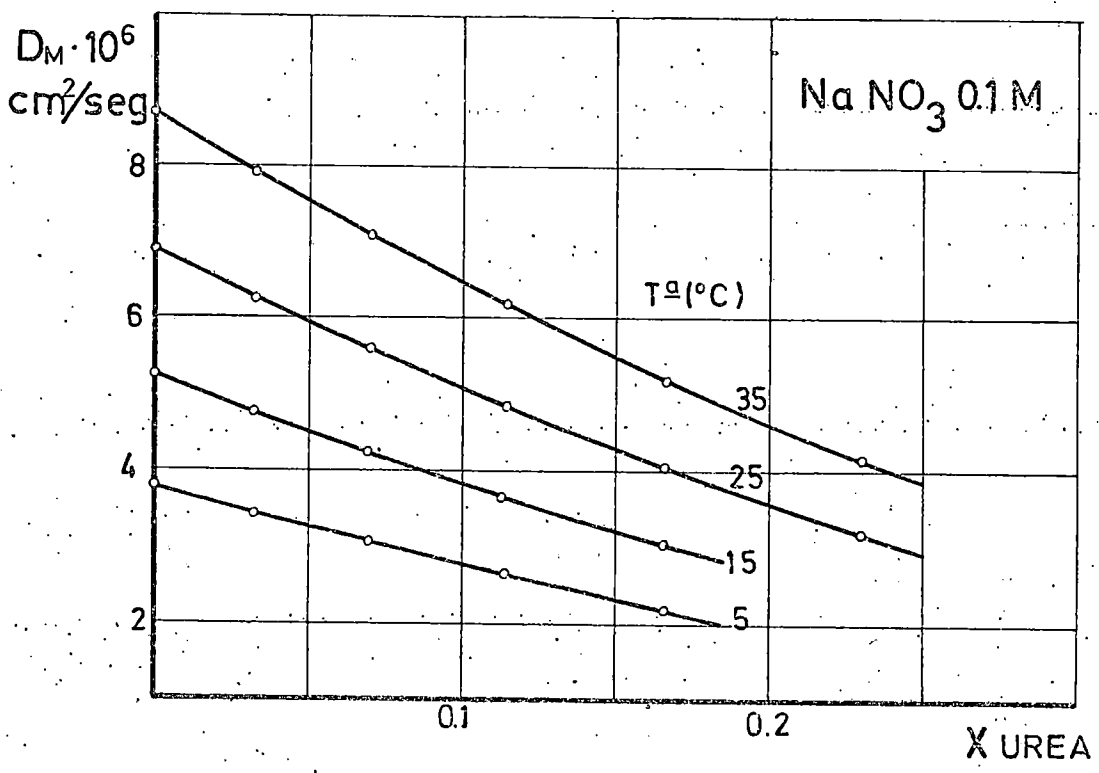


Fig. 3.22

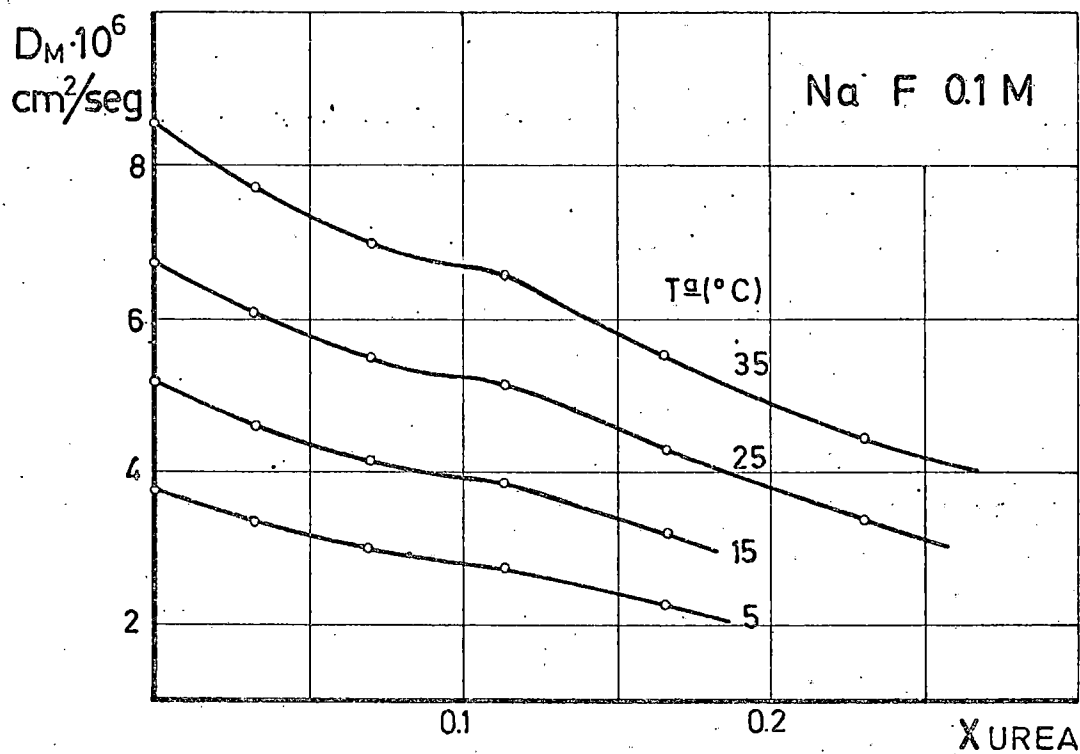


Fig. 3.23

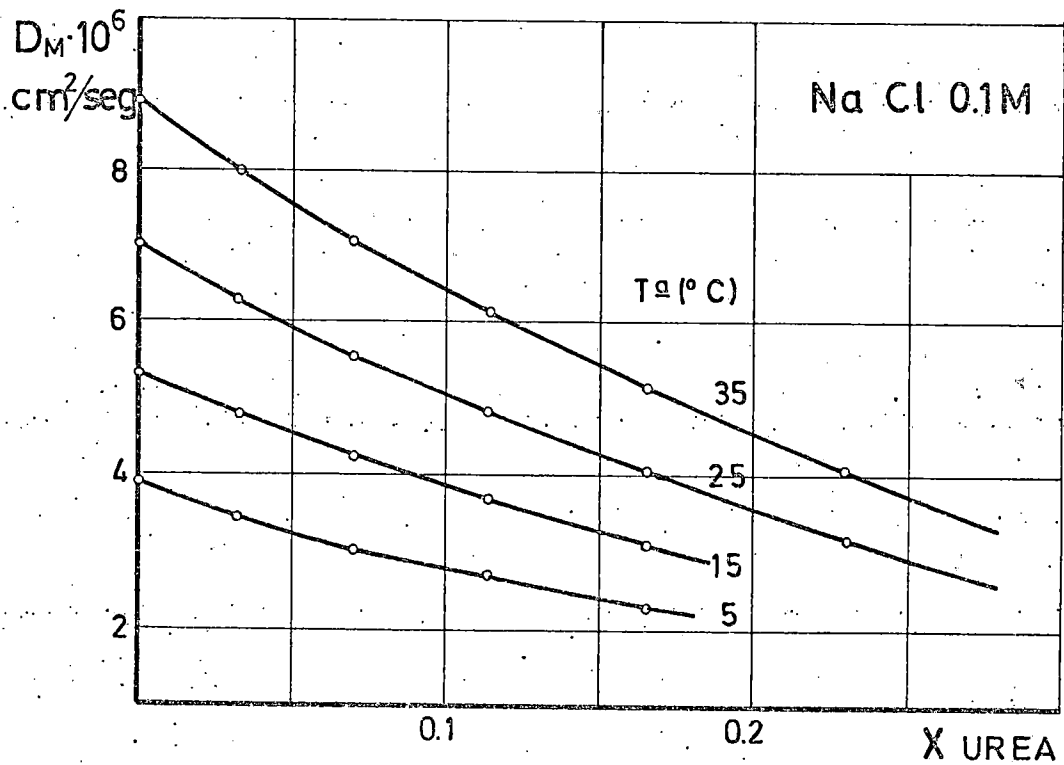


Fig. 3.24

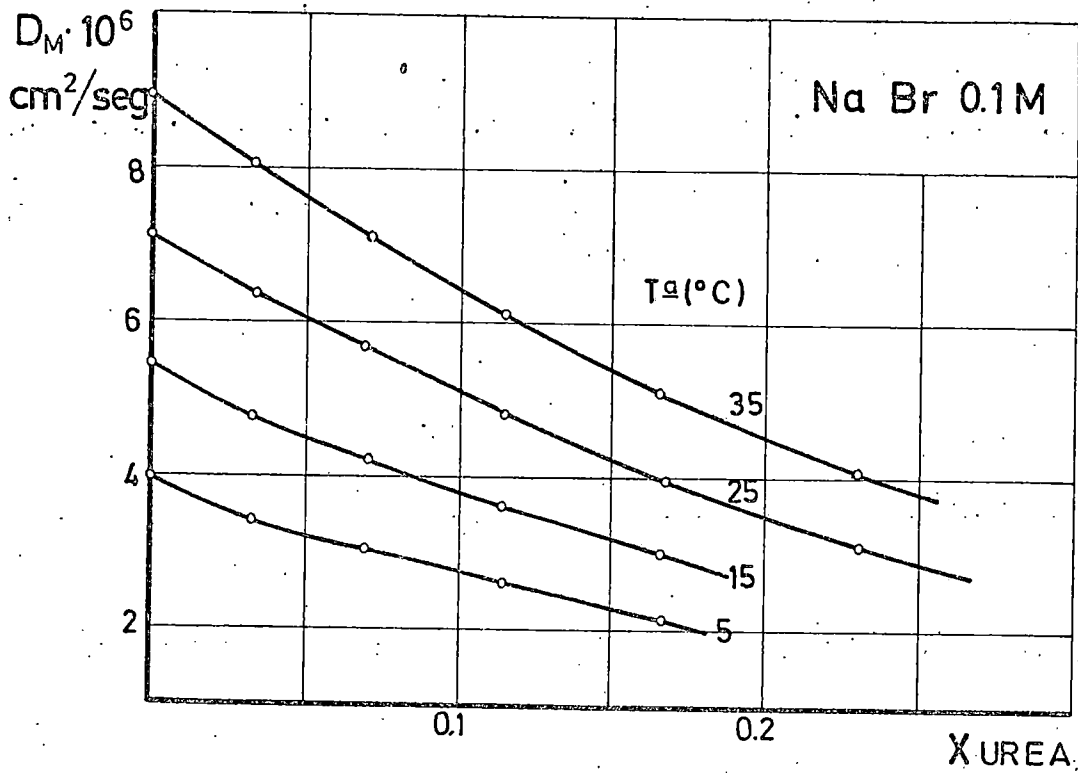


Fig. 3.25

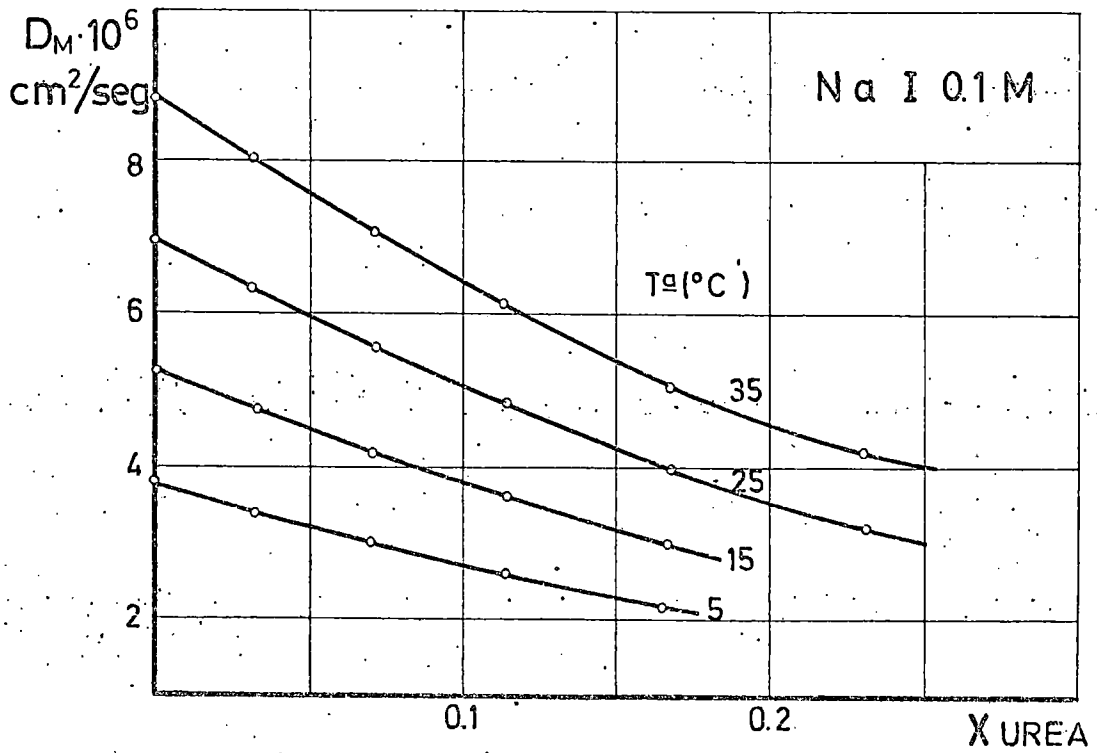


Fig. 3.26

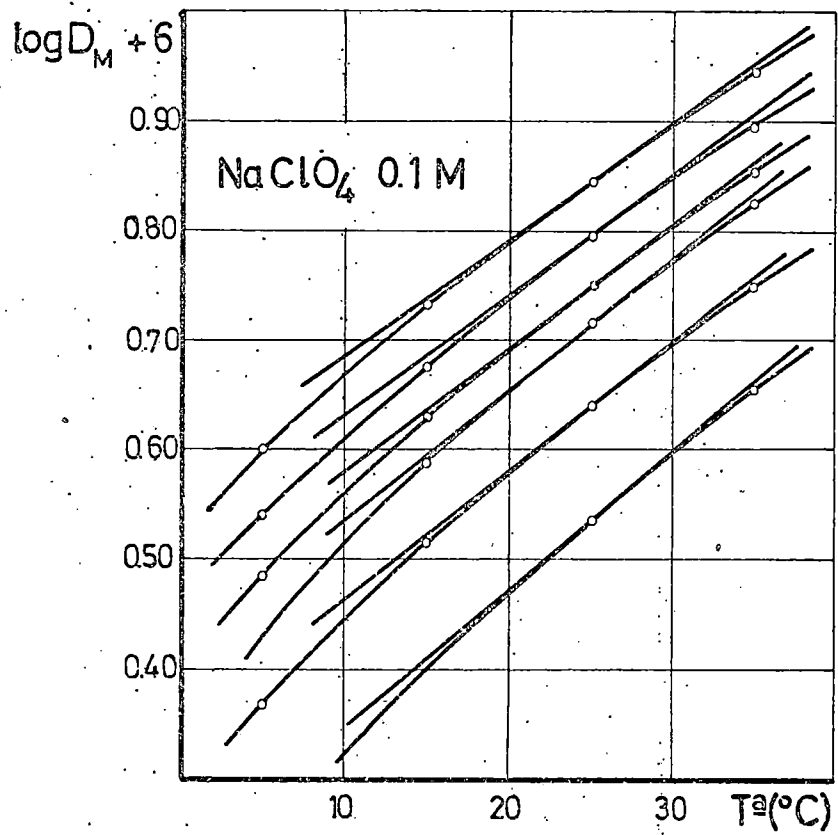


Fig. 3.27

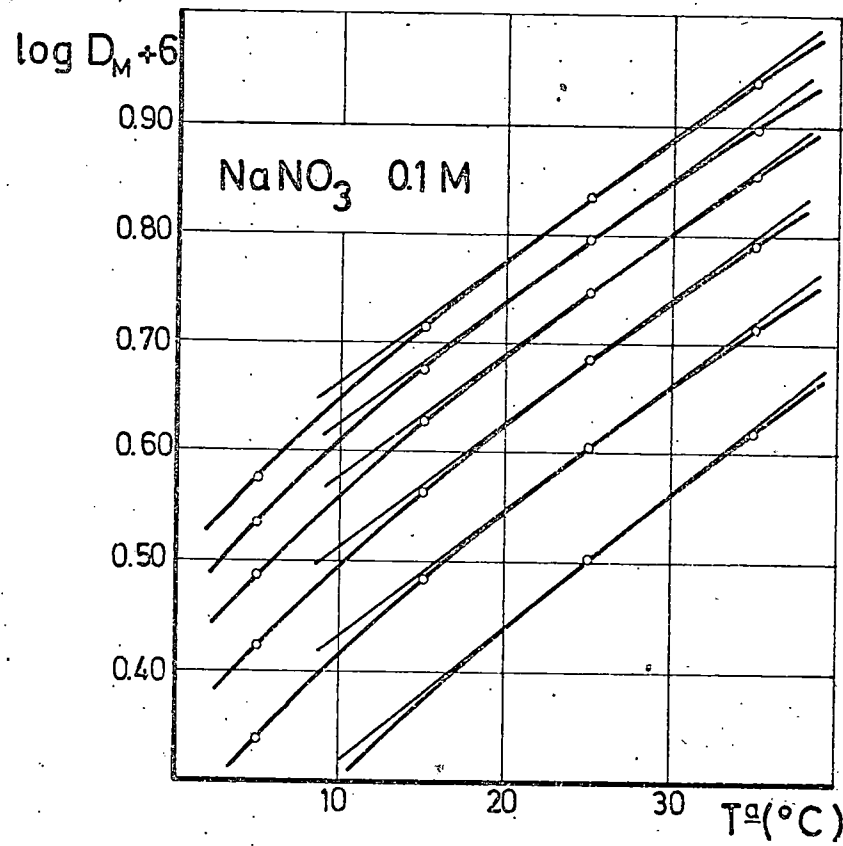


Fig. 3.28

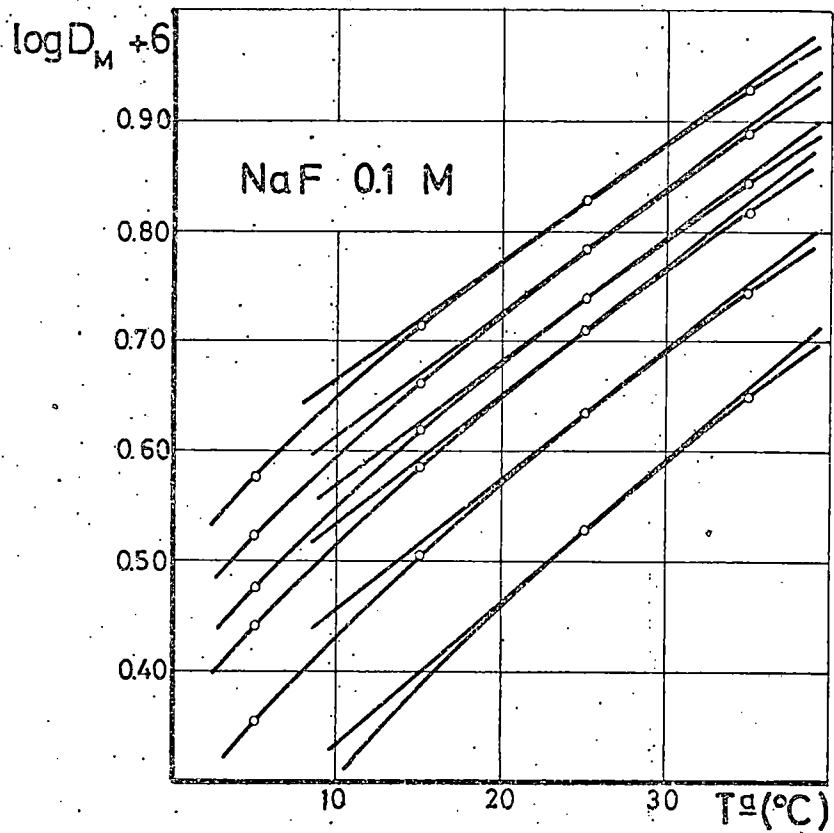


Fig. 3.29

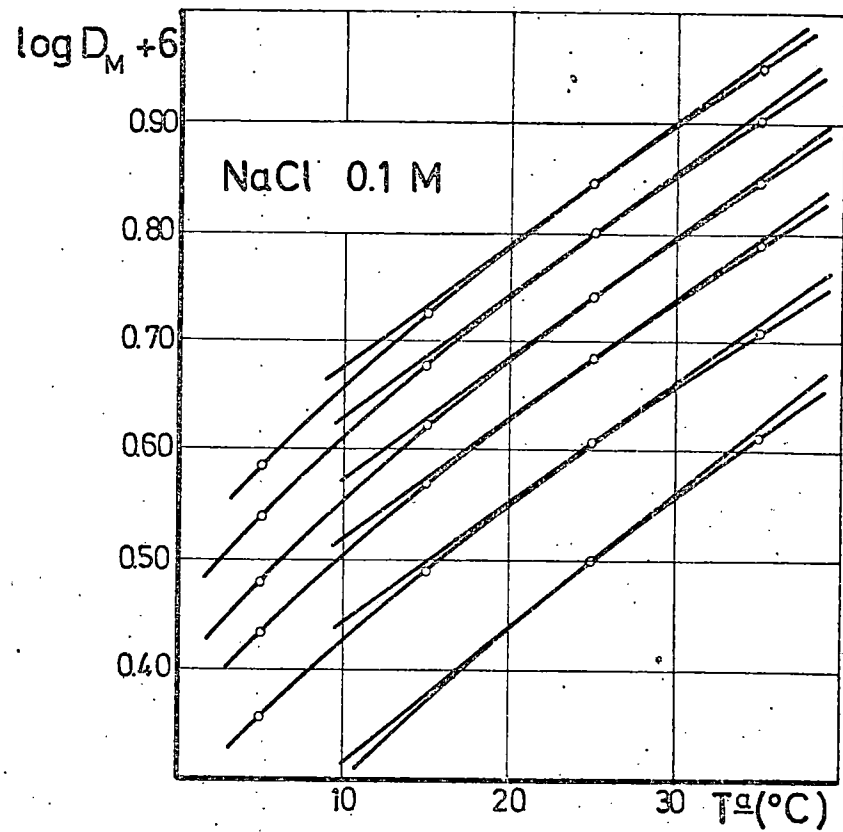


Fig. 3.30

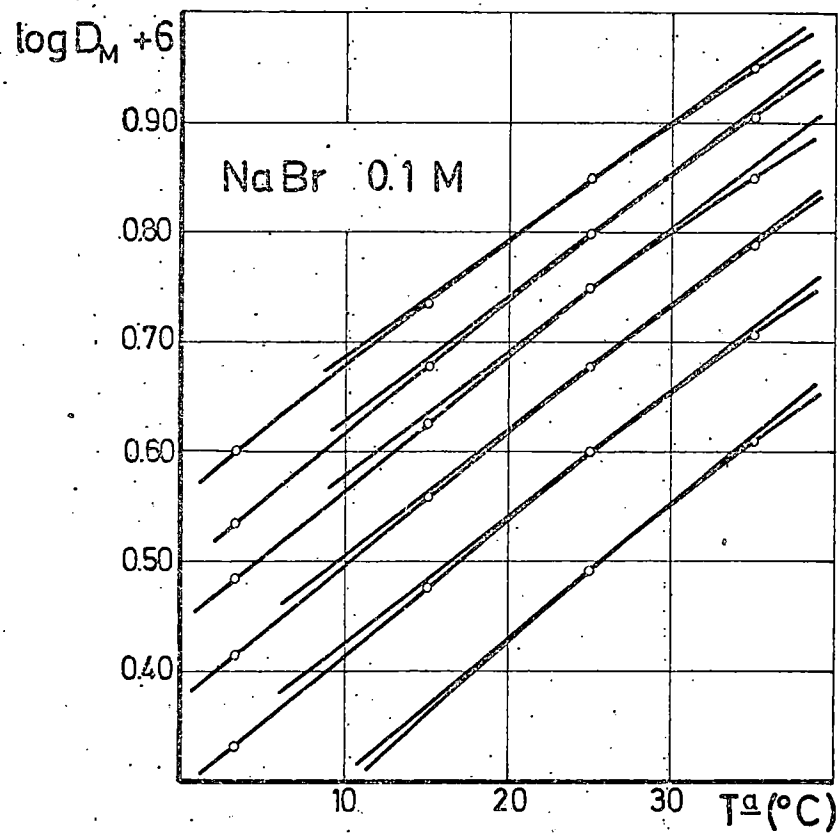


Fig. 3.31

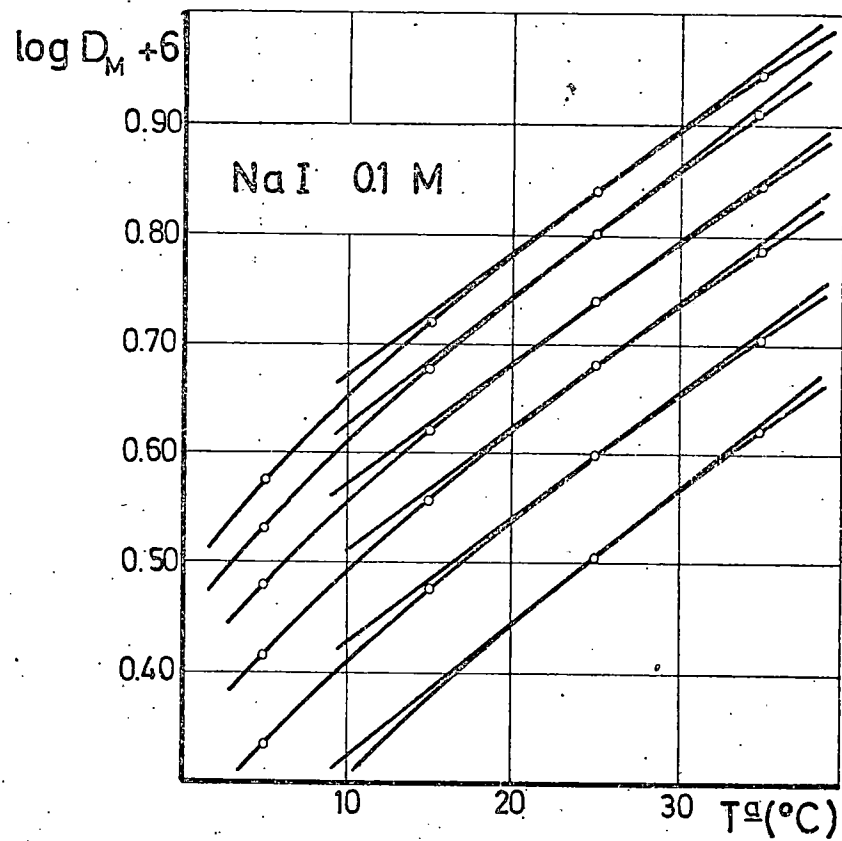


Fig. 3.32

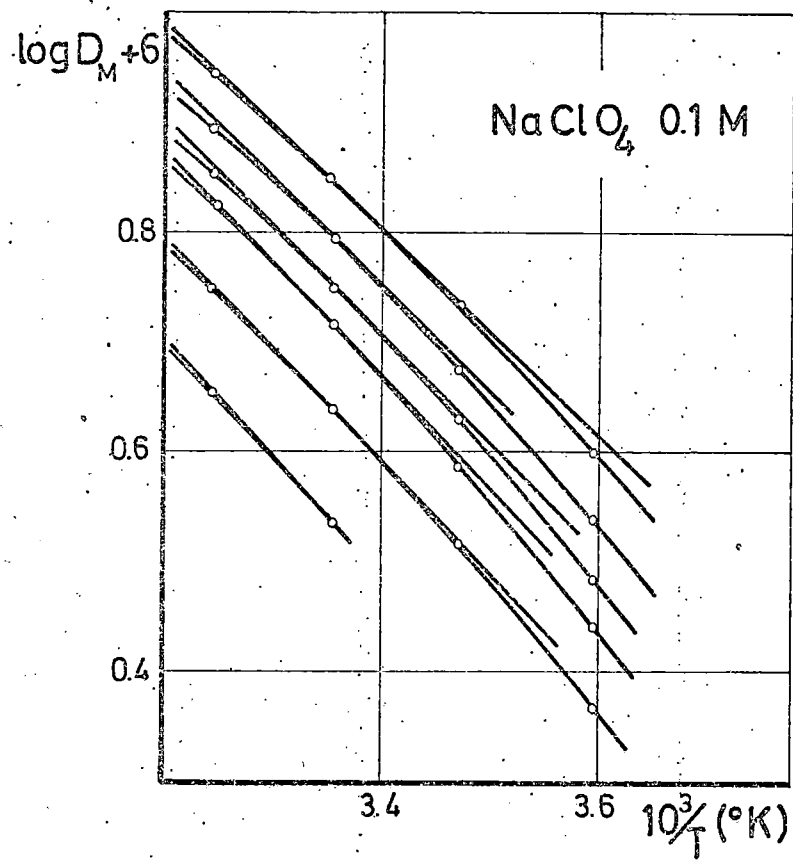


Fig. 3.33

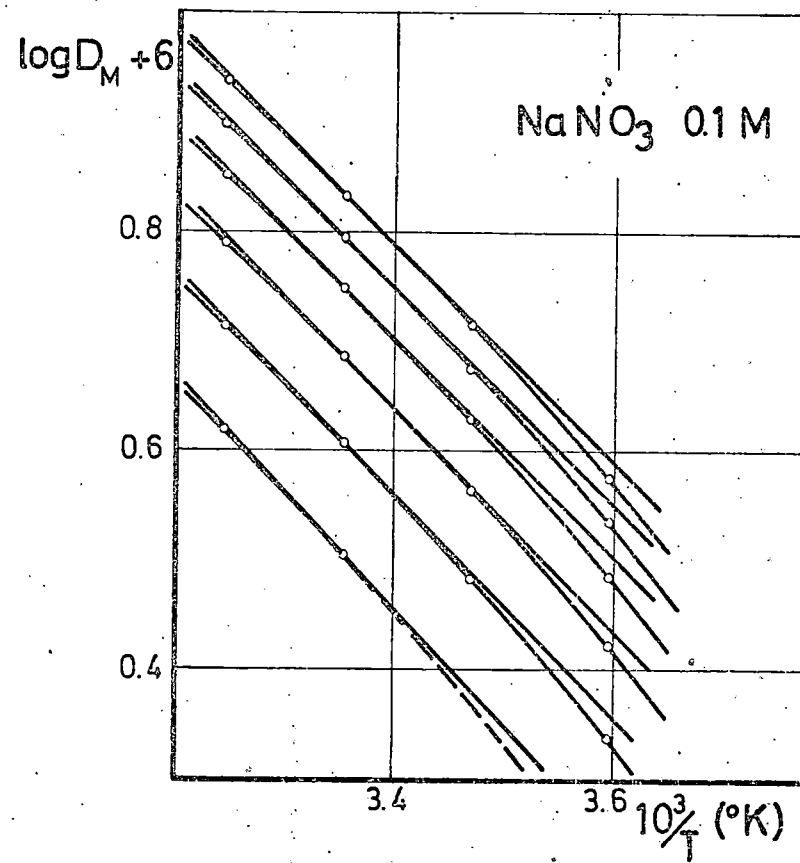


Fig. 3.34

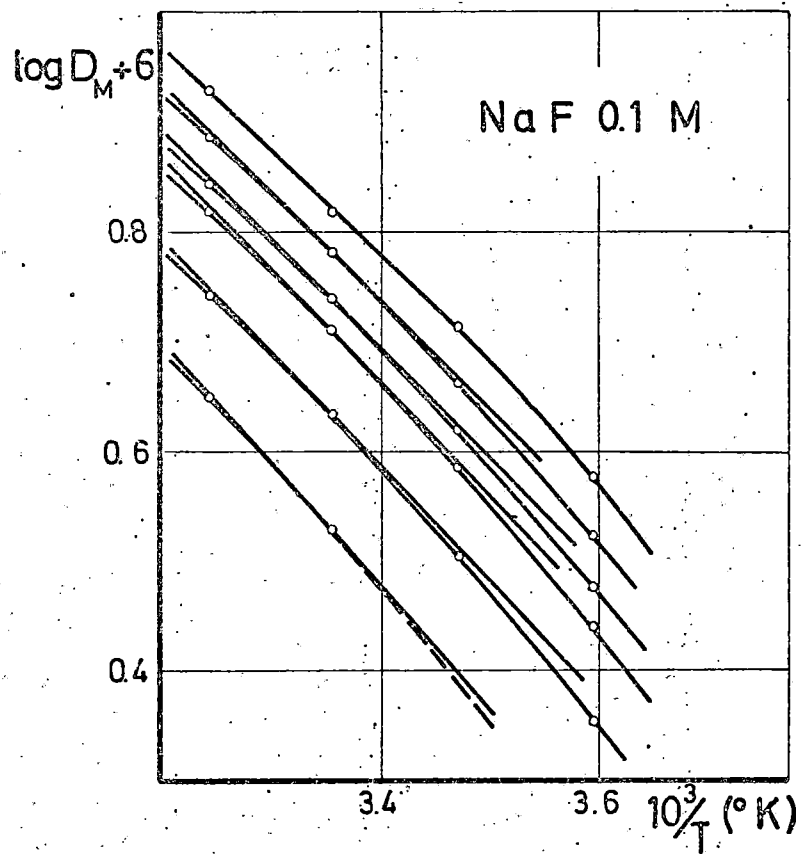


Fig. 3.35

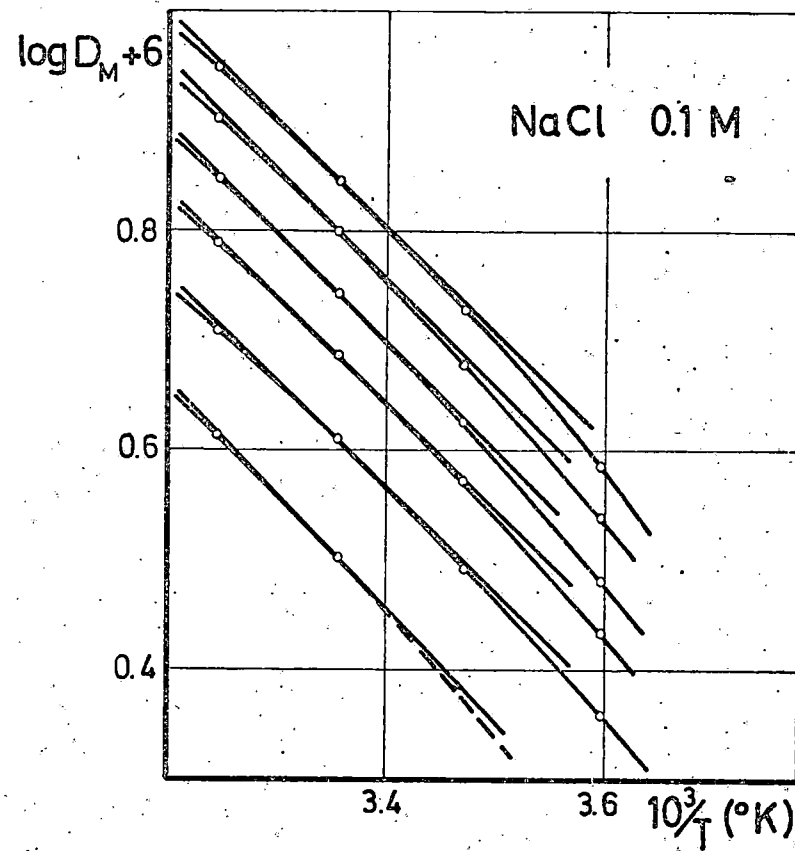


Fig. 3.36

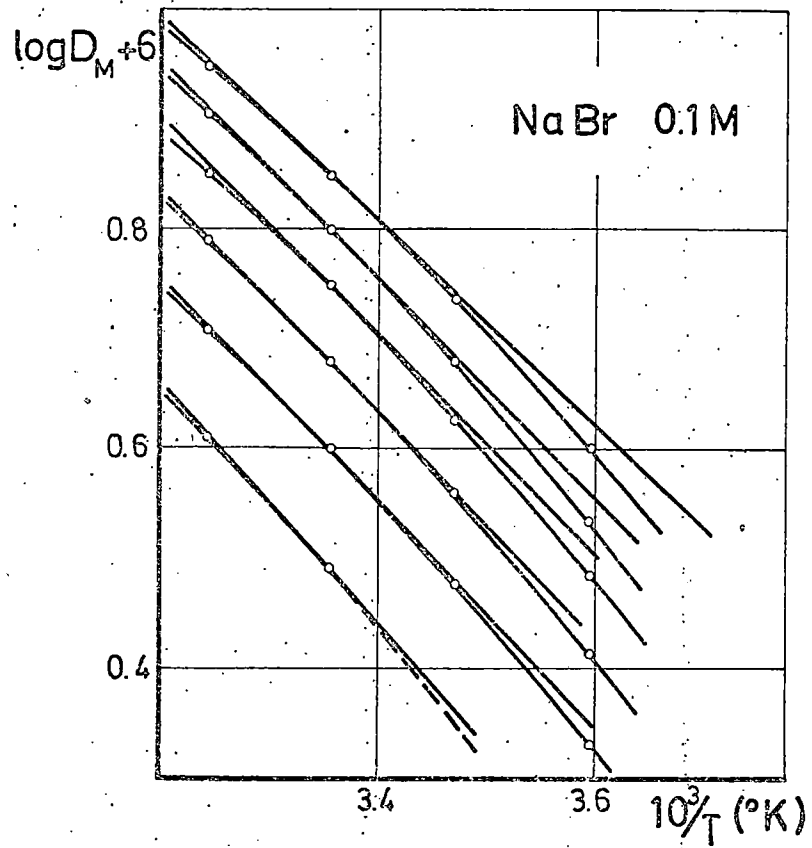


Fig. 3.37

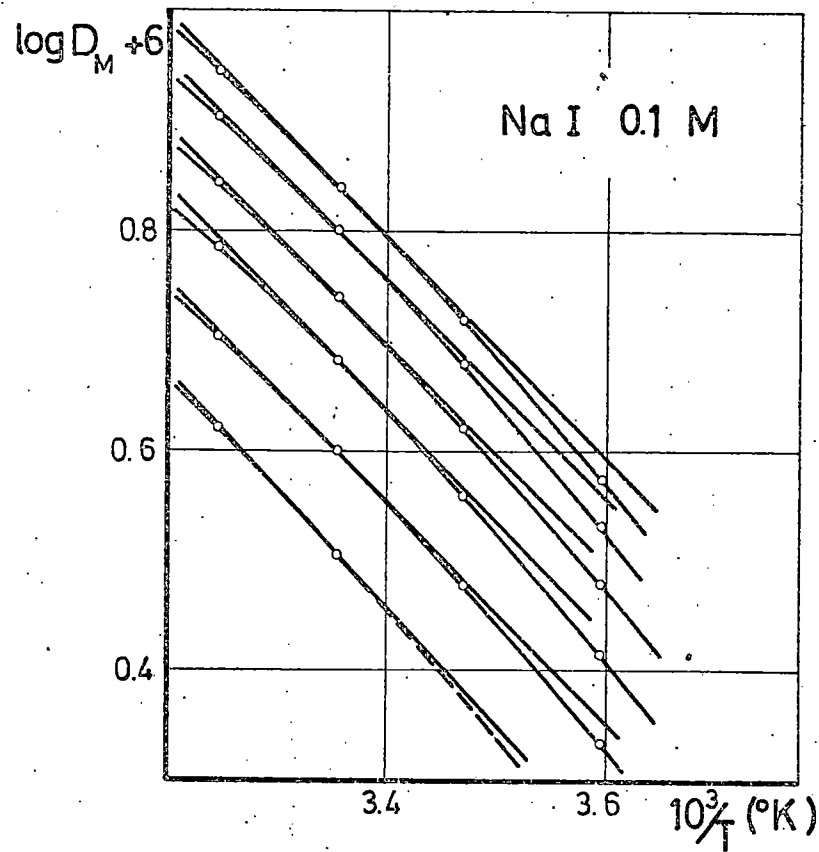


Fig. 3.38

TABLA 3.15

Coeficiente de temperatura, $\alpha_{i_d} \cdot 10^2$; $C_{Zn(II)}: 1,008 \text{ mM}; t_a: 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}.$

% urea	NaClO ₄ 0,1M	NaNO ₃ 0,1M	NaF 0,1M	NaCl 0,1M	NaBr 0,1M	NaI 0,1M
0	1,28	1,33	1,28	1,33	1,36	1,36
10	1,23	1,25	1,23	1,26	1,27	1,28
20	1,20	1,18	1,19	1,17	1,18	1,18
30	1,16	1,10	1,16	1,07	1,11	1,09
40	1,08	1,01	1,08	0,97	1,01	1,01
50	1,04	0,96	1,04	0,92	0,95	0,96

TABLA 3.16

Energia de activacion del flujo difusivo del Zn(II), $-Q_D$ (Kcal/mol) = 1,9872 $\frac{d \ln D_M}{d 1/T}$ 25°C

% urea	NaClO ₄ 0,1M	NaNO ₃ 0,1M	NaF 0,1M	NaCl 0,1M	NaBr 0,1M	NaI 0,1M
0	4,36	4,92	4,35	4,55	4,64	4,66
10	4,21	4,42	4,20	4,31	4,39	4,36
20	4,11	4,03	4,06	3,99	4,04	4,02
30	3,97	3,76	3,92	3,64	3,76	3,74
40	3,66	3,46	3,66	3,31	3,46	3,52
50	3,52	3,27	3,55	3,16	3,31	3,36

TABLA 3.17

Valores de $D_0 \cdot 10^2$ (cm²/seg).

% urea	NaClO ₄ 0,1M	NaNO ₃ 0,1M	NaF 0,1M	NaCl 0,1M	NaBr 0,1M	NaI 0,1M
0	1,08	1,08	1,07	1,09	1,09	1,09
10	1,02	1,03	1,01	1,03	1,03	1,03
20	0,97	0,97	0,96	0,96	0,97	0,96
30	0,93	0,90	0,93	0,90	0,90	0,89
40	0,85	0,82	0,85	0,82	0,81	0,81
50	0,76	0,73	0,75	0,72	0,72	0,73

la difusión, y de procesos "irreversibles" en los que la cinética del canje electrónico es muy lenta en relación con el transporte difusivo. Cuando la constante específica de velocidad, k_s , es del orden de 10^{-2} a 10^{-3} cm/seg., la situación es competitiva y resultan los llamados procesos "casi reversibles". Este tipo de comportamiento se ha discutido por MATSUDA, H. y AYABE, Y. (1959) en el caso de la reducción de iones complejos y el tratamiento permite conocer la estructura de dichas especies e interpretar el mecanismo de su descarga en el electrodo de gotas, VERDIER y cols. (1971) y AREVALO y cols. (1973).

De acuerdo con MATSUDA, H. (1957) la ecuación que relaciona $i-t$ a cada valor de E , puede expresarse, si la reacción electroquímica $Ox+ne \rightarrow Red$ es de primer orden, según:

$$i = \frac{i_d}{1 + e^\xi} \frac{(\lambda \cdot \sqrt{t})^{1,04} [1,63 + (\lambda \cdot \sqrt{t})^{1,04}]}{[1,13 + (\lambda \cdot \sqrt{t})^{1,04}]^2} \quad (13)$$

siendo

$$\lambda = \frac{k_s f_{ox}^\beta f_{red}^\alpha}{(D_{ox}^\beta D_{red}^\alpha)^{\frac{1}{2}}} (e^{-\alpha \xi} + e^{\beta \xi}) \quad (14)$$

y

$$\xi = \frac{nF}{RT} (E - E_{\frac{1}{2}}^R) \quad (15)$$

y

$$\alpha + \beta = 1$$

(k_s es la constante de velocidad en el potencial standard del sistema E^0 , f y D el coeficiente de actividad y de difusión, respectivamente, de la especie indicada, α y β el coeficiente de transferencia catódico y anódico y $E_{\frac{1}{2}}^R$ el potencial de semionda si la descarga transcurriese reversiblemente).

El valor medio de la corriente \bar{i} durante la vida de la gota τ se obtiene a partir de (13), según:

$$\bar{i} = \frac{1}{z} \int_0^z i dt = \frac{\bar{i}_d}{1 + e^\xi} \frac{(\lambda \cdot \sqrt{z})^{1,04}}{1,13 + (\lambda \cdot \sqrt{z})^{1,04}} \quad (16)$$

La ecuación (16) ha sido utilizada por TAMAMUSHI y cols. (1962) y TAMAMUSHI y TANAKA (1963) para determinar los parámetros de la reducción del Zn(II) en medio acuoso aproximando a la unidad el exponente 1,04 que afecta al término $(\lambda \cdot \sqrt{z})$. De acuerdo con estos autores:

$$\frac{\bar{i}_d}{i} = (1 + e^\xi) \left[\frac{1,13}{\lambda \cdot \sqrt{z} (e^{-\alpha \xi} + e^{\beta \xi})} + 1 \right] \quad (17)$$

en la que

$$\Delta = \frac{k_s f_{ox}^\beta f_{red}^\alpha}{(D_{ox}^\beta D_{red}^\alpha)^{1/2}} \quad (18)$$

y por ser $e^{-\alpha \xi} + e^{(1-\alpha)\xi} = e^{-\alpha \xi} (1 + e^\xi)$, resulta:

$$\frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}} = \frac{1,13 e^{\alpha \xi}}{\Delta \sqrt{z}} + e^\xi \quad (19)$$

En la zona de potenciales muy negativos, donde se manifiesta más acusadamente la irreversibilidad, puede aplicarse sin error la aproximación $e^\xi \simeq 0$ y la ecuación (19) da origen a la dependencia logarítmica:

$$\log \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}} = \log \frac{1,13}{\Delta \sqrt{z}} + \frac{\alpha n F}{2,3 RT} (E - E_{\frac{1}{2}}^R) \quad (20)$$

De acuerdo con (20), la representación gráfica de $\log (\bar{i}_d - \bar{i})/\bar{i}$ frente a E permite la determinación del coeficiente de transferencia, α , a partir de la pendiente de la rama en la región de potenciales muy negativos. Para obtener el valor de Δ debe determinarse $E_{\frac{1}{2}}^R$ y una pareja de datos $\bar{i}-E$. Se eligen a tal efecto dos valores del potencial, uno de ellos $E_{\frac{1}{2}}^R$, es aquel en el que la tangente asintótica a la rama $E \rightarrow -\infty$, antes citada, corta al eje de

potenciales ($\log (i_d - i)/i = 0$) y el otro $E_{1/(\nu+1)}$, corresponde a un valor arbitrario de la corriente $i = i_d/(\nu+1)$ siendo ν un número entero > 1 por facilitar los cálculos. Se obtienen así las siguientes relaciones basadas en (20) y (19) respectivamente:

$$E_{\frac{1}{2}}' = E_{\frac{1}{2}}^R + 2,3 \frac{RT}{\alpha nF} \log \frac{\Delta \sqrt{z}}{1,13}$$

$$\nu = \frac{1,13}{\Delta \sqrt{z}} e^{\alpha \xi_{1/(\nu+1)}} + e^{\xi_{1/(\nu+1)}}$$

de las que es fácil deducir una expresión de $E_{\frac{1}{2}}^R$ en función de las magnitudes comentadas,

$$E_{\frac{1}{2}}^R = E_{1/(\nu+1)} - 2,3 \frac{RT}{nF} \log \left[\nu - \exp \left\{ \frac{\alpha nF}{RT} (E_{1/(\nu+1)} - E_{\frac{1}{2}}') \right\} \right] \quad (21)$$

y calcular el valor de Δ según:

$$\log \Delta = \log \frac{1,13}{\sqrt{z}} + \frac{\alpha nF}{2,3 RT} (E_{\frac{1}{2}}' - E_{\frac{1}{2}}^R) \quad (22)$$

La determinación de k_s a partir de (18) queda supeditada al conocimiento de los coeficientes D y f ; los primeros pueden estimarse con buena aproximación por vía polarográfica, no resultan tan asequibles los valores de f y es frecuente considerarlos iguales a la unidad, lo que equivale, de hecho, a obtener constantes de velocidad aparentes.

Es evidente que la bondad del método queda condicionada a la precisión con que se defina la asíntota a la rama $E \rightarrow -\infty$ (fig. 3.39) por su inmediata relación con el valor de α y de $E_{\frac{1}{2}}'$ y finalmente con el de $E_{\frac{1}{2}}^R$ y k_s . Además, la aproximación de que la constante de velocidad de oxidación es despreciable en la región de potenciales más negativos de la curva $i-E$, no se satisface adecuadamente, TAMAMUSHI y TANAKA (1963), en estos procesos.

Pueden obtenerse mejores valores de $E_{\frac{1}{2}}^R$ recurriendo a la ecuación elaborada por GELLINGS, P.J. (1962-63) para proceso de reducción "casi reversibles". Al tender i a 0 en dicha ecuación, resulta:

$$\lim_{\bar{i} \rightarrow 0} \left[E - 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}} \right] = E_{\frac{1}{2}}^R \quad (23)$$

por tanto puede conocerse $E_{\frac{1}{2}}^R$ al extrapolar a $\bar{i} = 0$ la representación gráfica de $\left[E - (2,3 RT/nF) \log(\bar{i}_d - \bar{i})/\bar{i} \right]$ frente a \bar{i} .

Se han sugerido también otras formas de analizar la ecuación (19). Si se reagrupan términos y se toman logaritmos resulta:

$$\ln \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}} = \xi + \ln Z \quad (24)$$

siendo
$$Z = 1 + \frac{1,13}{\Lambda \sqrt{z}} e^{(\alpha-1)\xi}$$

y por tanto
$$\log (Z-1) = \log \frac{1,13}{\Lambda \sqrt{z}} - (1-\alpha) \frac{nF}{2,3 RT} (E - E_{\frac{1}{2}}^R) \quad (25)$$

Si se conoce $E_{\frac{1}{2}}^R$ y se obtienen valores de Z a partir de (24), la ecuación (25) define una dependencia lineal entre $\log (Z-1)$ y E; es posible por tanto, de la correspondiente representación gráfica, determinar α y Λ . Resulta interesante observar que por ser en (24) $\ln(\bar{i}_d - \bar{i})/\bar{i} = \xi$ la ecuación de la onda "reversible", el término $\ln Z$ puede ser considerado como una medida del grado de irreversibilidad del proceso.

TANAKA y cols. (1969) operan directamente con la ecuación (13), aplicable a corrientes instantaneas. Conocido previamente $E_{\frac{1}{2}}^R$ y dados \bar{i}_d y t , es posible obtener para distintas parejas i -E el valor correspondiente de λ (*).

(*) El cambio de variable $(\lambda \sqrt{t})^{1,04} = X$ transforma la ecuación (13) en una ecuación de segundo grado en X.

El análisis de esta variable, de acuerdo con (14), conduce a la relación $\lambda = \Delta e^{-\alpha \xi} (e^{\xi} + 1)$ que permite formular la expresión:

$$\log \frac{\lambda}{e^{\xi} + 1} = \log \Delta - \frac{\alpha nF}{2,3 RT} (E - E_{\frac{1}{2}}^R) \quad (26)$$

Se dispone así de una dependencia lineal entre $\log \lambda / (e^{\xi} + 1)$ y E, que facilita la determinación gráfica de los parámetros α y $\Delta(k_s)$.

La aportación de la escuela de Praga al estudio de procesos "casi reversibles" se debe a KORYTA (1962) y VAVRICKA y KORYTA (1964), quienes recurren al tratamiento general de KOUTECKY (1953) y de WEBER y KOUTECKY (1955) aplicable a valores medios de i y obtienen una ecuación equivalente a (19) que confirma la aproximación de la de Matsuda. El método de Koryta, basado en el análisis de la variación $\log \bar{i} / (\bar{i}_d - \bar{i})$ frente a E (fig 3.40), acepta el valor $\alpha nF / 2,3 RT$ para la pendiente de la asíntota en la zona de potenciales muy negativos, y admite que la asíntota a la curva en la rama $E \rightarrow +\infty$ corresponde a la del comportamiento reversible y permite la estimación de $E_{\frac{1}{2}}^R$. A partir de estos parámetros y del valor experimental \bar{i} que corresponde a dicho $E_{\frac{1}{2}}^R$ puede llegarse, al sustituir en (19), al valor de k_s mediante:

$$k_s = \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - 2\bar{i}} \frac{(D_{ox}^{(1-\alpha)} \cdot D_{red}^{\alpha})^{\frac{1}{2}}}{0,886 \cdot \tau^{\frac{1}{2}}} \quad (27)$$

Debe señalarse aparte de la evidente sencillez del método, que en su aplicación los autores utilizan "vidas de gota" muy pequeñas $\approx 0,5$ seg. Se consigue con ello disminuir el término $\lambda \sqrt{\tau}$, del cual depende la distorsión de la curva i-E, y una mejor definición de ambas ramas en el análisis logarítmico.

El método gráfico propuesto recientemente por RUZIC y cols. (1971) para ajustar correctamente las asíntotas a los datos experimentales, es interesante en aquellos

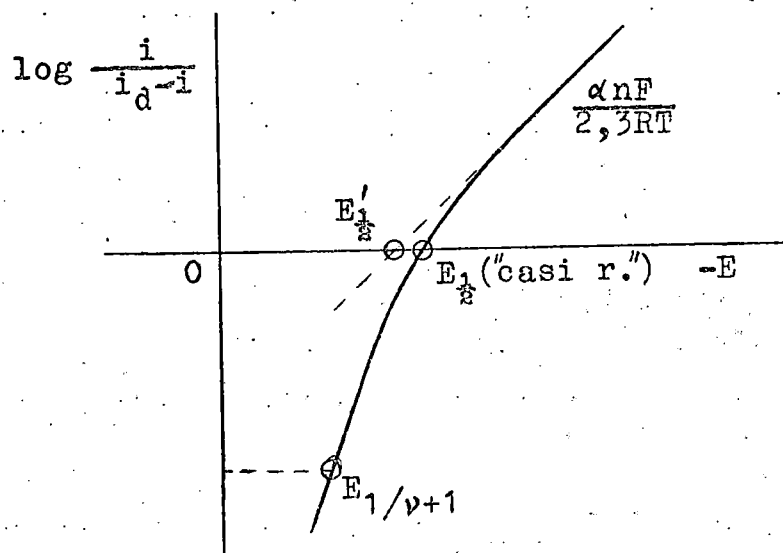


Fig. 3.39

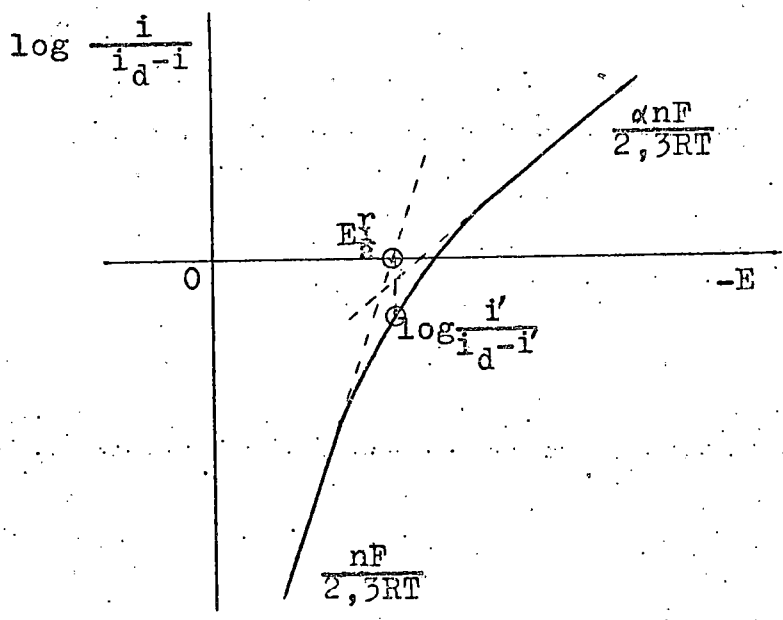


Fig. 3.40

casos en los que alguna o ambas ramas de la representación $\log (\bar{i}_d - \bar{i})/\bar{i}$ frente a E no muestran buena definición. Estos autores indican que la expresión, obtenida por MATSUDA y AYABE (1955-56-59),

$$\log (i_d - i)/i = \log \left\{ \exp (nF/RT)(E - E_{1/2}^R) + (1,13/\Delta z^{1/2}) \exp (\alpha nF/RT)(E - E_{1/2}^R) \right\} \quad (28)$$

es la suma antilogarítmica de dos exponenciales:

$$\exp (nF/RT)(E - E_{1/2}^R) \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \text{y} \quad (1,13/\Delta z^{1/2}) \cdot \exp (\alpha nF/RT)(E - E_{1/2}^R) = \\ = \exp (\alpha nF/RT)(E - E_{1/2}^I) \end{aligned} \quad (30)$$

que en un diagrama semilogarítmico, se transforman en dos líneas rectas. Desde el punto de vista de las diferencias entre el potencial de semionda reversible y $E_{1/2}^I$ hay tres posibilidades:

- 1) $E_{1/2}^I - E_{1/2}^R \gg 2 RT/nF$
- 2) $E_{1/2}^I - E_{1/2}^R \ll -10 \text{ mV}$
- 3) $2 RT/nF > (E_{1/2}^I - E_{1/2}^R) > -10 \text{ mV}$

En el primer caso se usa directamente la asíntota $E \rightarrow +\infty$. La intersección de esta asíntota con la abscisa, para $\log (i_d - i)/i = 0$, da un valor bastante correcto de $E_{1/2}^R$, y además puede ser calculado el coeficiente de transferencia electrónica α , a partir de la pendiente $\alpha nF/RT$ de la recta obtenida por sustracción antilogarítmica de la asíntota ($E \rightarrow +\infty$) y la curva total. (Fig. 3.41a).

En el segundo caso es la asíntota $E \rightarrow -\infty$ la que puede utilizarse, calculando el valor de α a partir de su pendiente. La intersección con la abscisa, cuya ordenada es nula, de la línea recta obtenida por sustracción

antilogarítmica entre esta asíntota y la curva total, da el valor de $E_{\frac{R}{F}}$. (Fig. 3.41b).

En el tercer caso, conocido el número de electrones intercambiados en el proceso electrodoico, se estima una recta de pendiente nF/RT , que por sustracción antilogarítmica nos da la segunda recta de pendiente $\alpha nF/RT$. Caso de no obtener de esta sustracción puntos alineados que nos permitan definir correctamente tal recta, debe procederse a un nuevo ajuste de la recta de pendiente teórica hasta obtener puntos alineados. Para la determinación de los potenciales de semionda, así como del parámetro α , se procede como en los casos anteriores. (Fig. 3.41c).

Mientras que en la aplicación del método de Tomes, es suficiente que los puntos tomados guarden una linealidad que nos permita determinar por donde debe trazarse la recta, cosa que normalmente es fácil de realizar, la aplicación del método de Ruzic, puede no resultar a veces tan sencillo. Normalmente, al analizar la curva $i-E$, el interés se centra en la definición de las dos ramas, tanto la correspondiente al codo inferior del polarograma que marca el comienzo de la descarga, como la del superior que precede a la corriente límite de difusión. De hecho, si se introducen pequeños errores en las medidas $i-E$, puede variar apreciablemente la morfología de la representación semi-logarítmica, lo que supone una mala definición de las rectas asíntoticas a ambas ramas y en consecuencia falla la información que se va a obtener de ellas.

Hemos hecho uso de los valores de coeficientes de difusión de la forma oxidada de los obtenidos en este estudio y para la forma reducida los tomados de ACOSTA (1968) En estos últimos, la corrección de temperatura para los datos experimentales, se efectúa a partir de la ecuación empírica de la fluidez del mercurio en función de la temperatura (I.C.T. vol. V, p.7) aceptando la constancia del

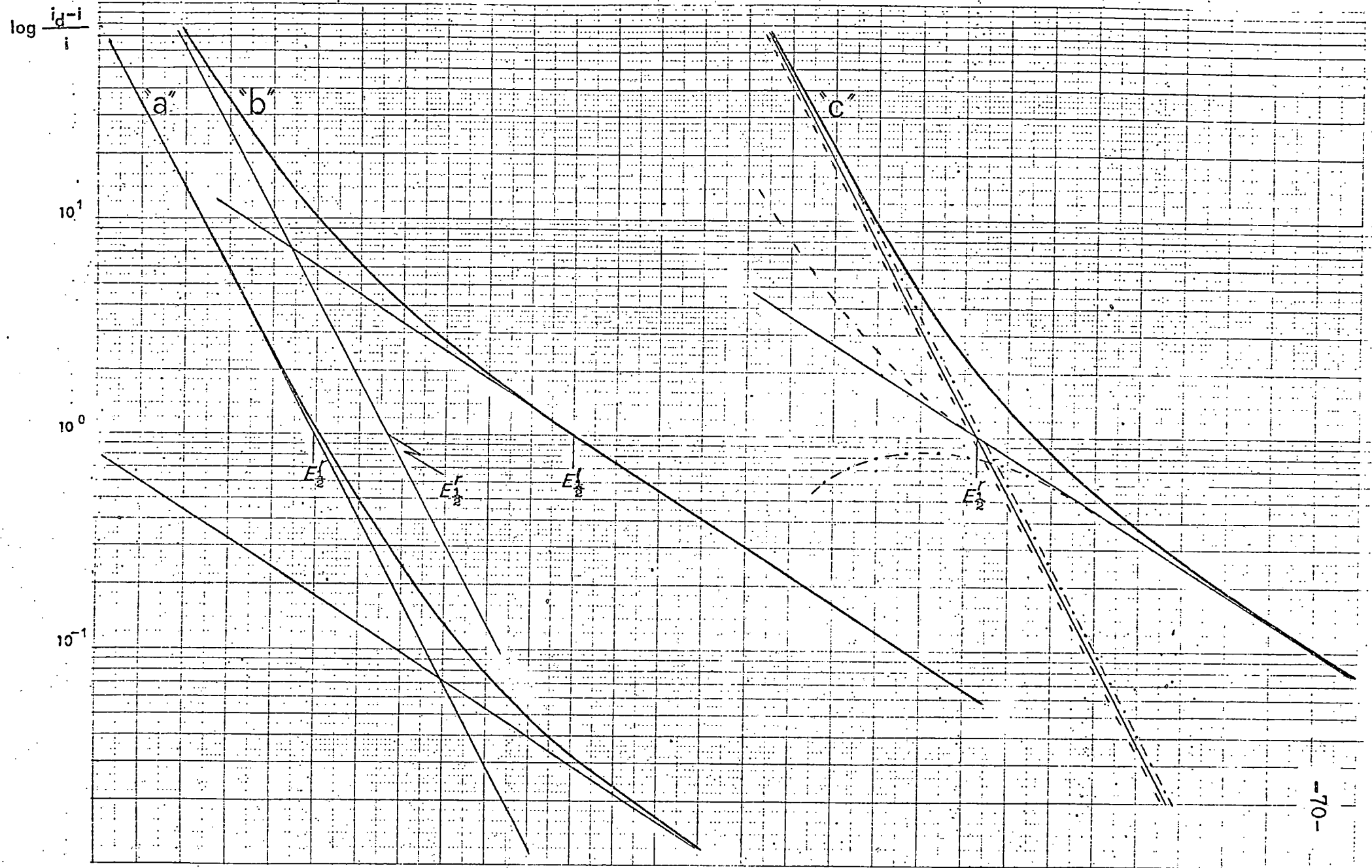


Fig. 3.41

producto $D_{M(Hg)} \cdot \eta_{(Hg)}$ en intervalos pequeños de temperatura. En efecto, si

$$1/\eta = 59,40 + 0,264 t - 0,000341 t^2 \quad (31)$$

y $D_{M(Hg)}^{\alpha(1/\eta)}_{(Hg)}$, el coeficiente de temperatura de D vendrá dado por

$$\alpha_D = \frac{1}{D} \frac{d D}{d T} = \frac{1}{1/\eta} \frac{d(1/\eta)}{d T} \quad (32)$$

que al sustituir la (31) resulta

$$\alpha_D = \frac{0,264 - 0,000682 t}{59,4 + 0,264 t - 0,000341 t^2}$$

a partir del valor de α_D , sustituyendo en la ecuación (32), puede obtenerse, para pequeños intervalos de temperatura, la variación que experimenta el coeficiente de difusión.

3.3.2 Descripción de un programa para el análisis de curvas i - E polarograficas correspondientes a un proceso " casi-reversible"

a) Parte experimental

Los datos de entrada irán perforados en tantas fichas como ternas de valores, i_t - i - V , se tengan, más tres. La primera, en formato I2, contiene el número de ternas de valores leídos en el polarograma. Le seguirán éstas, ordenadas de mayor a menor valor absoluto de voltaje, en formato 3F10.0. La siguiente contendrá: la sensibilidad, temperatura, concentración, coeficiente de difusión de la forma reducida, vida de la gota, flujo de mercurio en el capilar y conductividad, con formatos 3F10.0, E12.5 y 3F10.0, respectivamente. La última ficha, con formato I1, será un 1 si es el último polarograma que va a analizar o un 0 en caso contrario.

Los resultados quedan impresos en hojas de registro. En la primera da el título y los datos constantes de entrada, para su posible comprobación. En la segunda da el listado de las variables subindicadas, siguiendo los resultados concretos de las magnitudes difusivas y cinéticas y además la pendiente, ordenada en el origen y coeficiente de correlación de la recta de pendiente $\alpha nF/RT$ y de la segunda mitad de la curva.

b) Proceso de cálculo.

Se parte inicialmente de datos experimentales: i_t , corriente total en milímetros (desde la curva polarografica hasta la linea cero de corriente); i , corrientes difusivas en mm (desde la curva polarografica hasta la linea de corriente residual); V , voltaje en mV (leídos directamente en la curva); S , sensibilidad de registro; T , temperatura en grados Kelvin; c , concentración de la especie electroactiva, mM; D , coeficiente de difusión de la forma reducida en $\text{cm}^2/\text{seg.}$; τ , vida de la gota

en seg.; m, flujo de mercurio en mgrs./seg. y $1/R$, conductividad de la solución en mMhos. Además, y como primer dato, hay que poner el número de ternas de valores leídos.

En la fig. 3.42 se muestran cuales son las lecturas directas del polarograma y su denominación, entre parentesis, con la que figuran en el programa.

En primer lugar se hace la corrección del voltaje teniendo en cuenta la caída ohmica del circuito, según:

$$E = V - i_t \cdot R$$

Tanto las corrientes totales como las difusivas hay que pasarlas a μA , de acuerdo con:

$$i_{(\mu A)} = \frac{i_{(mm)} \cdot \text{sensibilidad}}{\text{Ancho de papel}}$$

Tras tomar como corriente de difusión la primera corriente en μA (tengase en cuenta que las ternas de valores van ordenadas de mayor a menor) se pasa al cálculo de la constante de difusión y coeficientes de difusión de Ilkovic, Stackelberg, Matsuda y Koutecky por aplicación de las expresiones (8, (8, (10, y (9, respectivamente.

Para el cálculo de los potenciales de semionda se sigue el método de Ruzic y cols. (Vease fig. 3.43). Por $E(N)$ se traza una recta de pendiente nF/RT y se obtienen los valores de $\log(i_d - i)/i$ de ésta a los potenciales correspondientes de la curva (XLOGP). Se le restan a los antilogaritmos de la curva los antilogaritmos de la recta, YD; el logaritmo de estas diferencias, YRD, serán los puntos de la segunda recta, de pendiente $\alpha nF/RT$. A esta última se le determina el coeficiente de correlación, pendiente y ordenada en el origen por el método de los mínimos cuadrados. Buscamos el menor potencial, E_{DDD} , tal que la diferencia antilogarítmica de la curva menos la recta de pendiente teórica, YXD, sea positiva y mayor que 0,06. El valor lo

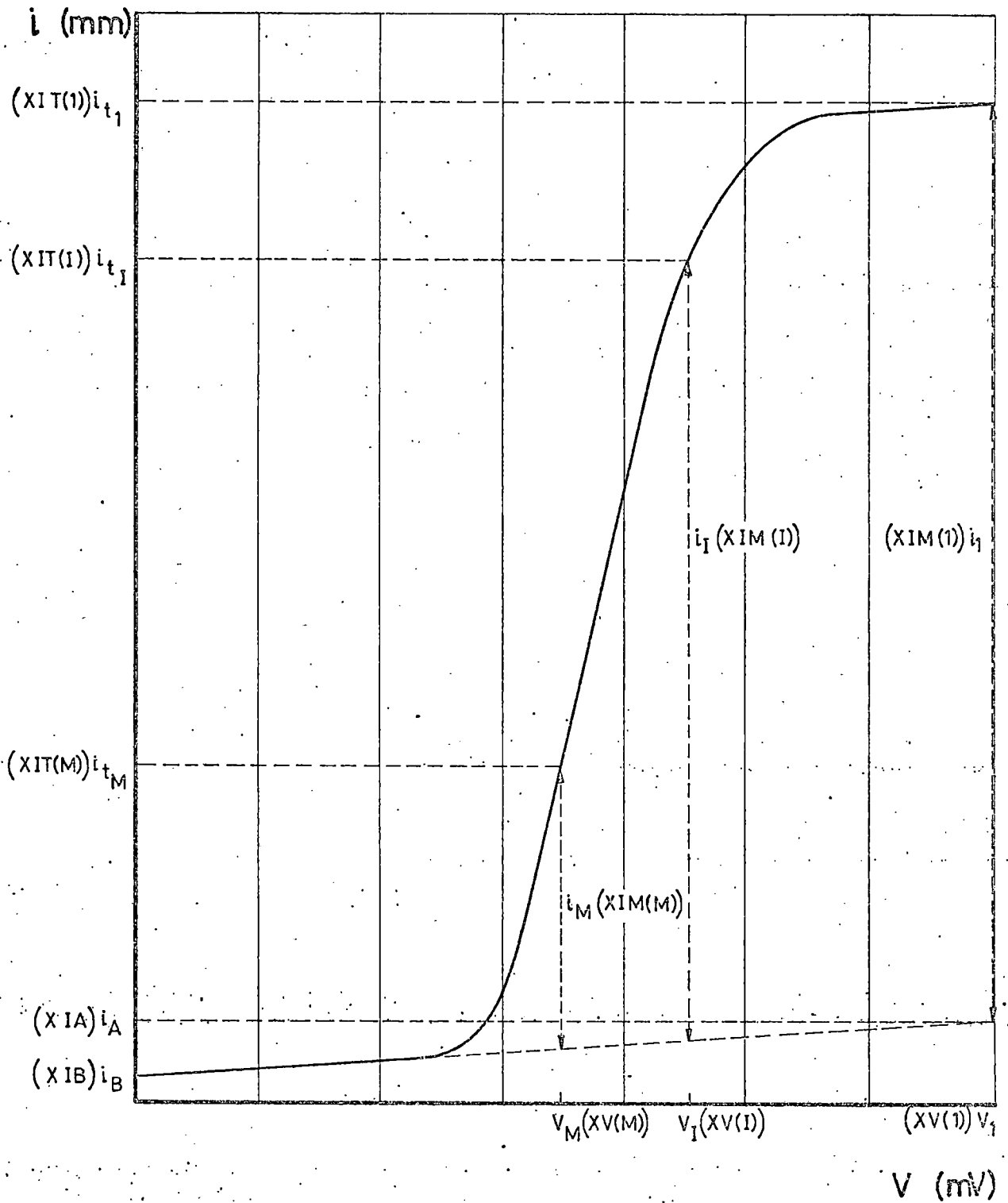


Fig. 3.42

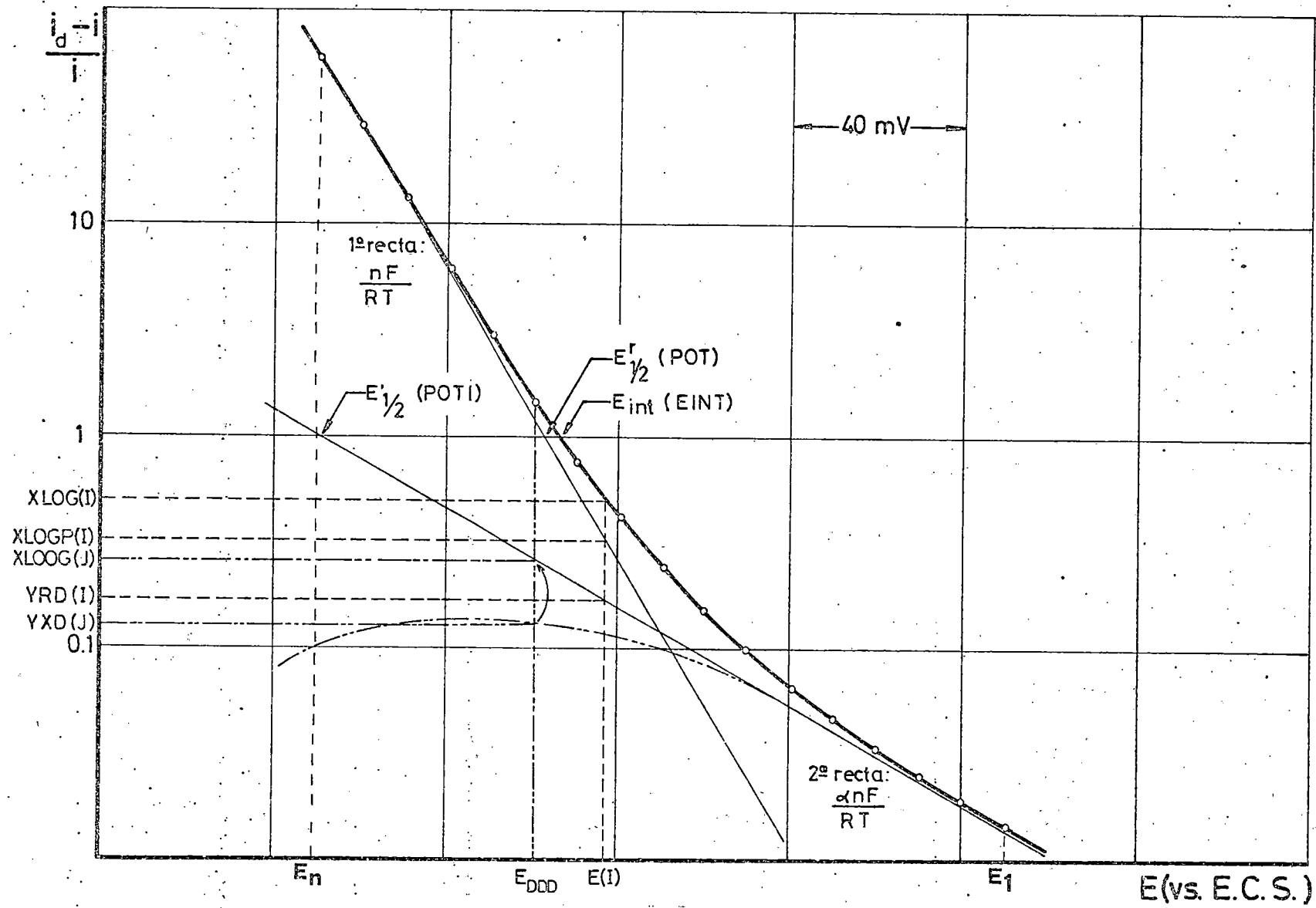


Fig. 3.43

garítmico de la segunda recta que se corresponde con este E_{DDD} lo llevamos a la prolongación de la recta que definirían los primeros puntos de esta segunda, XLOGG. Entonces se procede de forma inversa: Para que este punto en vez de ser YRD, fuese XLOGG, al punto correspondiente en la primera recta, en lugar de ser XLOGP deberá ser XLOGP'. Por este nuevo punto se traza una recta de pendiente nF/RT y se obtienen los valores de $\log(i_d - i)/i$ de esta a los potenciales correspondientes de la curva, XLOGP. Se le restan a los antilogaritmos de la curva.....

Este proceso se reitera treinta veces, al final de los cuales se pasa a la obtención del coeficiente de transferencia, α , a partir de la pendiente de la segunda recta y los potenciales de semionda reversible e irreversible de los cortes de ambas con el eje $(i_d - i)/i = 1$.

Por interpolación lineal se obtienen el i' y el potencial interpolado.

Para el cálculo de las constantes de velocidad se utilizan las expresiones (18 y (27 en su forma simplificada (sin tener en cuenta los factores de actividad que quedan englobados en la propia constante). Se ha puesto un selector a la vista de la Tesis doctoral de S.GONZALEZ (1971), que comprobó la buena concordancia de las dos expresiones solamente cuando el cociente i'/i_d no fuese superior a 0,30.

Con el logaritmo de la constante de velocidad termina la parte de calculo, comenzando a escribir los resultados.

PAGE 1

// JOB

LOG DRIVE CART SPEC CART AVAIL PHY DRIVE
0000 0001 0001 0000

V2 M11 ACTUAL BK CONFIG 8K

// FOR

#IOCS(CARD,TYPEWRITER,KEYBOARD,1132 PRINTER,DISK)
*LIST SOURCE PROGRAM
*EXTENDED PRECISION

DIMENSION XIT(50),XIM(50),XV(50),XIN(50),E(50),XLOG(50),XLOGP(50);
SYD(50),YPD(50),R(50),A(50),B(50),XLOGG(50),YXD(50),DD(50)

C LECTURA DE DATOS

2 READ(2,400) N
400 FORMAT(12)
READ(2,100)(XIT(I),XIM(I),XV(I),I=1,N)
100 FORMAT(3F10.0)
READ(2,110) S,T,CONC,DRED,TAU,FLU,COND
110 FORMAT(3F10.0,E12.5,3F10.0)
READ(2,98)NFIN
98 FORMAT(11)

DO 10 I=1,N
E(I)=XV(I)-XIT(I)*S/(251.*COND)
10 XIN(I)=XIM(I)*S/251.

C CALCULO DE PARAMETROS DIFUSIVOS

XID=XIN(1)
XIMD=XID/(CONC*FLU**(2./3.)*TAU**(1./6.))
DI=(XIMD/1214.)*2
DS=(-1214.+SQRT(1214.**2+82552.*TAU**(1./6.)*XIMD/FLU**(1./3.)))/
S(41276.*TAU**(1./6.)/FLU**(1./3.))*2
DM=(-1214.+SQRT(1214.**2+99548.*TAU**(1./6.)*XIMD/FLU**(1./3.)))/
S(49774.*TAU**(1./6.)/FLU**(1./3.))*2
DK=(-1214.+SQRT(1214.**2+168503.2*TAU**(1./6.)*XIMD/FLU**(1./3.))
S)/(84251.6*TAU**(1./6.)/FLU**(1./3.))*2
DO 20 I=2,N
20 XLOG(I)=(ALOG((XID-XIN(I))/XIN(I)))/2.302585
DO 53 I=2,N

IF(0.-XLOG(I)) 51,52,53
51 EINT=((XLOG(I)*(E(I-1)-E(I)))/(XLOG(I)-XLOG(I-1))+E(I))*(-1.)
GO TO 54
52 EINT=E(I)*(-1.)
GO TO 54
53 CONTINUE

54 S1=0.
S2=0.
S3=0.
S4=0.
S5=0.
M=N/2
DO 40 I=M,N
S1=S1+E(I)
S2=S2+XLOG(I)
S3=S3+E(I)**2
S4=S4+XLOG(I)**2
40 S5=S5+E(I)*XLOG(I)
C=N-M+1
XV=S1/C
YM=S2/C

PAGE 2

```

DX=SQRT(S3/C-XV**2)
DY=SQRT(S4/C-YV**2)
R2=(S5/C-XV*YV)/(DX*DY)
A2=R2*DY/DX
P2=YV-P2*DY*XV/DX

```

C CALCULO DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA Y DE LOS POTENCIALES REVERSIBLE
C PRIVA E INTERPOLADO POR TRATAMIENTO MATEMATICO DEL METODO DE LOS YUGOSLAVOS

```

J=1
EX=F(X)-1.5
OR=XLOG(N)+10.0796*EX/T
MV=N-4
6 CONTINUE
DO 22 I=2,N
XLOGP(I)=OR-10.0796*F(I)/T
YD(I)=10.**XLOG(I)-10.**XLOGP(I)
22 YPD(I)=(ALOG(YD(I)))/2.302585

```

C CALCULO DEL COEFICIENTE DE CORRELACION POR EL METODO DE LOS MINIMOS CUADRADOS

```

S1=0.
S2=0.
S3=0.
S4=0.
S5=0.
DO 200 I=2,N
S1=S1+F(I)
S2=S2+YD(I)
S3=S3+F(I)**2
S4=S4+YD(I)**2
200 S5=S5+F(I)*YD(I)

```

```

C=7
XV=S1/C
YV=S2/C
DX=SQRT(S3/C-XV**2)
DY=SQRT(S4/C-YV**2)
R(J)=(S5/C-XV*YV)/(DX*DY)
A(J)=R(J)*DY/DX
P(J)=YV-P(J)*DY*XV/DX
IF(J-30) 19,25,25

```

```

19 I=1
5 I=I+1
IF(YD(I)-0.) 3,3,4
4 DDD(I)=XLOG(I)-XLOGP(I)
IF(DDD(I)-0.06) 3,7,7
3 L=I-1
GO TO 13
7 IF(MV-I) 8,8,9
9 GO TO 5
8 L=YV
GO TO 13

```

```

13 XLOGG(J)=R(J)+A(J)*F(L)
YXD(J)=10.**XLOG(L)-10.**XLOGG(J)
XLOGP(L)=(ALOG(YXD(J)))/2.302585
OR=XLOGG(L)+10.0796*F(L)/T
J=J+1
GO TO 6
25 R1=R(J)
A1=A(J)
P1=P(J)
ALF=A1/T/10.0796*(-1.)
POT=P1/T/10.0796*(-1.)

```


PAGE 3

```

POTI=R1/A1
DO 90 I=1,N
IF(ABS(POT)-E(I))90,60,70
60 XIP=XIN(I)
GO TO 270
70 XIP=XIN(I)+(ABS(POT)-E(I))*(XIN(I-1)-XIN(I))/(E(I-1)-E(I))
GO TO 270
90 CONTINUE
270 IF(XIP/XID-0.25) 250,260,260
250 XKS=XIP/(0.886*(XID-2.*XIP))*SQRT(DK**(1.-ALF)*DRED**ALF/TAU)
GO TO 283
260 XLLAM=ALF*23.2091*(POTI-POT)/T-ALOG(TAU)/2.+0.122037
XLAMM=EXP(XLLAM)
XKS=XLAMM*SQRT(DK**(1.-ALF)*DRED**ALF)
283 XLOGK=(ALOG(XKS))/2.302585
C ESCRITURA DE RESULTADOS
WRITE(3,300)
300 FORMAT(1H1,//////////,25X,69HRESULTADOS CINETICOS Y DIFUSIVOS DEL
S7M OBTENIDOS POLAROGRAFICAMENTE)
WRITE(3,310)
310 FORMAT(25X,69H=====
S=====,///)
WRITE(3,320)TAU,T,S,COND,CONC,FLU,DRED
320 FORMAT(37X,3HTAU,26X,F4.2,///,37X,11HTEMPERATURA,16X,F6.2,///,37X,12
SHSENSIBILIDAD,16X,F4.1,///,37X,13HCONDUCTIVIDAD,16X,F4.2,///,37X,13H
SCONCENTRACION,16X,F6.4,///,37X,17HFLUJO DE MERCURIO,12X,F4.2,///,37X
S,24HCOEFICIENTE DE REDUCCION,5X,E11.5)
WRITE(3,352)(R(J),J=1,30)
352 FORMAT(//,1X,10F12.6/1X,10F12.6/1X,10F12.6)
WRITE(3,353)(A(J),J=1,30)
353 FORMAT(//,1X,10F12.6/1X,10F12.6/1X,10F12.6)
WRITE(3,354)(P(J),J=1,30)
354 FORMAT(//,1X,10F12.4/1X,10F12.4/1X,10F12.4)
WRITE(3,355)(XLOGG(J),J=1,30)
355 FORMAT(//,1X,10F12.4/1X,10F12.4/1X,10F12.4)
WRITE(3,181)
181 FORMAT(1H1,7X,2HIT,9X,2HIM,10X,1HV,9X,2HIN,9X,2HE,11X,3HLOG,11X,4
SHLOGP,11X,2HYD,10X,3HYRD,///)
WRITE(3,182) XIT(1),XIM(1),XV(1),XIN(1),E(1)
182 FORMAT(5X,F6.2,5X,F6.2,5X,F7.2,5X,F6.4,5X,F7.2,8X,4H----,10X,4H----
S-)
WRITE(3,183)(XIT(I),XIM(I),XV(I),XIN(I),E(I),XLOG(I),XLOGP(I),YD(I)
S),YRD(I),I=2,N)
183 FORVAT(5X,F6.2,5X,F6.2,5X,F7.2,5X,F6.4,5X,F7.2,5X,F9.6,5X,F9.6,5X,
SF8.4,5X,F9.6)
WRITE(3,350)XID,ALF,XIMD,XIP,DI,POT,DS,EINT
350 FORMAT(///,12X,21HCOEFICIENTE DE DIFUSION,8X,F7.4,20X,4HALFA,29X,F6.
S4/12X,21HCONSTANTE DE DIFUSION,8X,F7.4,20X,7HI PRIMA,25X,F6.4/12X,
S22HCOEFICIENTE DE ILKOVIC,8X,F10.4,16X,20HPOTENCIAL REVERSIBLE,9X,
SF8.2/12X,25HCOEFICIENTE DE STACKELBERG,4X,E10.4,16X,21HPOTENCIAL I
SNTERPOLADO,8X,F8.2)
WRITE(3,351)DM,POTI,DK,XKS,XLOGK
351 FORMAT(12X,22HCOEFICIENTE DE MATSUURA,8X,E10.4,16X,22HPOTENCIAL IRR
SEVERSIBLE,7X,FP.2/12X,23HCOEFICIENTE DE KOUTECKY,7X,E10.4,16X,22HC
ONSTANTE DE VELOCIDAD,11X,E10.4/68X,15HLOGARITMO DE KS,16X,FP.4)
WRITE(3,360) A1,A2,R1,R2,R1,R2
360 FORMAT(//,10X,13HSEGUNDA PECTA,8X,5HA1 = ,F10.6,17X,25HSEGUNDA PECT
SAD DE LA CURVA,8X,5HA2 = ,F10.6/31X,5HR1 = ,F10.6,50X,5HR2 = ,F10.
S6/31X,5RR1 = ,F10.6,50X,5RR2 = ,F10.6)

```

PAGE 4

IF(MFIN) 2,2,500
500. STOP
END

FEATURES SUPPORTED
EXTENDED PRECISION
IOCS

CORE REQUIREMENTS FOR
COMYON 0 VARIABLES 2416 PROGRAM 2346

END OF COMPILATION

Número de Sentencia		SENTENCIA															Total de Sentencias	
5	8	7	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85
32																		
	142	0				138	5											
	141	0				137	7											
	140	7				137	4											
	140	3				137	0											
	139	8				136	5											
	139	3				136	0											
	138	8				135	5											
	137	9				134	7											
	136	7				133	5											
	135	5				132	3											
	133	9				130	7											
	132	0				128	8											
	128	3				125	1											
	122	7				119	5											
	115	8				112	6											
	109	8				106	6											
	99	3				96	4											
	86	8				83	7											
	75	2				72	1											
	61	0				57	9											
	51	3				48	2											
	43	2				40	1											
	34	2				31	1											
	25	7				22	6											
	19	8				16	7											
	14	8				11	7											
	11	4				8	3											
	8	9				5	8											
	7	3				4	3											
	6	0				3	0											
	5	2				2	2											
	4	5				1	5											
0	7					278	15											
						1.008												
						0.14940E-04												
						4.01												
						1.371												
						0.317												

RESULTADOS CINÉTICOS Y DIFUSIVOS DEL ZN OBTENIDOS POLAROGRAFICAMENTE

TAU 4.01
 TEMPERATURA 278.15
 SENSIBILIDAD 7.0
 CONDUCTIVIDAD 0.31
 CONCENTRACION 1.0080
 FLUJO DE MERCURIO 1.37
 COEFICIENTE DE REDUCCION 0.14940E-04

-0.987926	-0.976015	-0.989101	-0.977214	-0.989177	-0.977232	-0.989184	-0.977235	-0.989183	-0.977234
-0.989183	-0.977235	-0.989182	-0.977234	-0.989183	-0.977235	-0.989182	-0.977234	-0.989183	-0.977235
-0.989182	-0.977234	-0.989183	-0.977235	-0.989182	-0.977234	-0.989183	-0.977235	-0.989182	-0.977234
-0.019218	-0.017034	-0.019555	-0.017079	-0.019578	-0.017082	-0.019579	-0.017082	-0.019579	-0.017082
-0.019579	-0.017082	-0.019579	-0.017082	-0.019579	-0.017082	-0.019579	-0.017082	-0.019579	-0.017082
-0.019579	-0.017082	-0.019579	-0.017082	-0.019579	-0.017082	-0.019579	-0.017082	-0.019579	-0.017082
18.9384	16.2076	18.9337	16.2076	18.9318	16.2074	18.9336	16.2076	18.9337	16.2076
18.9337	16.2076	18.9337	16.2076	18.9337	16.2076	18.9337	16.2076	18.9337	16.2076
18.9337	16.2076	18.9337	16.2076	18.9337	16.2076	18.9337	16.2076	18.9337	16.2076
0.0544	-1.5277	0.0544	-1.5277	0.0544	-1.5277	0.0544	-1.5277	0.0544	-1.5277
0.0544	-1.5277	0.0544	-1.5277	0.0544	-1.5277	0.0544	-1.5277	0.0544	-1.5277
0.0544	-1.5277	0.0544	-1.5277	0.0544	-1.5277	0.0544	-1.5277	0.0544	-1.5277

IT	IV	V	IM	IF	LOG	LOGP	YD	YRD
142.00	110.50	1200.00	3.8625	1187.50	-----	-----	0.0046	-2.333901
141.00	137.71	1095.00	3.8405	1082.59	-2.241338	-2.959144	0.0061	-2.208292
140.70	137.42	1090.00	3.8324	1077.62	-2.104626	-2.777911	0.0092	-2.084978
140.30	137.03	1085.00	3.8215	1072.65	-1.969498	-2.597996	0.0105	-1.977237
139.80	136.54	1080.00	3.8079	1067.70	-1.843093	-2.419400	0.0122	-1.912295
139.30	136.05	1075.00	3.7942	1062.74	-1.744532	-2.239804	0.0129	-1.897319
138.90	135.56	1070.00	3.7805	1057.78	-1.663784	-2.059208	0.0142	-1.819750
138.50	135.07	1065.00	3.7557	1052.86	-1.546072	-1.890987	0.0178	-1.749150
137.90	134.67	1060.00	3.7275	1047.97	-1.424712	-1.703523	0.0171	-1.765278
136.70	133.48	1060.00	3.7275	1043.07	-1.328435	-1.526159	0.0150	-1.822402
135.50	132.29	1055.00	3.6893	1038.21	-1.224181	-1.350070	0.0093	-1.076597
133.90	130.70	1050.00	3.6450	1033.38	-1.123625	-1.174937	0.0082	-2.081538
132.00	129.81	1045.00	3.5923	1028.71	-0.970870	-1.005843	0.0148	-1.827003
129.30	128.81	1040.00	3.4894	1024.20	-0.799409	-0.842206	0.0270	-1.555677
122.70	119.53	1035.00	3.3335	1019.81	-0.639064	-0.683014	-0.0076	-2.569773
115.90	112.64	1030.00	3.1413	1015.34	-0.524851	-0.520952	0.0148	-1.772199
109.80	106.65	1025.00	2.9743	1011.26	-0.356243	-0.373237	0.0690	-1.160914
98.30	96.16	1020.00	2.6817	1007.36	-0.183551	-0.231898	0.1043	-0.981649
86.80	82.67	1015.00	2.3334	1003.38	-0.035515	-0.087690	0.2750	-0.560641
75.20	72.08	1010.00	2.0101	999.63	0.143785	0.048228	0.2940	-0.531500
61.00	57.89	1005.00	1.6144	995.48	0.272640	0.198494	0.1942	-0.711245
51.30	48.20	1000.00	1.3442	991.19	0.389698	0.353861	0.2415	-0.611935
43.20	40.11	995.00	1.1186	986.99	0.537883	0.506358	0.5445	-0.262939
34.20	31.12	990.00	0.8678	982.73	0.709286	0.660449	0.6234	-0.205134
25.70	22.83	985.00	0.6311	978.25	0.861749	0.822829	1.0579	0.024477
19.80	16.74	980.00	0.4668	973.69	1.032910	0.998079	1.1647	0.066231
14.80	11.75	975.00	0.3276	968.99	1.192204	1.158430	1.1335	0.054442
11.40	8.36	970.00	0.2331	964.21	1.354003	1.331649	-0.4315	-0.080129
8.90	5.87	965.00	0.1637	959.35	1.496373	1.507738	-3.0771	0.487440
7.30	4.28	960.00	0.1193	954.47	1.656300	1.684784	-11.0634	1.043851
6.00	2.99	955.00	0.0833	949.54	1.792073	1.863424	-19.5280	1.290681
5.20	2.20	950.00	0.0613	944.60	1.957712	2.042382		
4.50	1.51	945.00	0.0421					

COEFICIENTE DE DIFUSION 3.8625
 CONSTANTE DE DIFUSION 2.4633
 COEFICIENTE DE ILKOVIC 0.4117E-05
 COEFICIENTE DE STACKELBERG 0.3823E-05
 COEFICIENTE DE MATSUDA 0.3769E-05
 COEFICIENTE DE KOUTECKY 0.3567E-05

ALFA 0.4713
 I PRIMA 1.7548
 POTENCIAL REVERSIBLE -1000.96
 POTENCIAL INTERPOLADO -1002.64
 POTENCIAL IRREVERSIBLE -948.74
 CONSTANTE DE VELOCIDAD 0.1162E-01
 LOGARITMO DE K5 -1.9344

SEGUNDA RECTA
 A1 = -0.017082
 B1 = 16.207676
 R1 = -0.977234

SEGUNDA MITAD DE LA CURVA
 A2 = -0.034826
 B2 = 34.907295
 R2 = -0.998954

e) Explicación de los simbolos utilizados

i) Constantes

- N.....: Número de ternas de valores, i_t-i-V .
- S.....: Sensibilidad de registro del polarograma ($\mu A/251mm.$)
- COND...: Conductividad de la disolución(mMhos).
- T.....: Temperatura de la experiencia($^{\circ}K$)
- CONC...: Concentración de la especie electroactiva (mM).
- TAU....: Tiempo de vida de la gota(seg).
- FLU...: Flujo de mercurio del capilar (mg/seg).
- DRED...: Coeficiente de difusión de la forma reducida (cm^2/seg).
- NFIN...: Ficha de control de final de trabajo
- XID...: Corriente de difusión (μA)
- XIMD...: Constante de la corriente de difusión
- DI.....: Coeficiente de difusión de la forma oxidada, de Ilkovic (cm^2/seg).
- DS.....: idem, de Stackelberg
- DM.....: idem, de Matsuda
- DK.....: idem, de Koutecky
- EINT...: Potencial de la curva correspondiente a $(i_d-i)/i = 1$.
- R2.....: Coeficiente de correlación de la segunda mitad de la curva.
- A2.....: Pendiente de la segunda mitad de la curva.
- B2.....: Ordenada de la segunda mitad de la curva.
- EX.....: Potencial correspondiente al punto por el cual trazamos la recta de pendiente teorica.
- OR.....: Ordenada de la recta de pendiente teorica.
- ALF...: Coeficiente de transferencia.
- POT...: Potencial de semionda reversible.
- POTI...: Potencial de semionda irreversible.
- XIP...: Corriente de la curva correspondiente a POT.

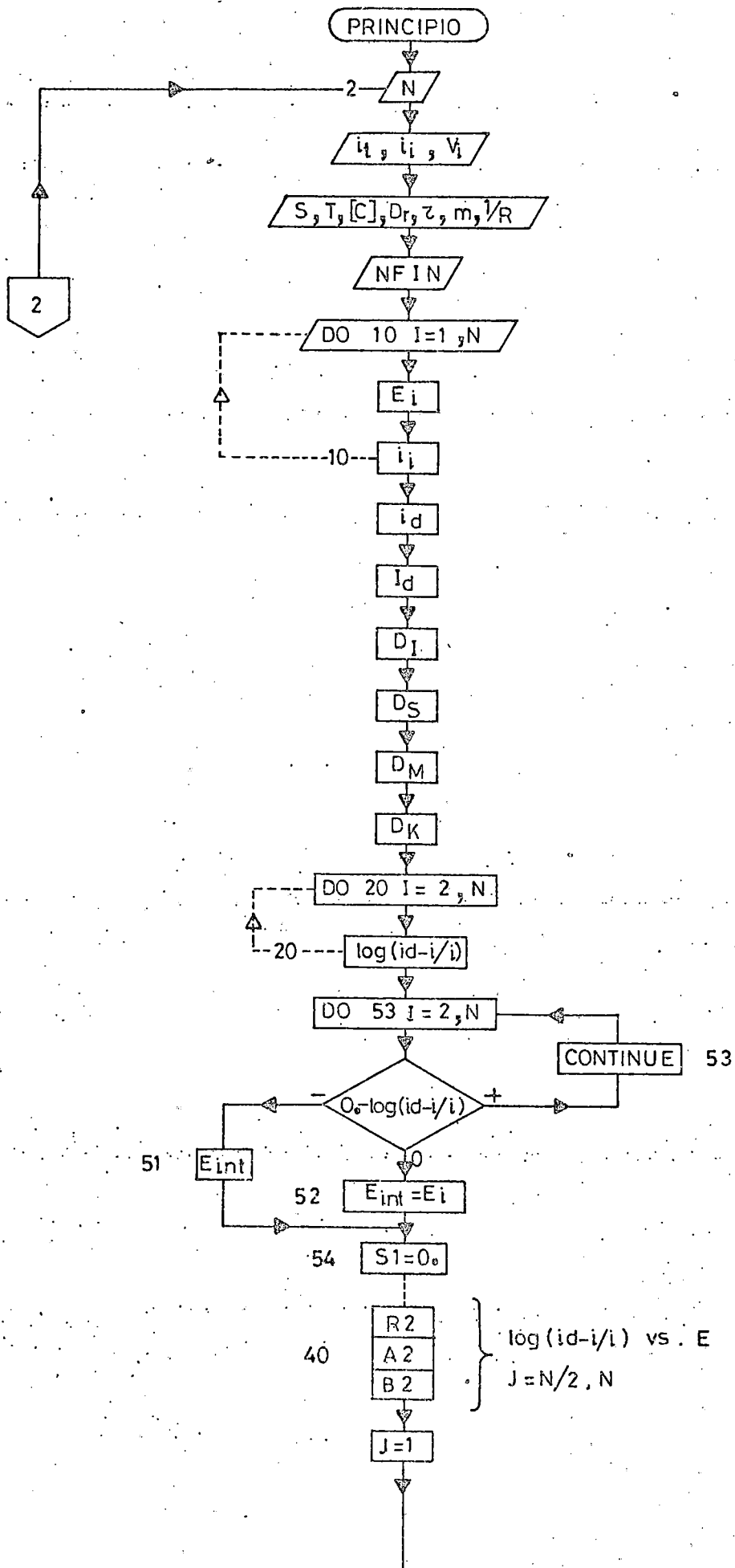
- XKS...: Constante de velocidad aparente.
- XLAMM.: Parametro definido en la expresion (18).
- XLLAM.: Logaritmo neperiano correspondiente a XLAMM.
- XLOGK.: Logaritmo de la constante de velocidad.

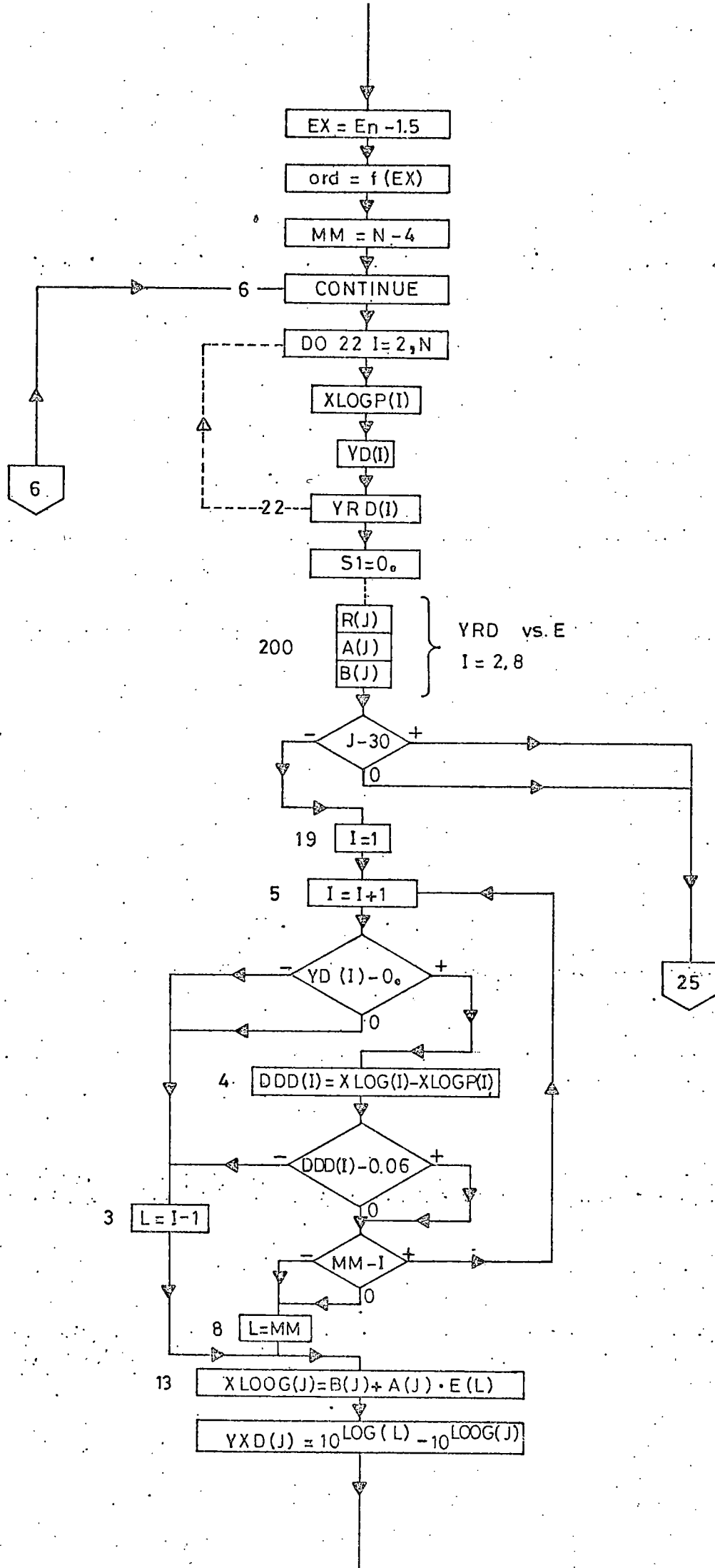
ii) Variables

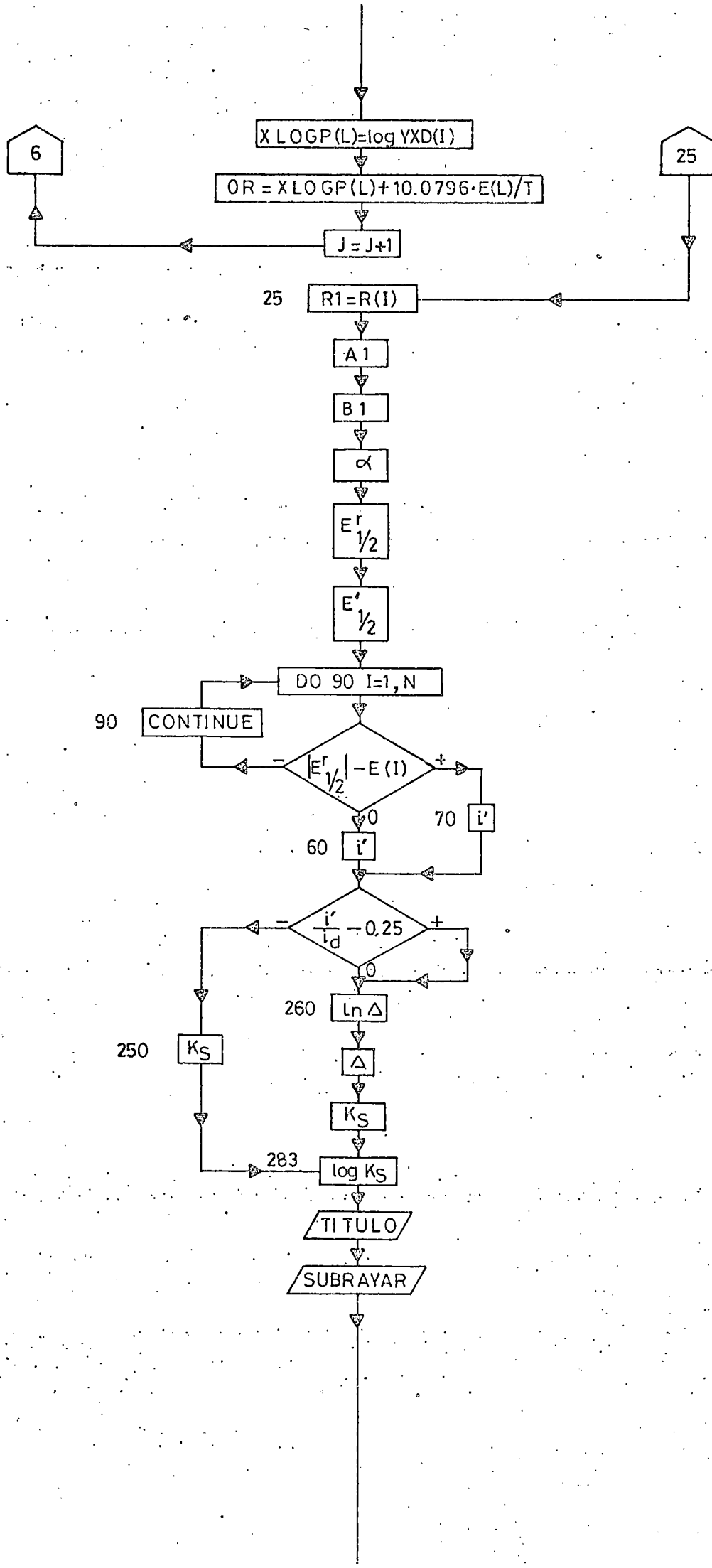
- XIT...: Corrientes leidas en el polarograma desde la curva hasta la linea cero de corriente(mm).
- XIM...: idem hasta la linea de corriente residual (mm).
- XV....: Potenciales leidos del polarograma(mV).
- XIN...: Corrientes leidas en el polarograma hasta la linea de corriente residual, pasadas a μ A.
- E.....: Potenciales corregidos con la caida ohmica (mV).
- XLOG...: $\log(i_d-i)/i$, de la curva.
- XLOGP.: idem de la recta de pendiente teorica.
- YD....: Diferencias antilogaritmicas entre XLOG y XLOGP.
- YRD...: $\log(i_d-i)/i$, de la segunda recta.
- XLOGG.: Logaritmo de la segunda recta que cumpla, para un determinado E, que $DDD \approx 0,06$.
- DDD...: $XLOG-XLOGP$.
- YXD...: Diferencia antilogaritmica $XLOG-XLOGG$.
- R.....: Coeficiente de correlacion de la segunda recta.
- A.....: Pendiente de la segunda recta.
- B.....: Ordenada en el origen de la segunda recta.

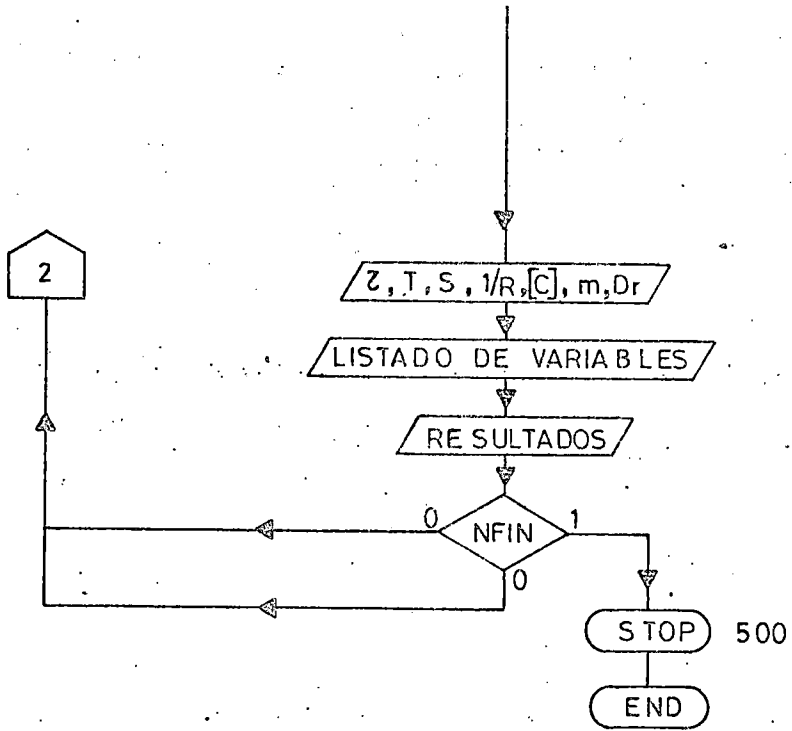
iii) Ficticias

- M,L,J,I,MM: Contadores y subíndices de variables.









g) Programa particular

En el caso concreto de que las corrientes residuales sean líneas rectas, se facilita mucho la lectura en el polarograma de parejas de valores i_t -V en lugar de las ternas i_t -i-V.

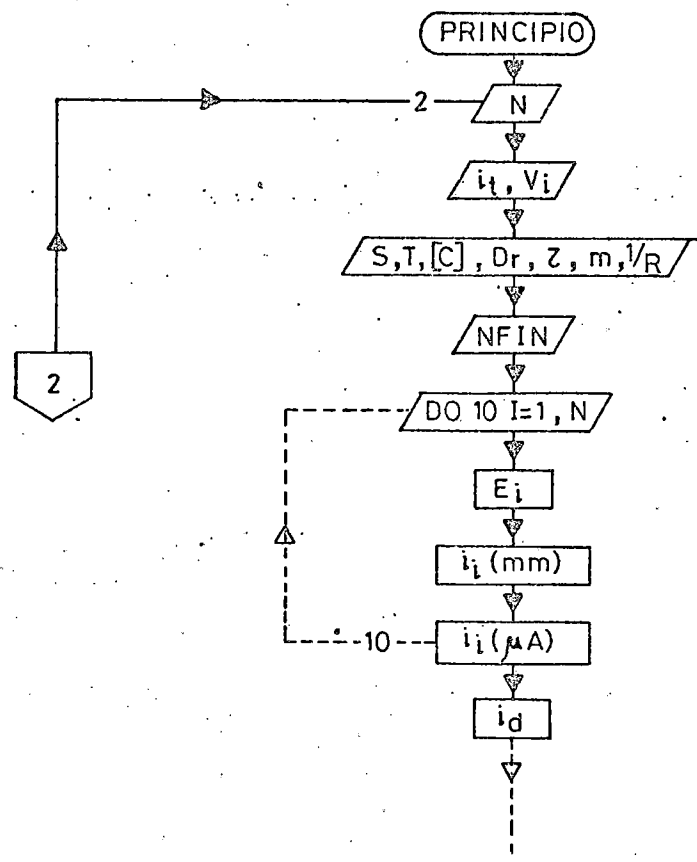
Este ha sido nuestro caso, por lo que hemos hecho una modificación en el programa citado para leer las parejas de valores en lugar de las ternas; los valores de i nos los calcula por diferencia a los i_t de los correspondientes a la recta residual. Para esto se le dan los valores de i_A e i_B que son los valores de la corriente a potencial final e inicial, respectivamente, de la línea de corriente residual. La expresión a aplicar es pues :

$$i = i_t - \frac{(i_A - i_B)(V - 700)}{500} + i_B$$

Como este ha sido un trabajo para la tesis doctoral, lo hemos hecho siempre con vistas al caso concreto nuestro. Es por esto, por lo que figura el 700 como voltaje inicial y el 500 como intervalo de voltaje de registro, en la expresión anterior.

El listado del programa, así como el diagrama de flujos y los formatos de entrada, quedarían:

320352507031727315100840113710,14940E-04
14201200141011001407103514031090139310351393108013831075137910701367106513551060
13391055132010501223104512271040115810351098103009931025036810200752101506101010
05131005043210000342099502570990019809350143093001140975008909700073096500600960
0052095500450950



```

/ FOR
IOCS(CARD,TYPEWRITER,KEYBOARD,1132 PRINTER,DISK)
LIST SOURCE PROGRAM
EXTENDED PRECISION
DIMENSION XIT(50),XIM(50),XV(50),XIN(50),F(50),XLOG(50),XLOGP(50),
SYD(50),YRD(50),P(50),A(50),R(50),XLOGG(50),YXD(50),DDD(50)
LECTURA DE DATOS
2 READ(2,400) N,XIA,XIB,S,COND,T,CONC,TAU,FLU,DRED
400 FORMAT(I2,F3.1,F2.1,F2.0,F4.3,F5.2,F4.3,F3.2,F4.3,E11.5)
READ(2,100)(XIT(I),XV(I),I=1,N)
100 FORMAT(10(F4.1,F4.0))
READ(2,98)NFIN
98 FORMAT(I1)
DO 10 I=1,N
E(I)=XV(I)-XIT(I)*S/(251.*COND)
XIM(I)=XIT(I)-(((XIA-XIB)*(XV(I)-700.)/500.))+XIB)
10 XIN(I)=XIM(I)*S/251.
CALCULO DE PARAMETROS DIFUSIVOS
  
```

Como puede observarse, para facilidad de perforación, se le han cambiado los formatos de entrada.

Esto lo hicimos porque resulta más fácil el cambiarle algunas fichas al programa fuente que, en cada caso estar perforando los datos.

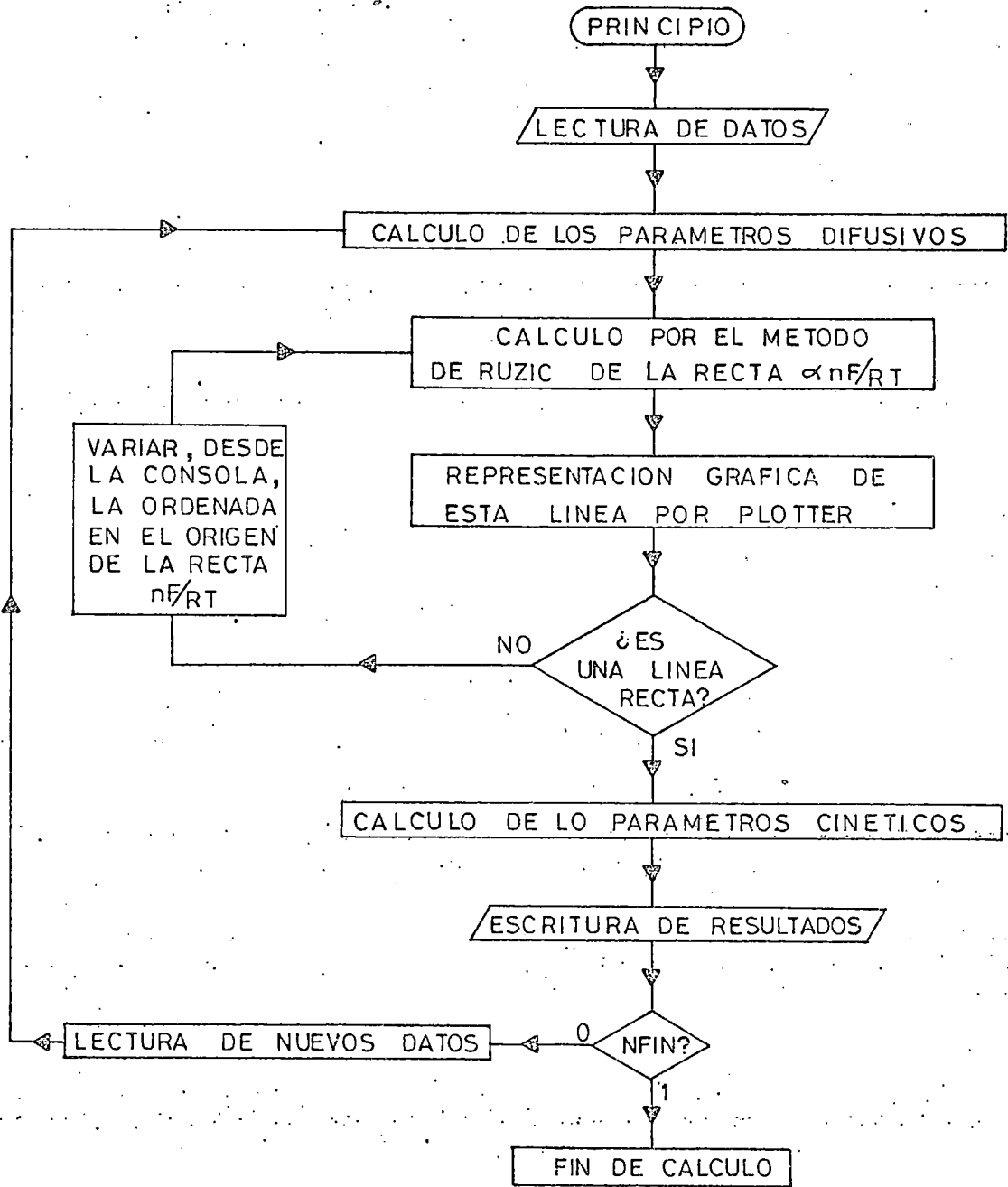
h) Observaciones

Muchas observaciones se podrían hacer a este programa, que no consideramos completo. Una gran limitación le viene ya impuesta por la razón de que se hizo para el estudio de ondas del Zn, en el cual el número de electrones intercambiados es de dos. Este número no figura como dato de entrada sino como constante en el programa. De la misma forma, el voltaje inicial y el rango de potenciales de registro, son constantes, (vease apartado g)), así como el ancho de papel que debe figurar puesto que las sensibilidades en el P04 vienen en $\mu\text{A}/\text{ancho de papel de registro}$. Si se trabaja con otro modelo de polarógrafo habría de tenerse en cuenta.

Además, el programa está previsto para trabajar en potenciales negativos, aunque en él se tomen como positivos. En otro caso deberían hacerse correcciones.

La mayor objeción no obstante, puede ser el grado de inexactitud de los parámetros cinéticos, debidos a un cálculo erróneo de los potenciales de semionda y/o del coeficiente de transferencia, α . La razón es que a la hora de programar la parte del método de Ruzic, no se tuvo en cuenta que íbamos a partir de datos experimentales, inevitablemente con un error. Al calcular las diferencias antilogarítmicas, estas se hacen cada vez más pequeñas a medida que el potencial es menor y por esto, errores pequeños en las lecturas, se van a traducir en grandes diferencias para los valores correspondientes a $\log(i_d - i)/i$ en la segunda recta.

Así como las primeras objeciones serían fácilmente subsanables, para esta última, la única forma que vemos es, y se han intentado otras muchas, una modificación del programa, en el sentido de darle una salida por "plotter". De esta forma, en lugar de tener que hacer treinta reiteraciones, teóricamente correctas pero operando con datos experimentales sujetos a error, tras cada vuelta, representaría gráficamente la segunda recta y esperaría un dato de la consola que sería el nuevo valor de $E(N)$ por el cual tendría que trazar la nueva recta de pendiente teórica. De esta forma, visualmente, se podrían "eliminar" los errores experimentales.



3.3.3 Resultados.

a) Potenciales de semionda.

El valor del potencial de semionda, $E_{1/2}^R$, se ha obtenido en todos los casos a partir del análisis logarítmico de las curvas i - E haciendo uso del método de Ruzic y cols. De hecho las gráficas $\log(i_0 - i)/i$ frente a E , fig. 3.44 a 3.79, son lineales en casi todo el ámbito de la onda y muestran una pendiente del orden de 30 mV, que corresponde bien con el valor teórico de un proceso reversible bielectrónico de acuerdo con $2F/RT$. La zona de curvatura se manifiesta a potenciales más negativos que $E_{1/2}^R$. Los datos figuran en la tabla 3.18 y se han representado frente a X_{urea} para cada electrolito en las figuras 3.80 a 3.85.

Se observa que $E_{1/2}^R$ se hace más negativo al aumentar el tanto por ciento de urea en la mezcla, lo que equivale a un efecto desfavorable del codisolvente sobre el proceso de reducción. Este comportamiento contrasta con el observado en otros trabajos del Departamento al operar con las mezclas agua-etanol y agua-dioxano, en las cuales el % de codisolvente desplaza el valor de $E_{1/2}^R$ haciéndolo más positivo. La naturaleza del electrolito de fondo condiciona de alguna manera dicha variación. A contenidos bajos de urea los $E_{1/2}^R$ son muy análogos en presencia de NaClO_4 , NaNO_3 y NaI y disminuyen relativamente, en el orden citado, al aumentar X_{urea} . También se aprecia una disminución, con el contenido de urea, en la serie de los haluros, de acuerdo con la secuencia $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$.

b) Parámetros cinéticos.

La reducción del Zn(II) en el electrodo de gotas, se desvía por lo general del comportamiento reversible como muestra la pérdida de linealidad en el análisis logarítmico de las curvas i - E . Como es sabido, SERGIO GONZÁLEZ (1971), la desviación de la reversibilidad queda con-

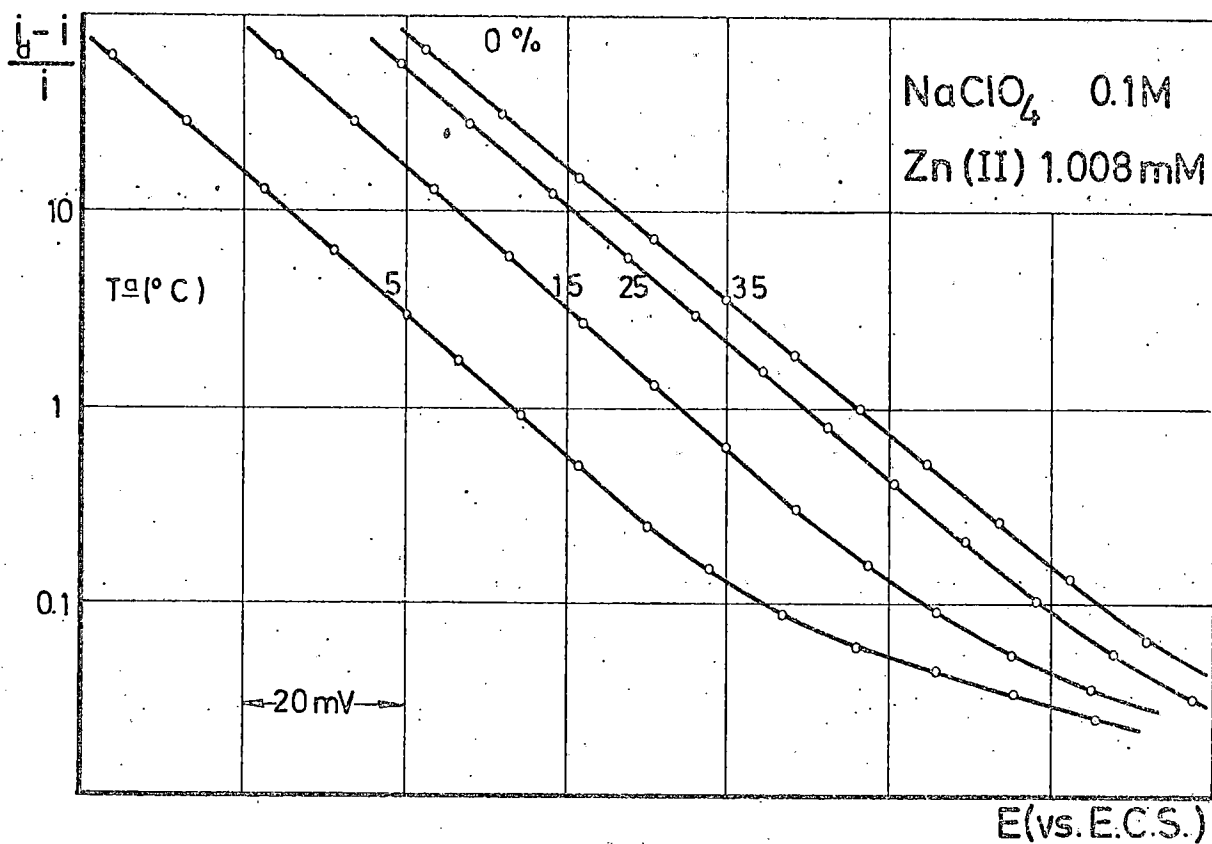


Fig. 3.44

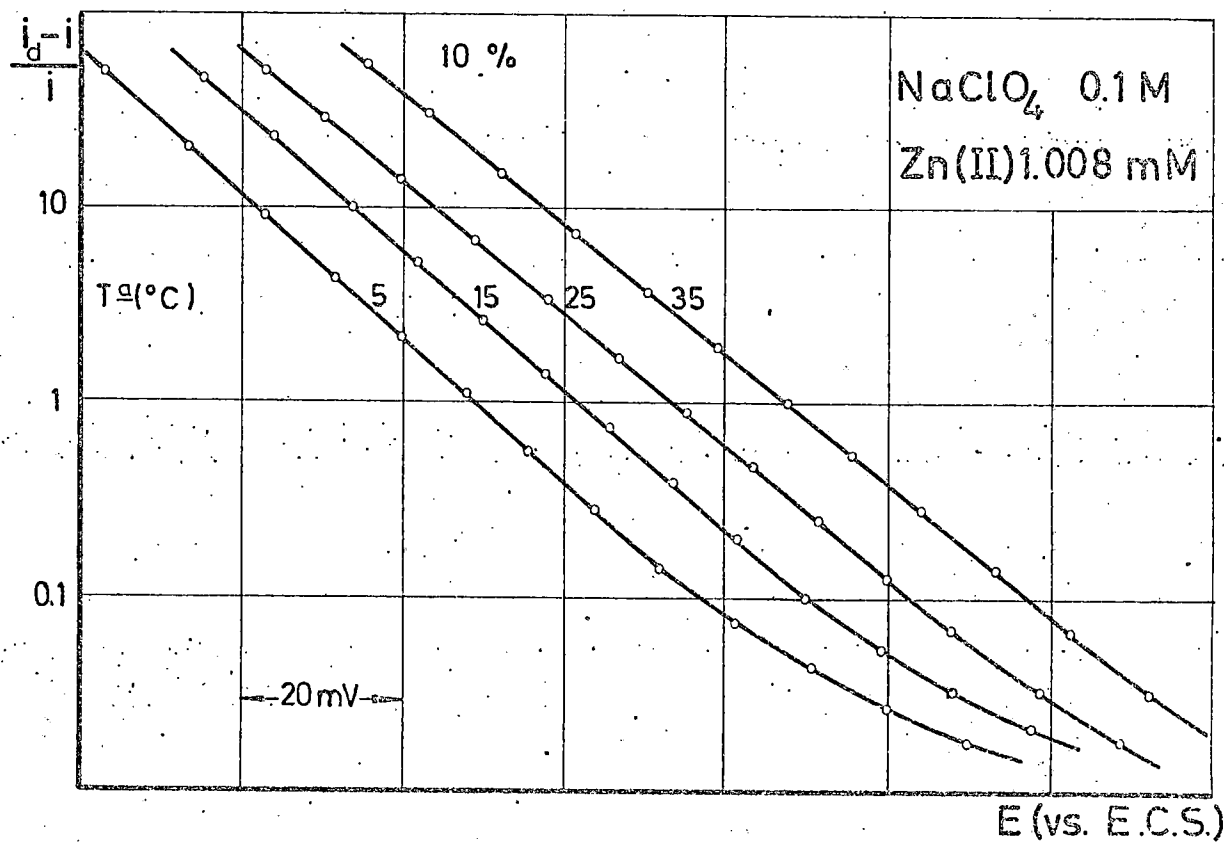


Fig. 3.45

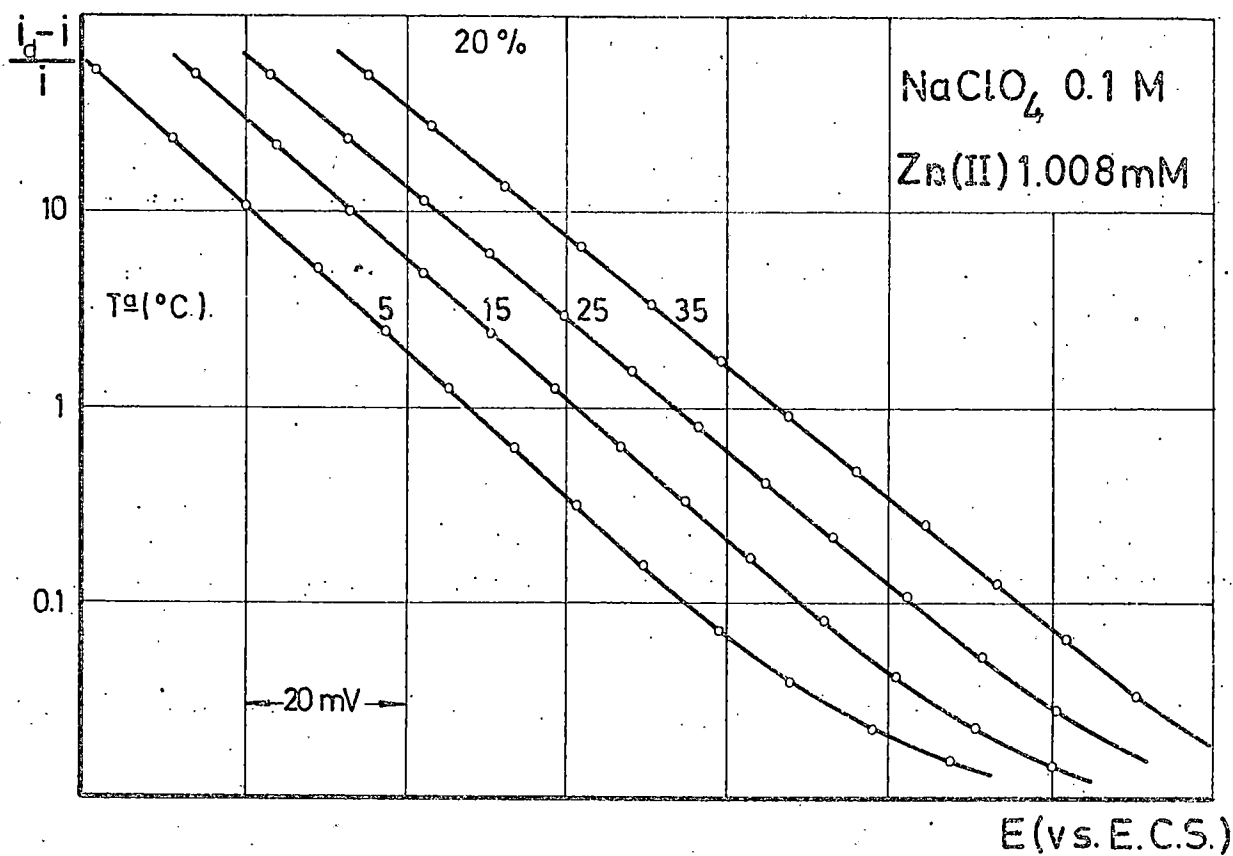


Fig. 3.46

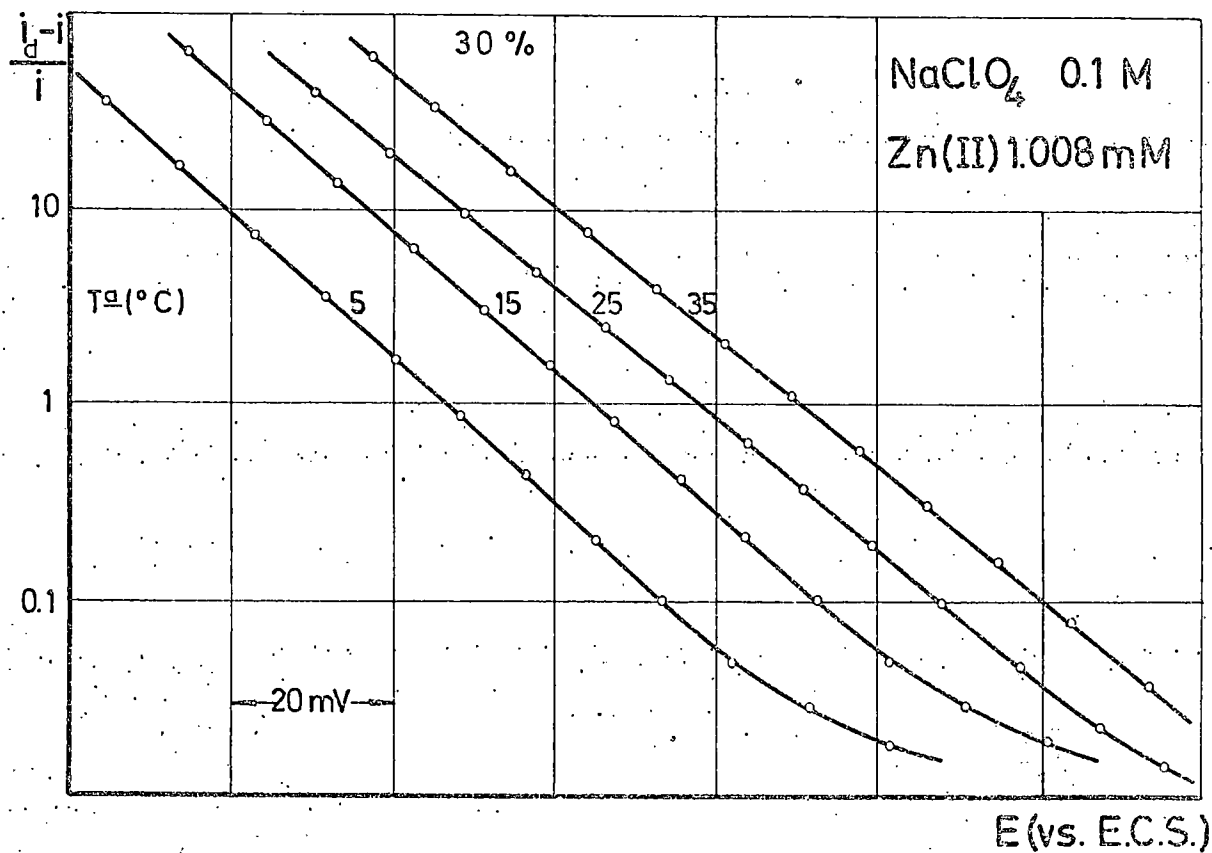


Fig. 3.47

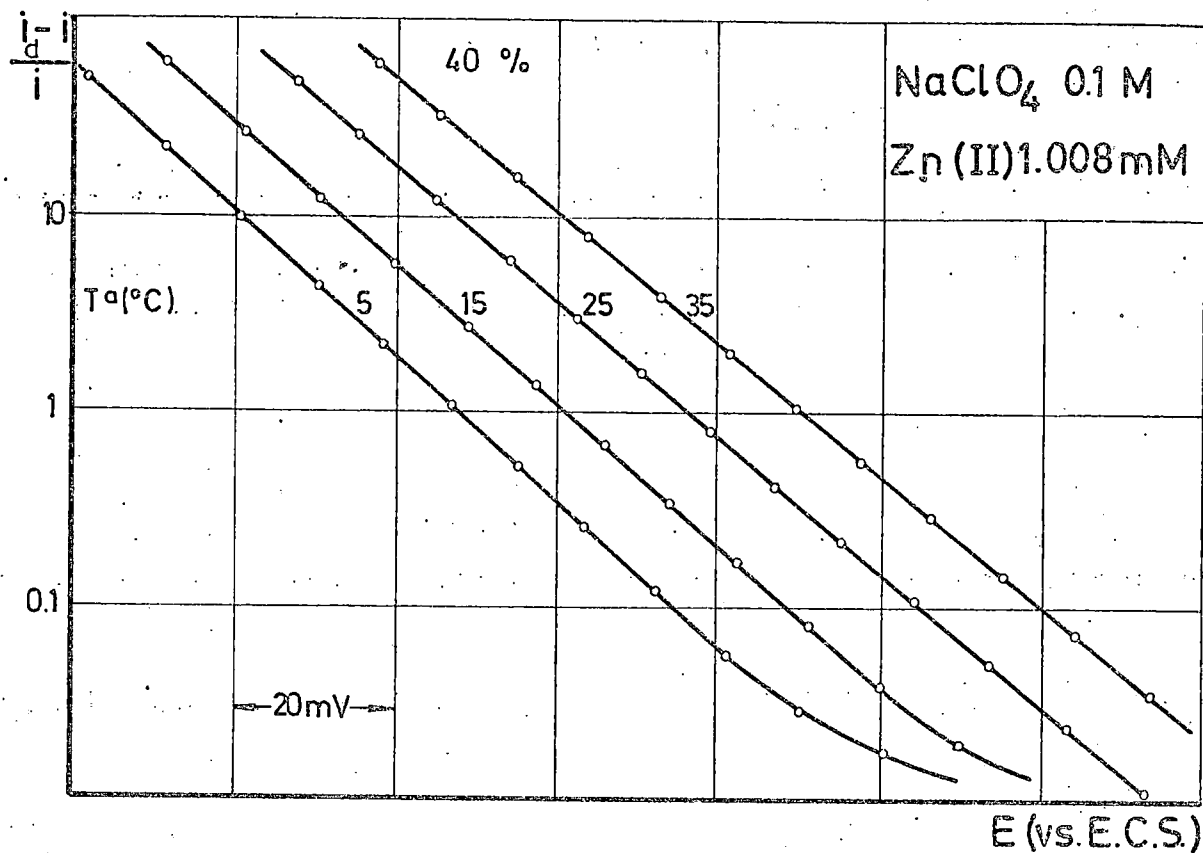


Fig. 3.48

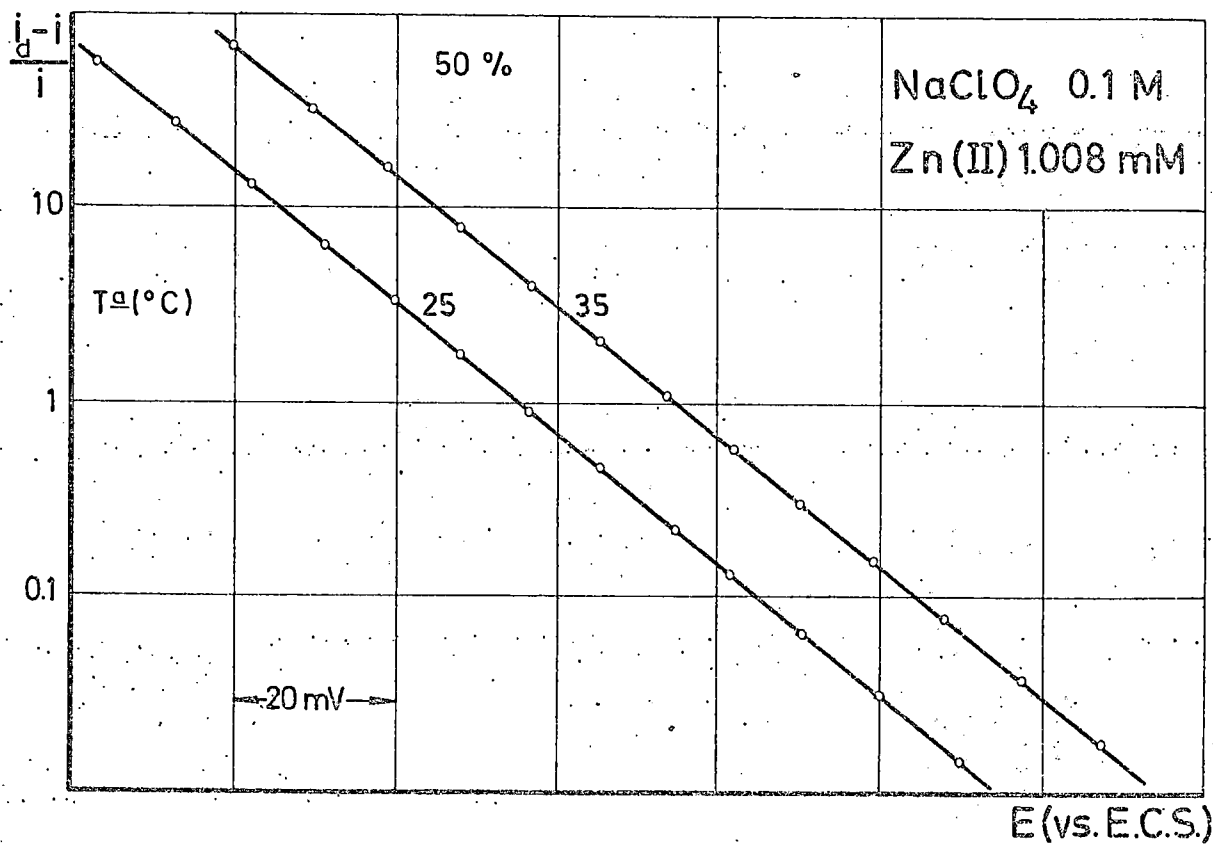


Fig. 3.49

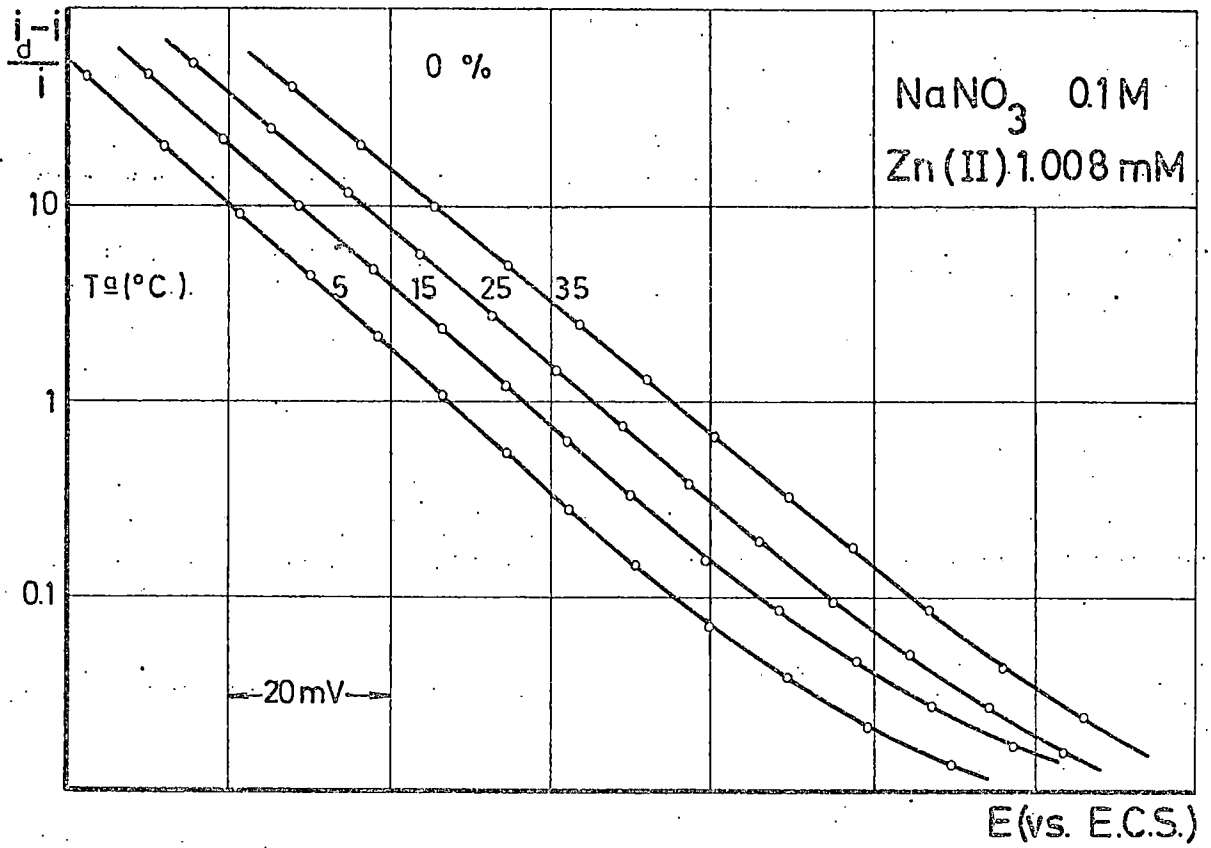


Fig. 3.50

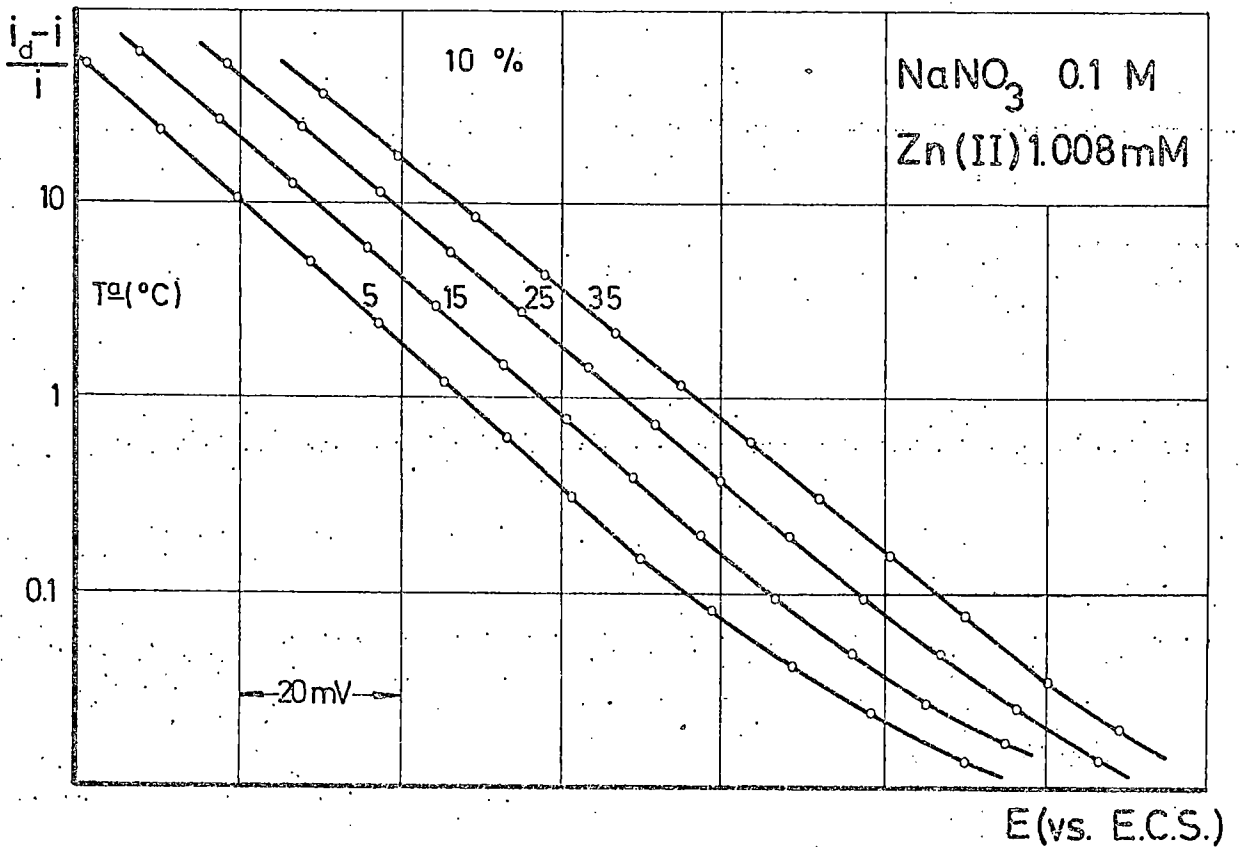


Fig. 3.51

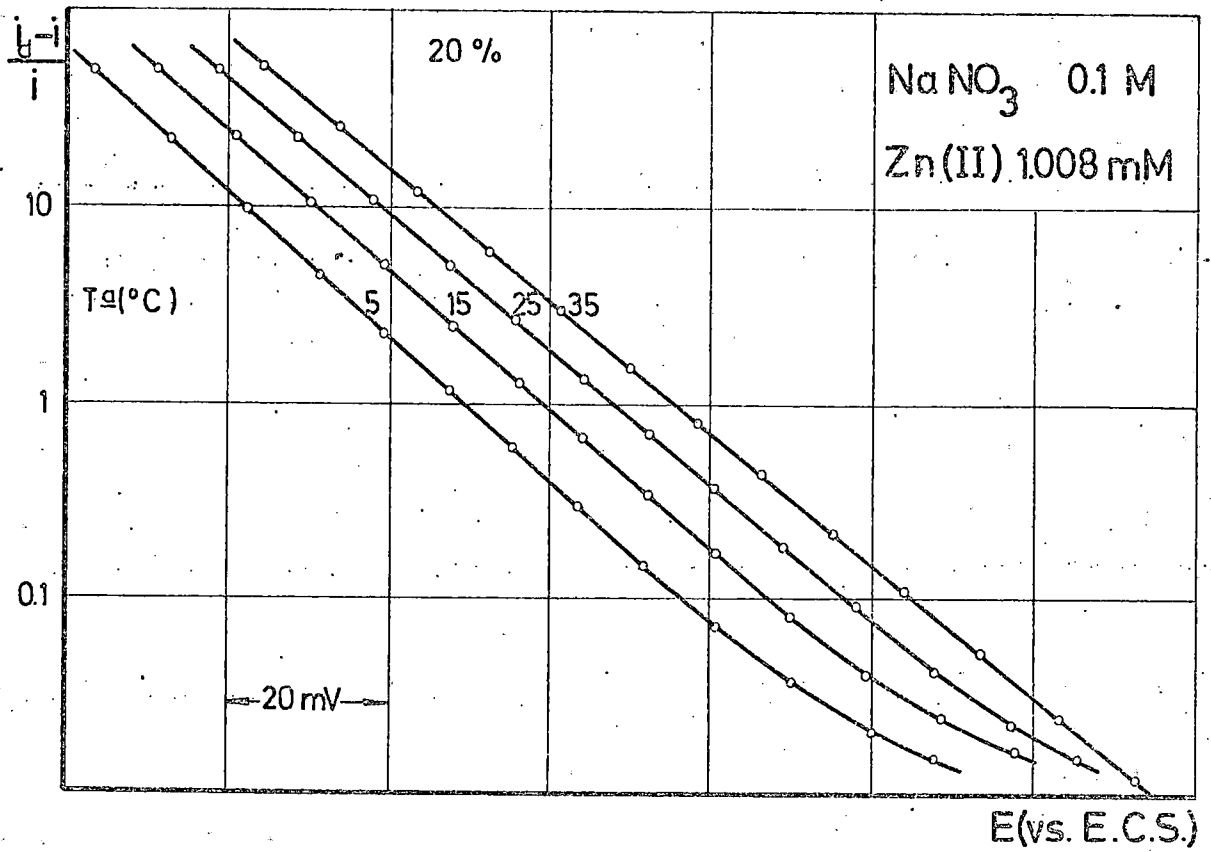


Fig. 3.52

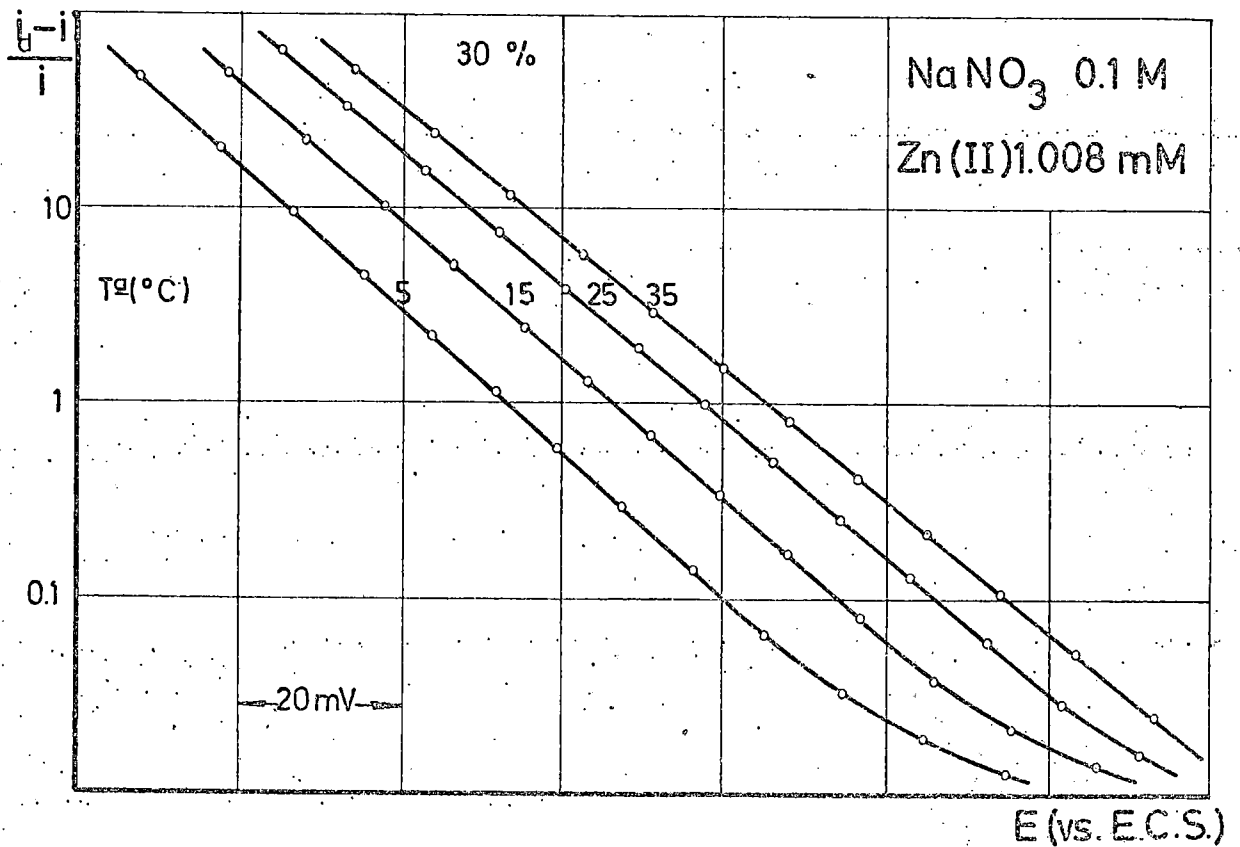


Fig. 3.53

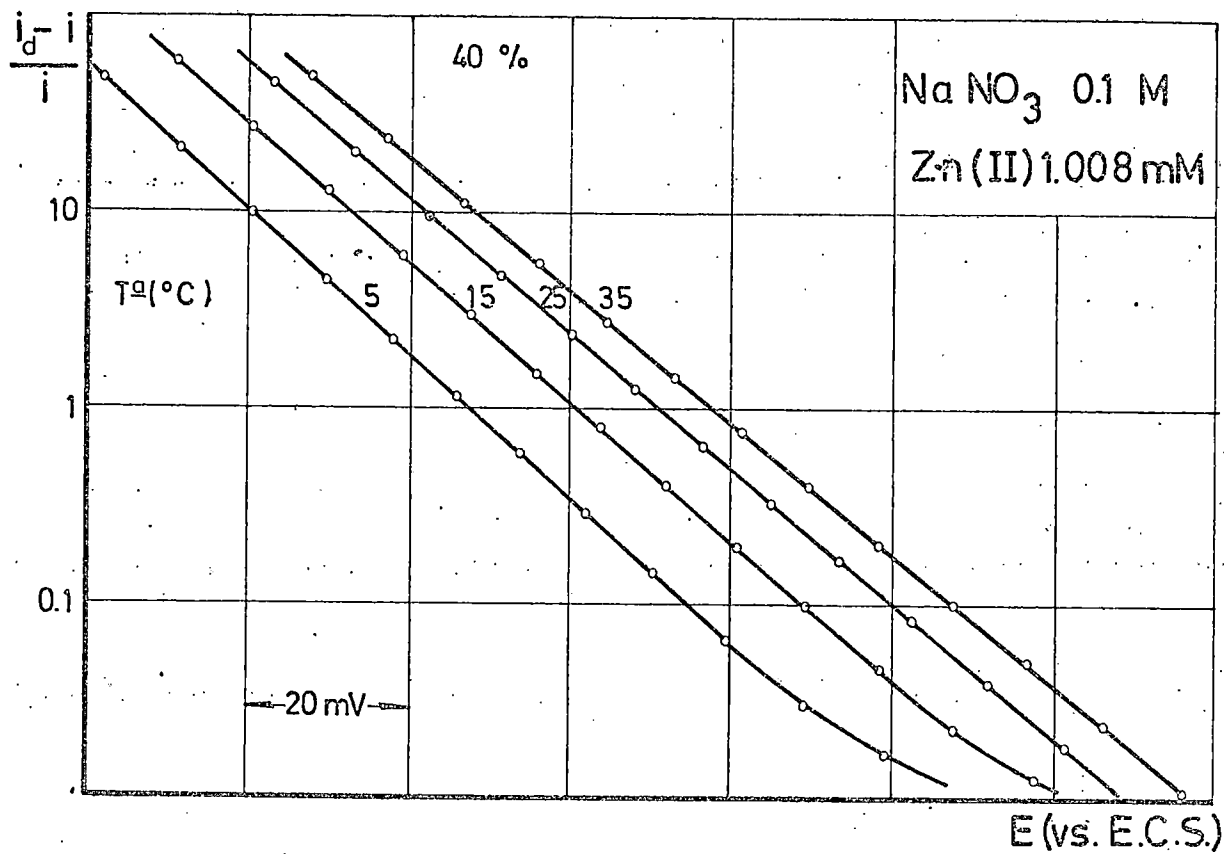


Fig. 3.54

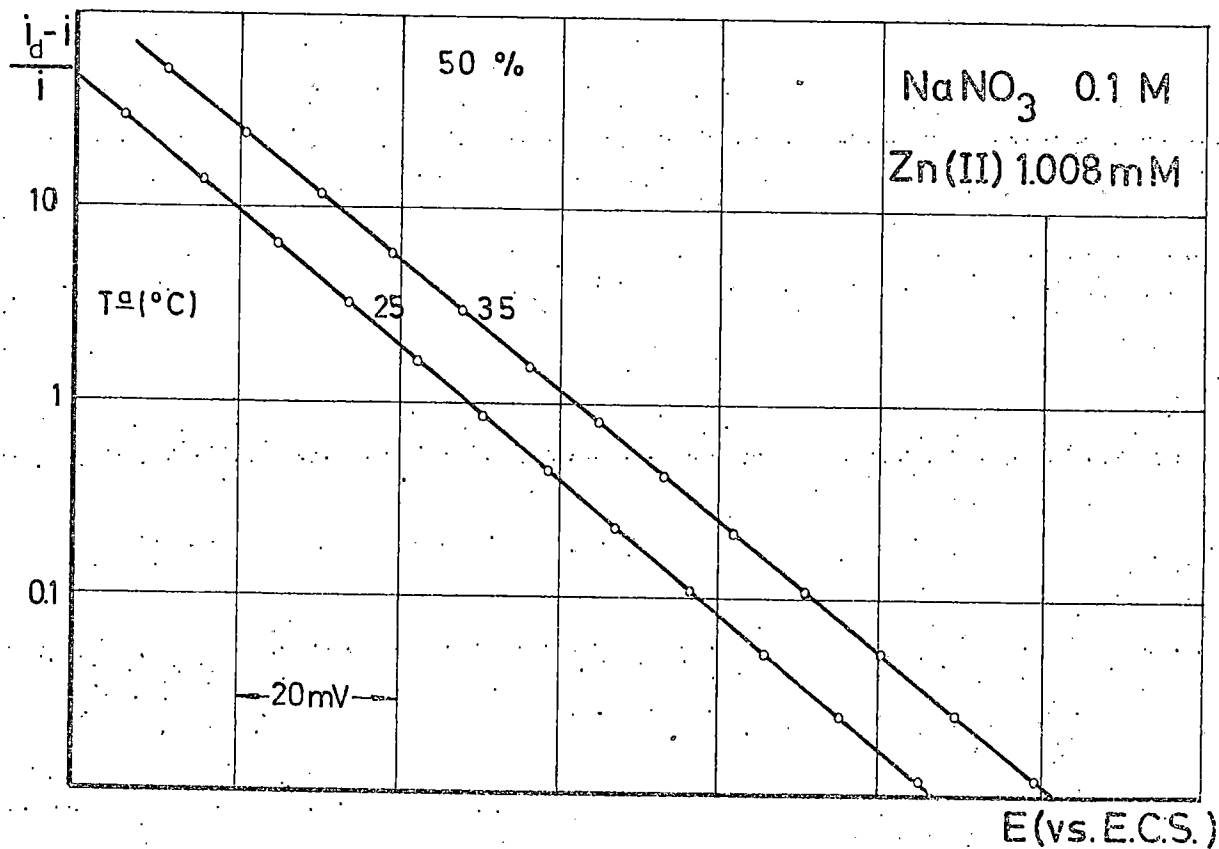


Fig. 3.55

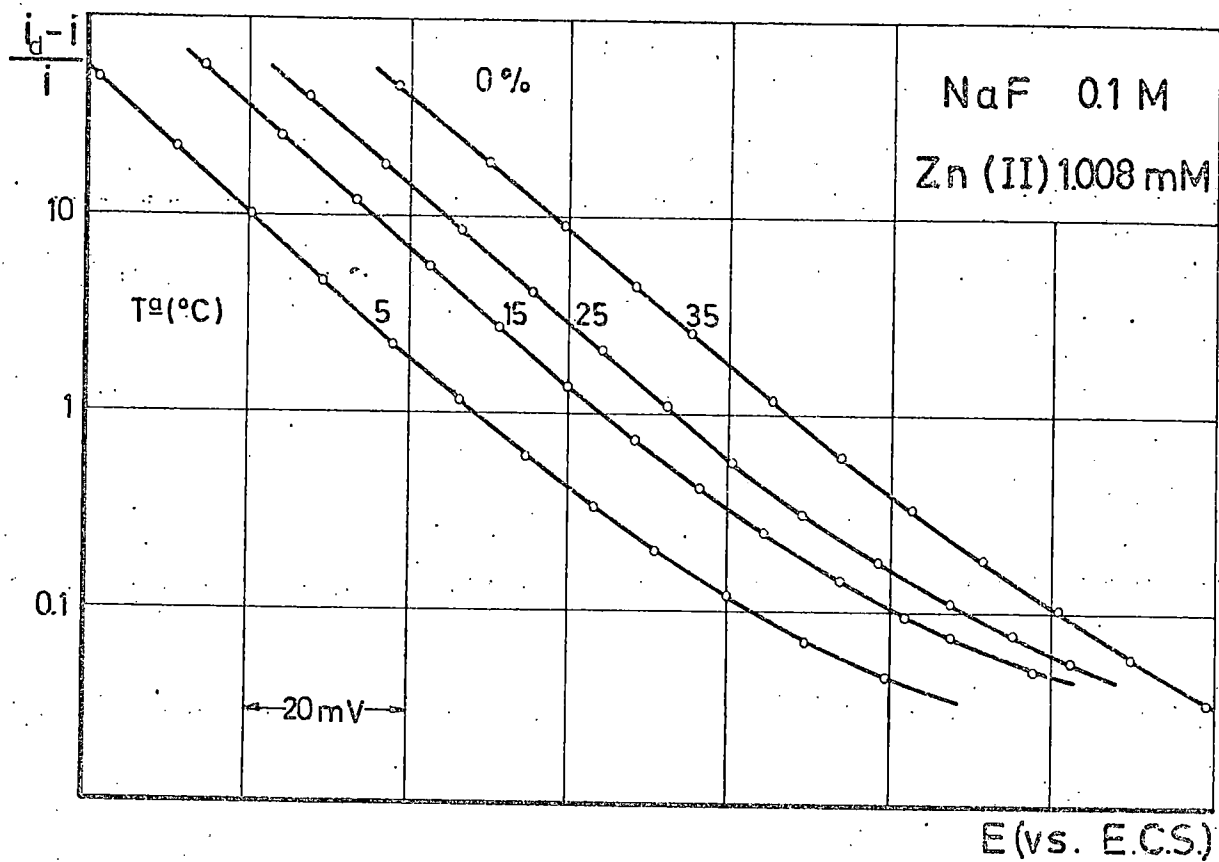


Fig. 3.56

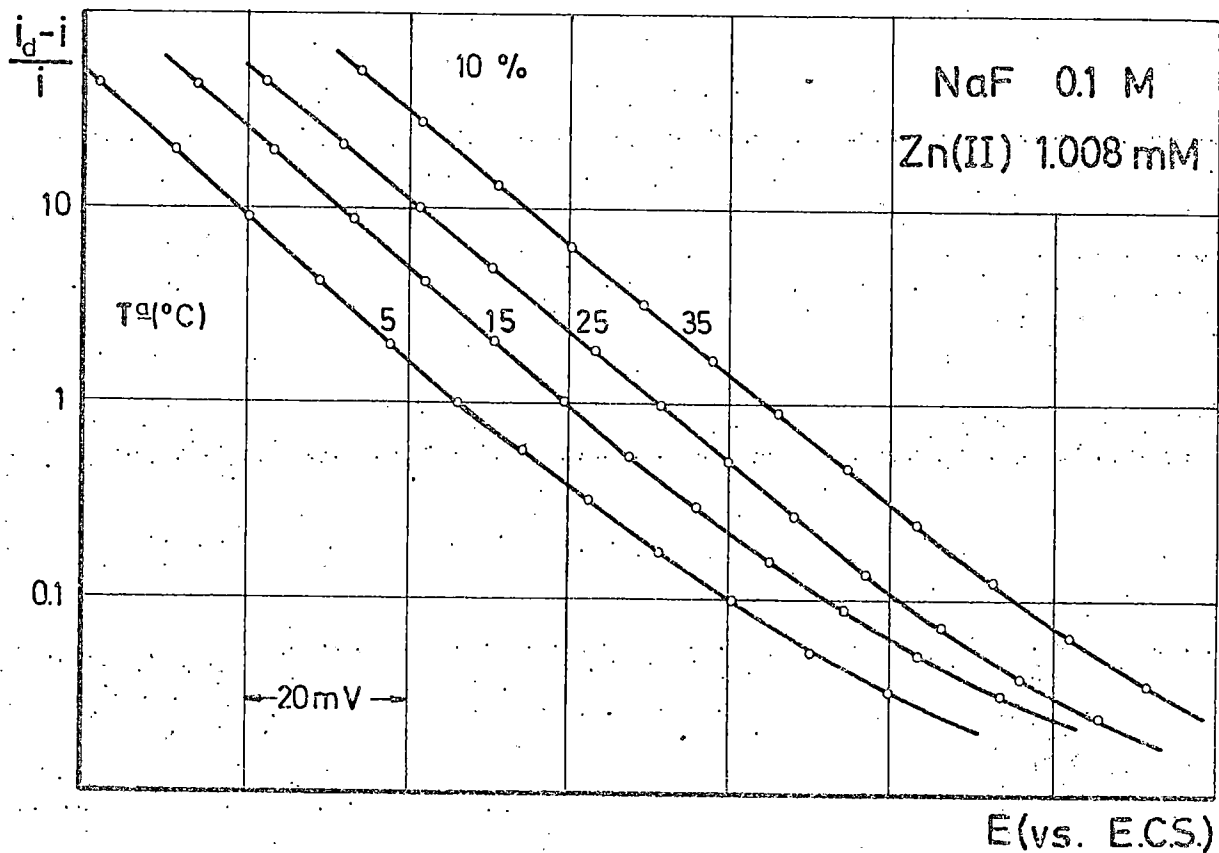


Fig. 3.57

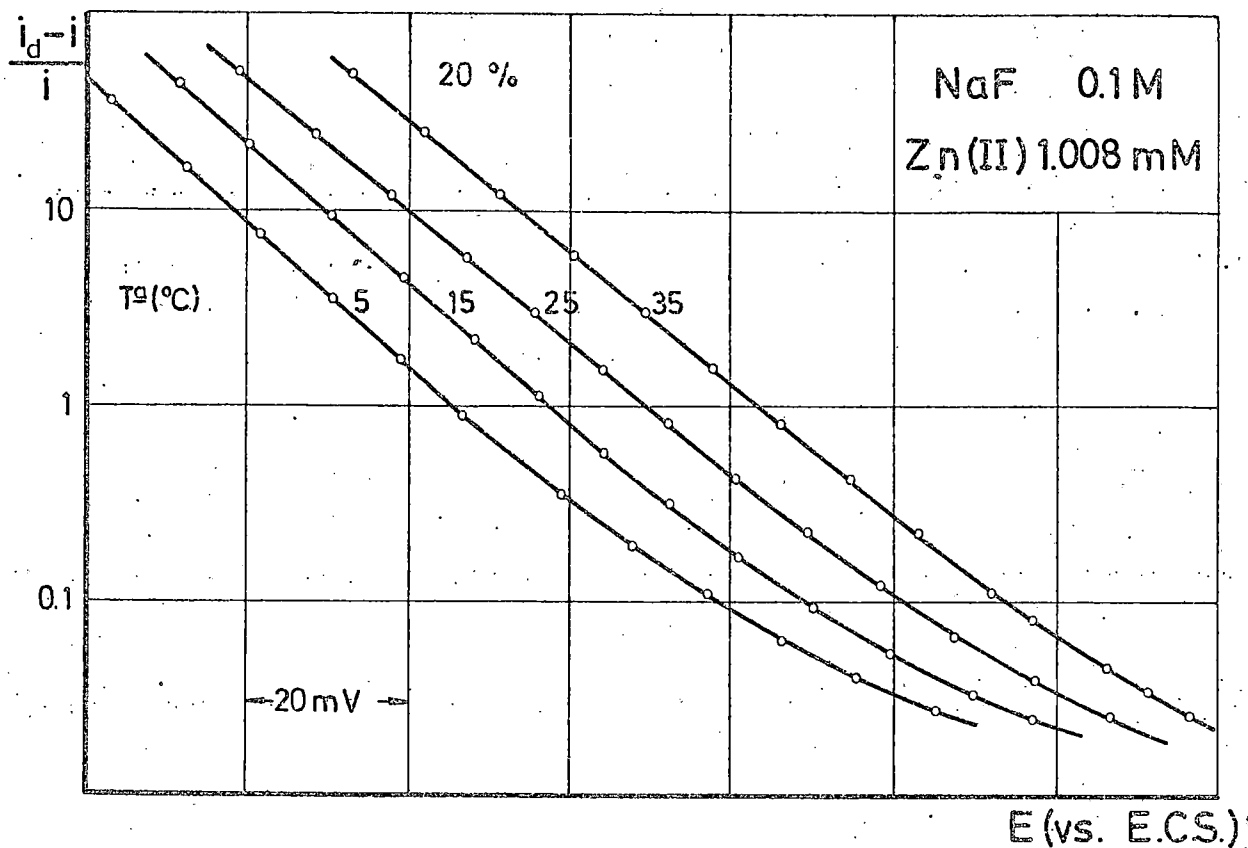


Fig. 3.58

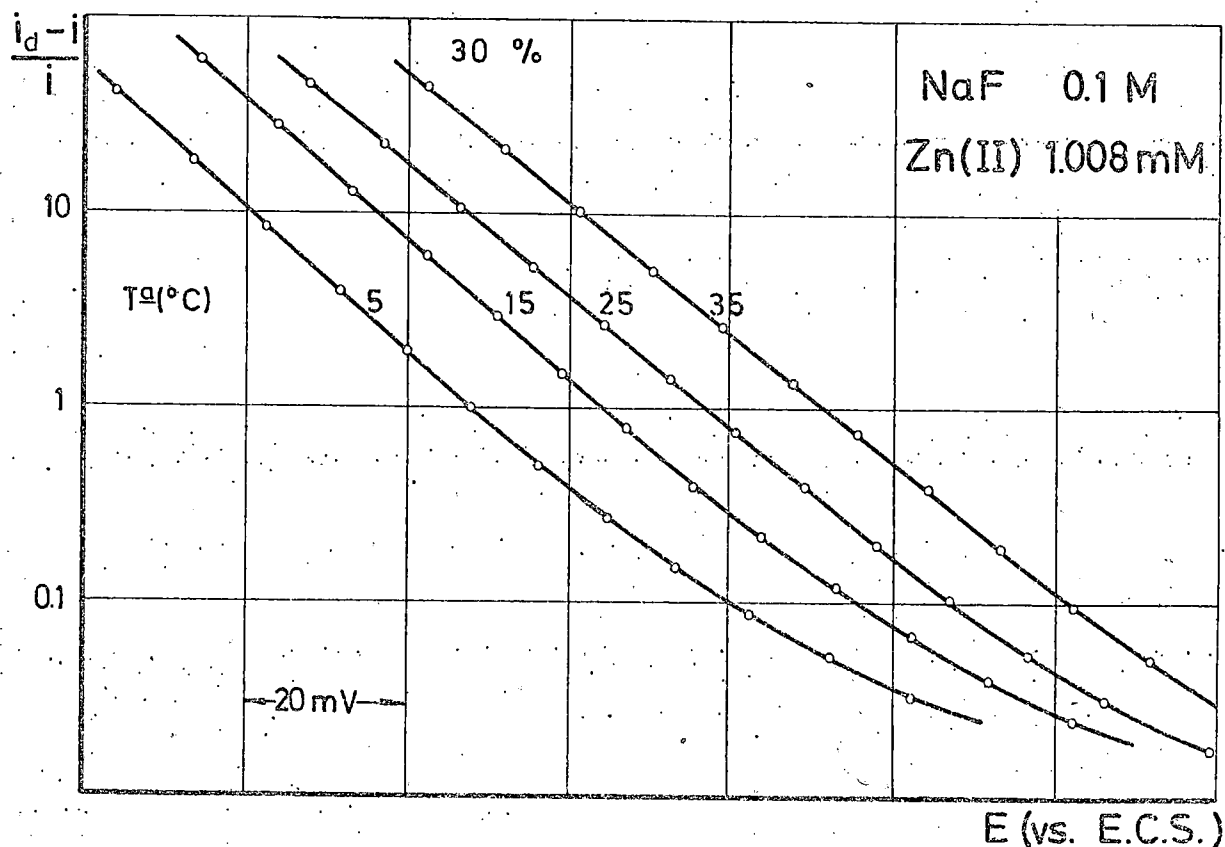


Fig. 3.59

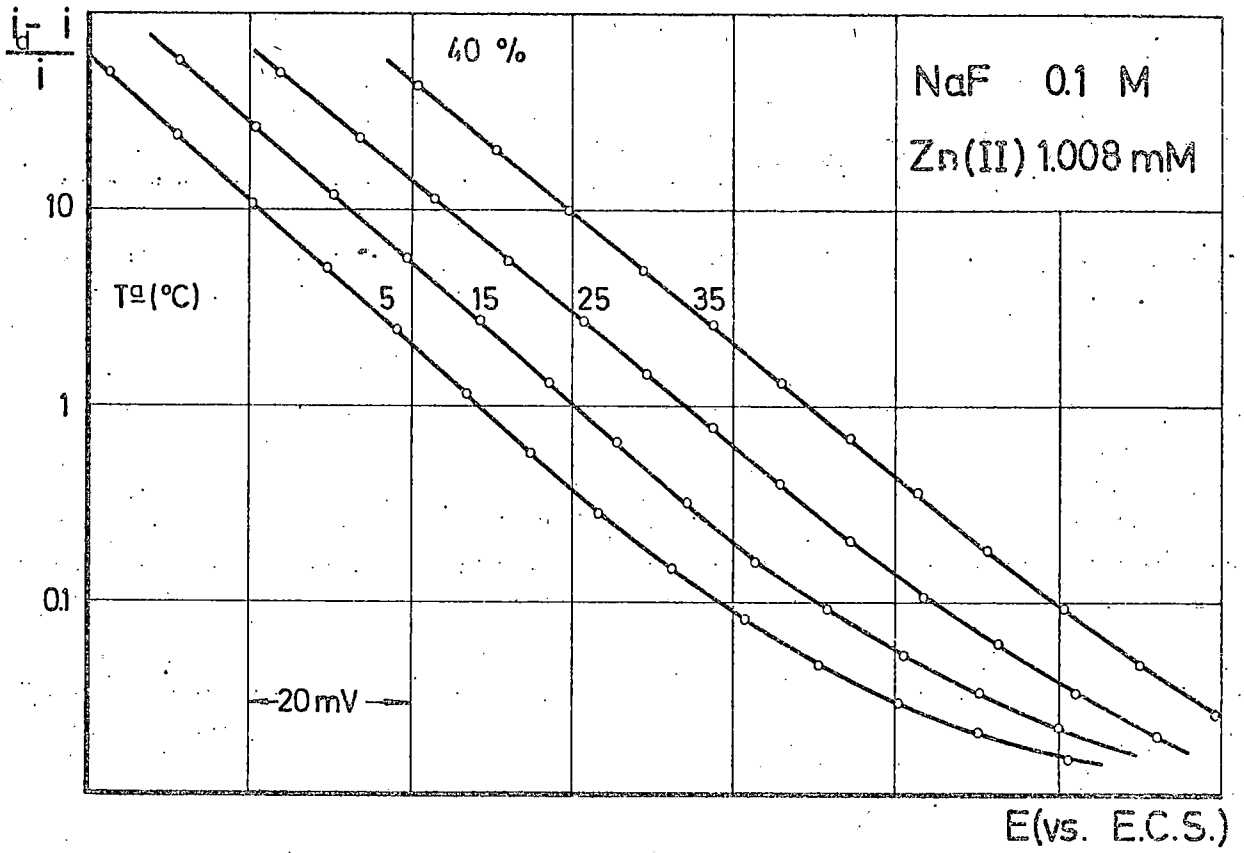


Fig. 3.60

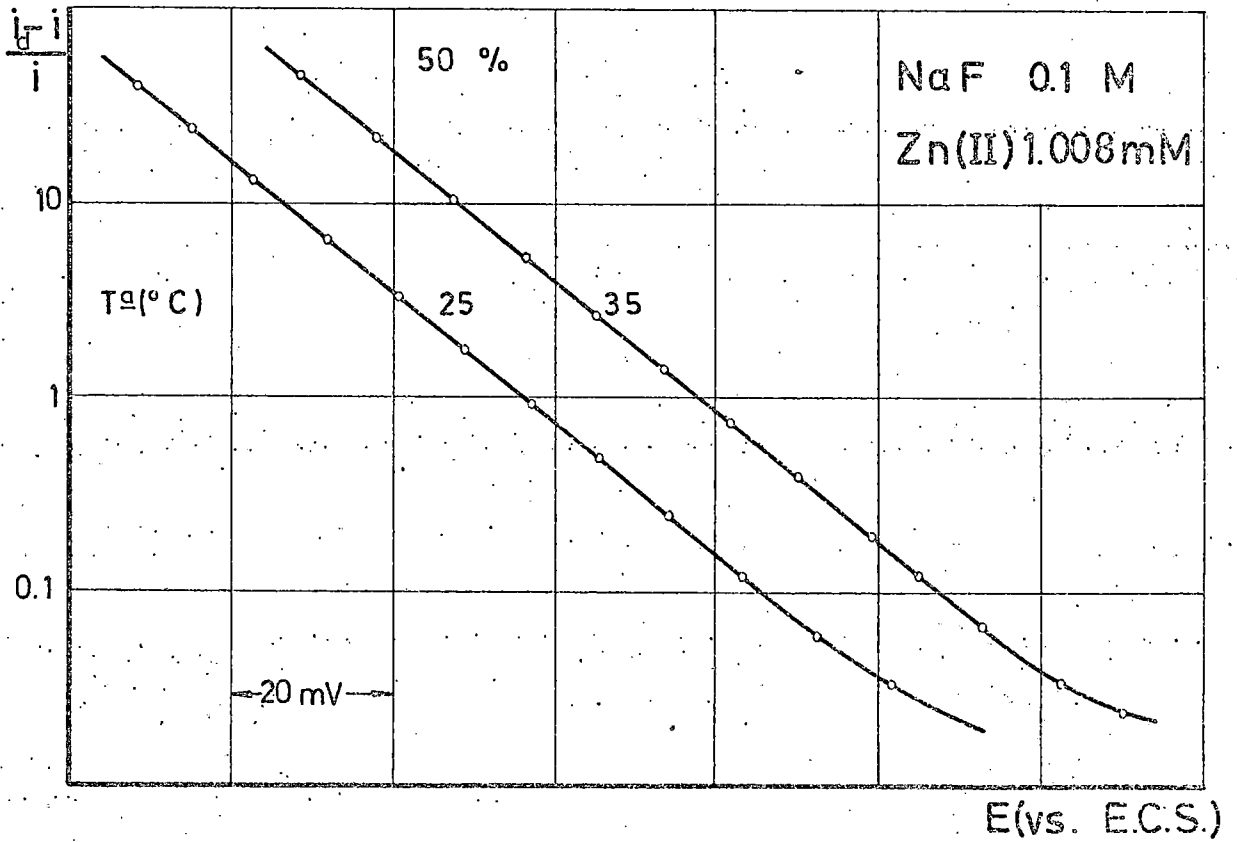


Fig. 3.61

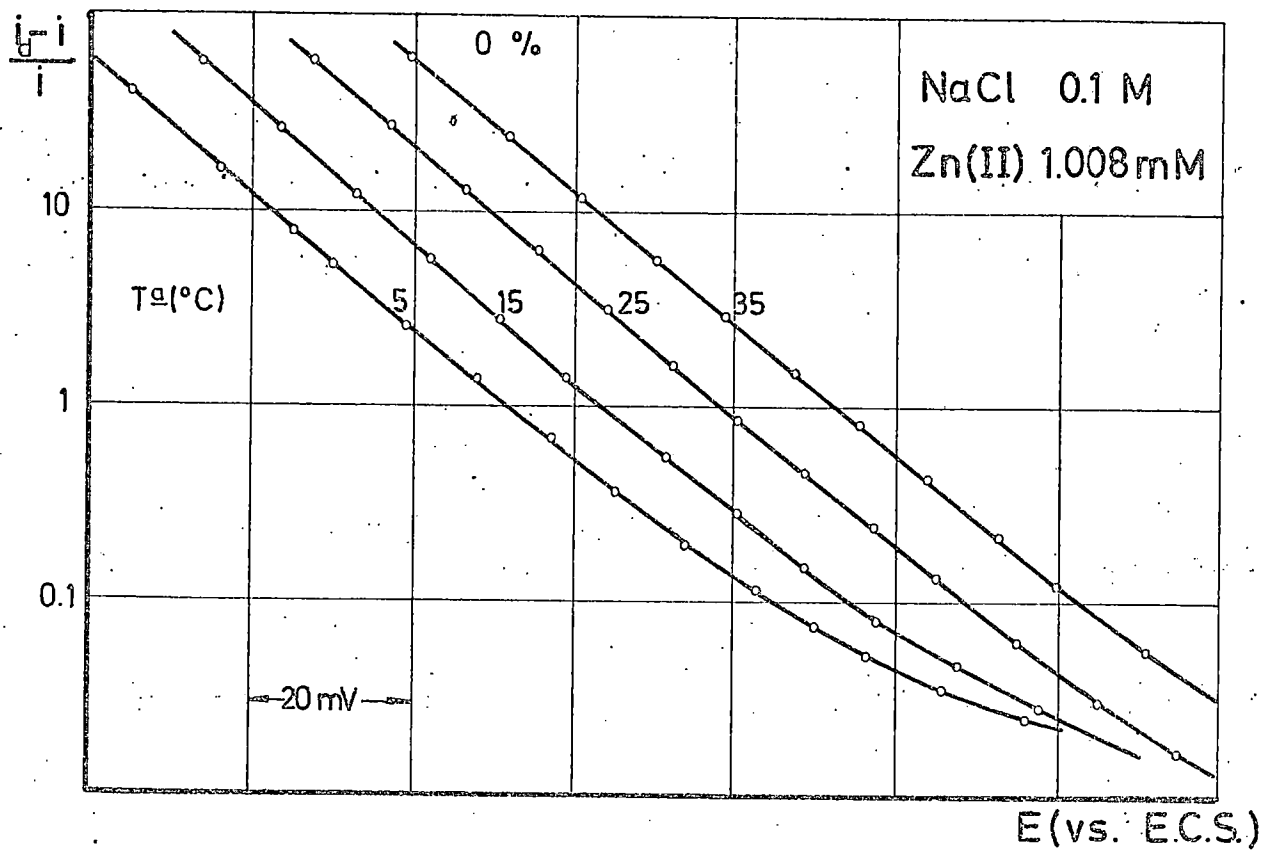


Fig. 3.62

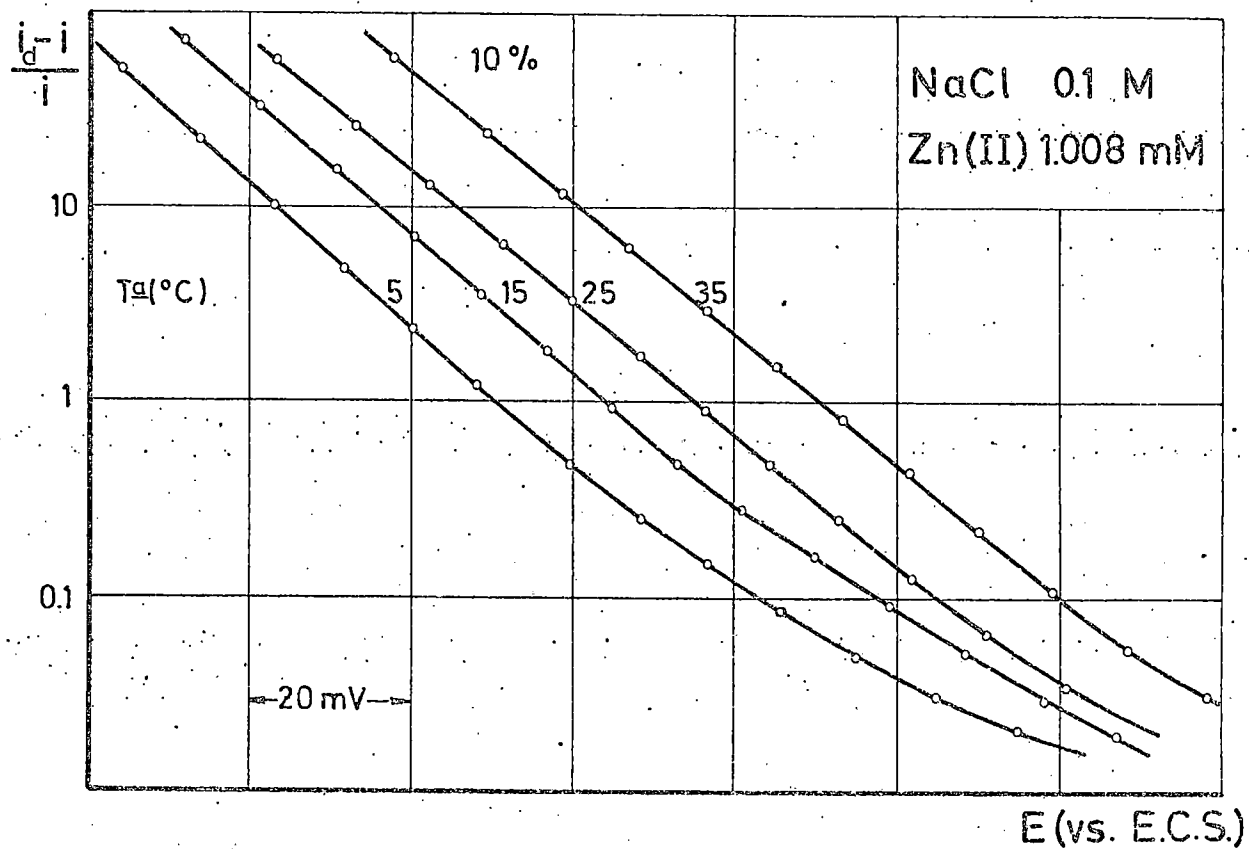


Fig. 3.63

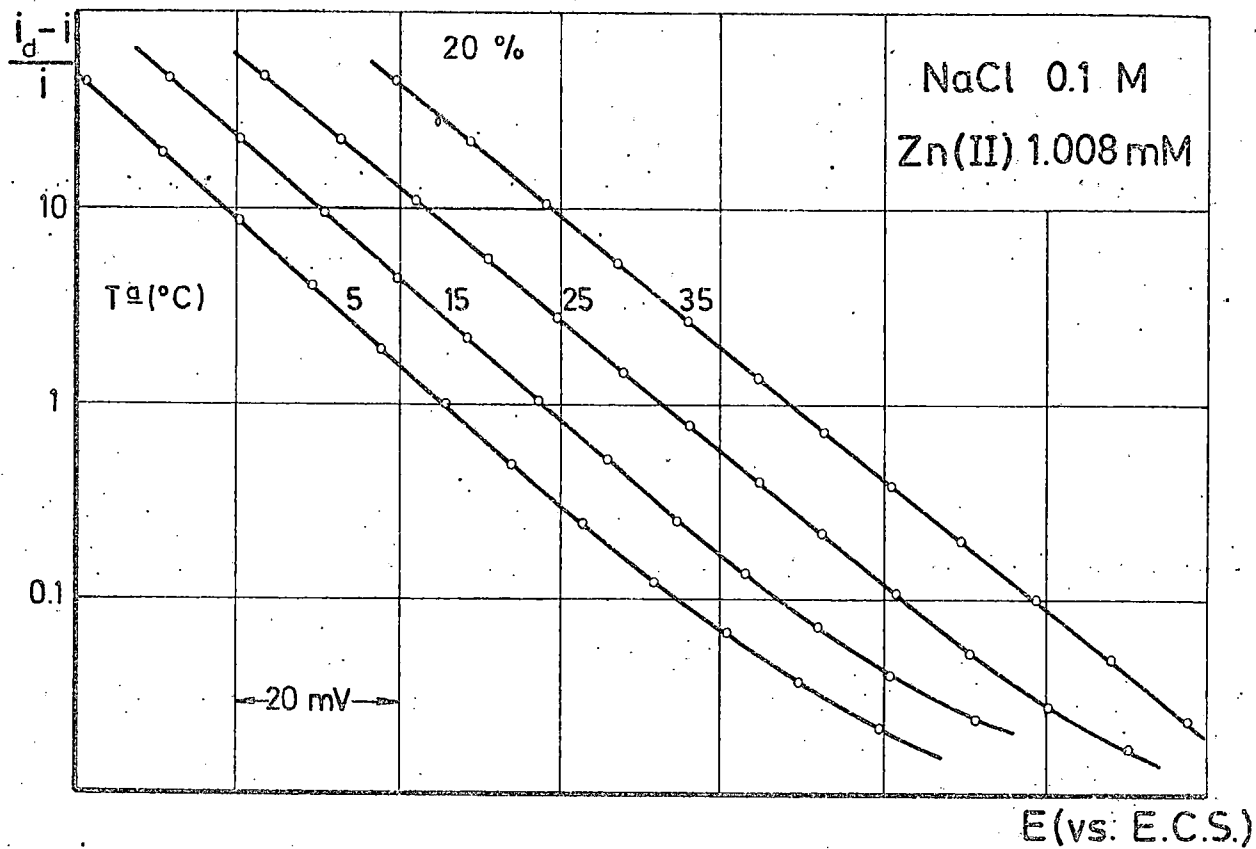


Fig. 3.64

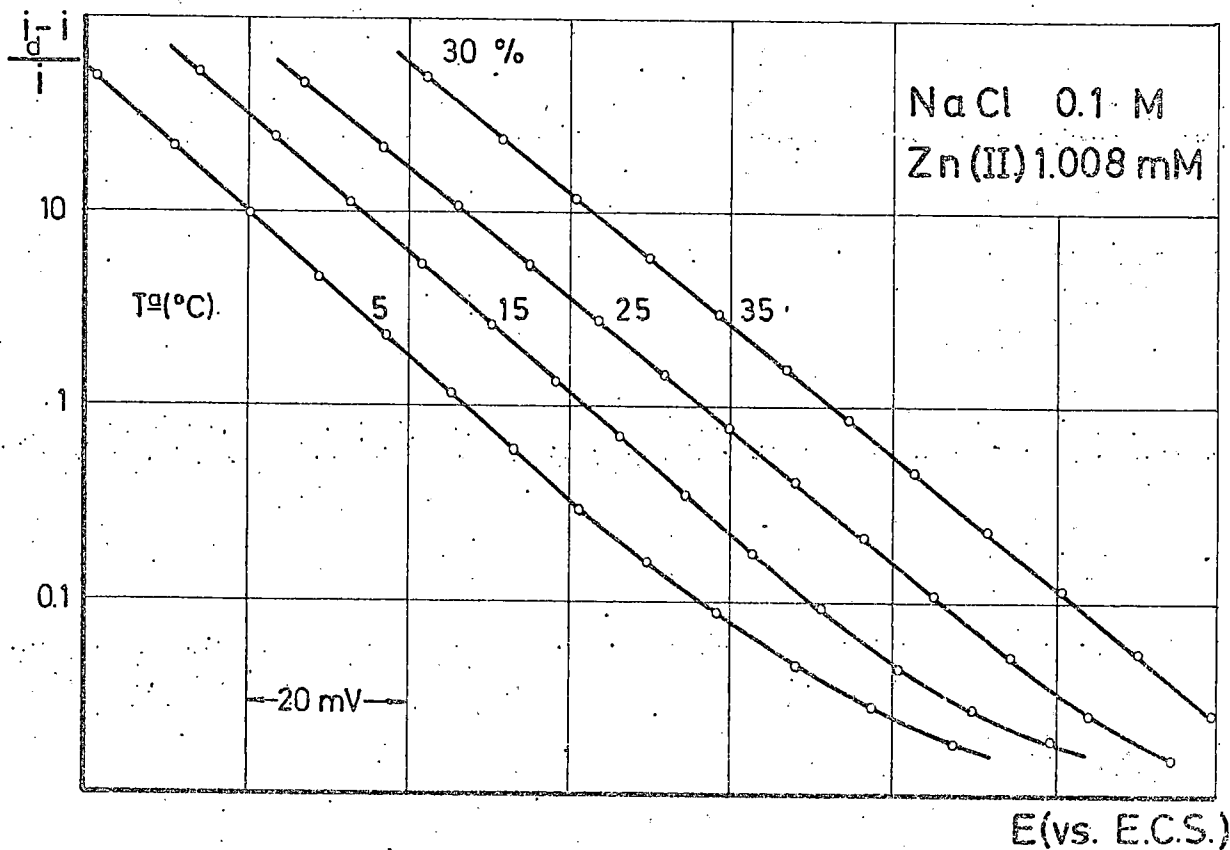


Fig. 3.65

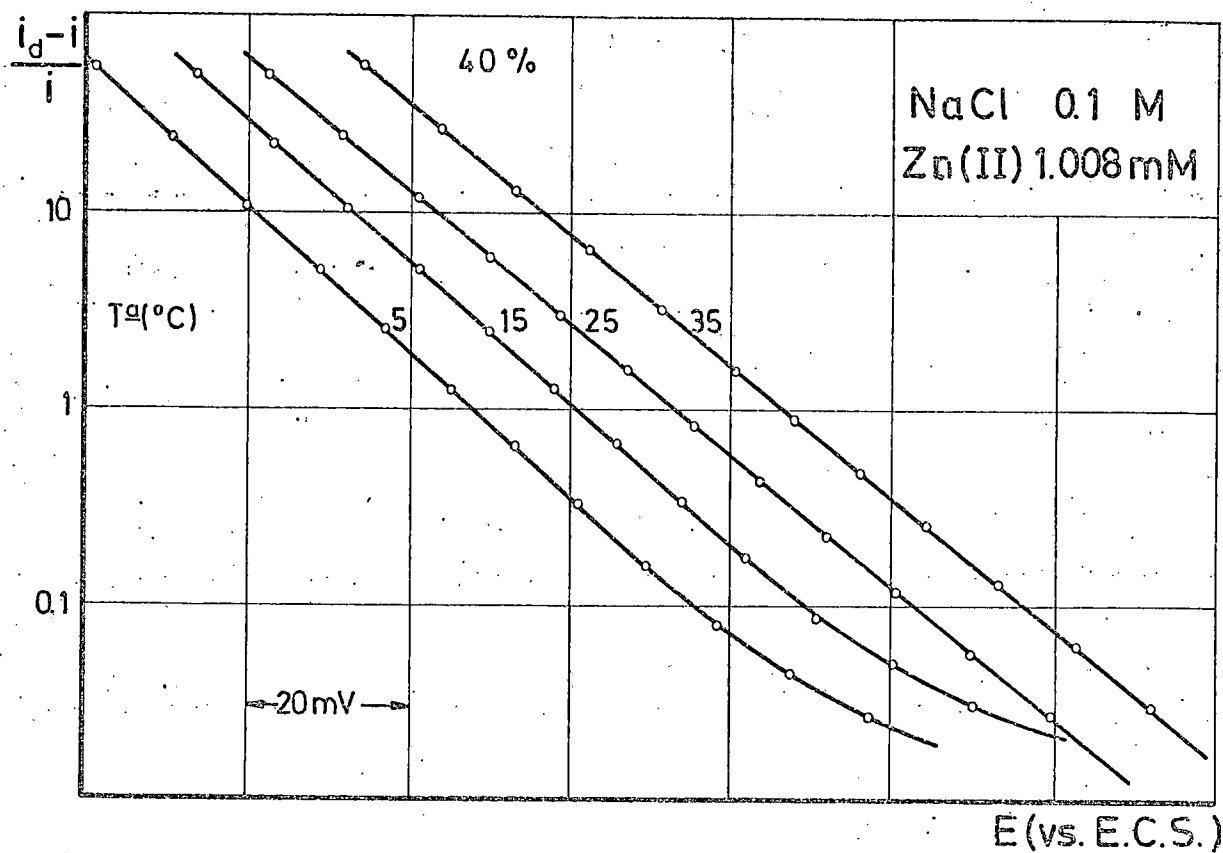


Fig. 3.66

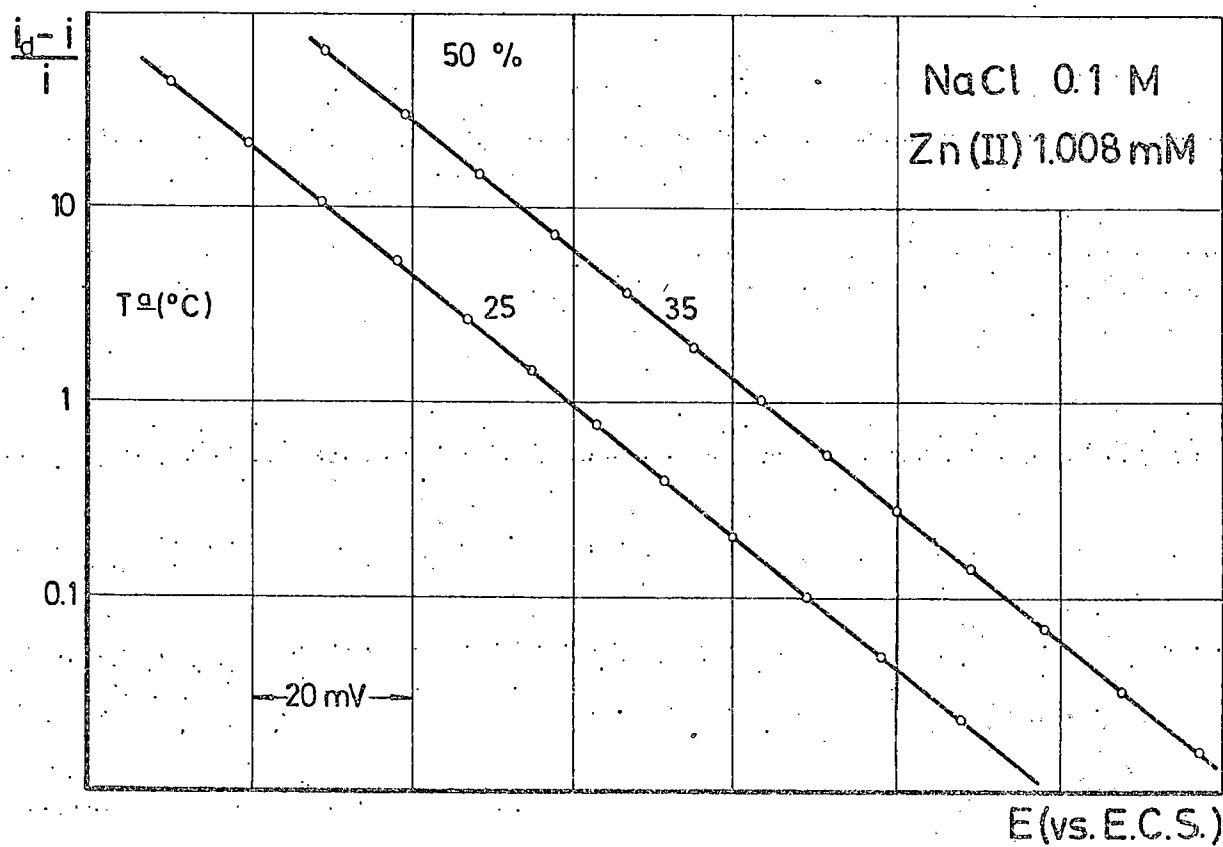


Fig. 3.67

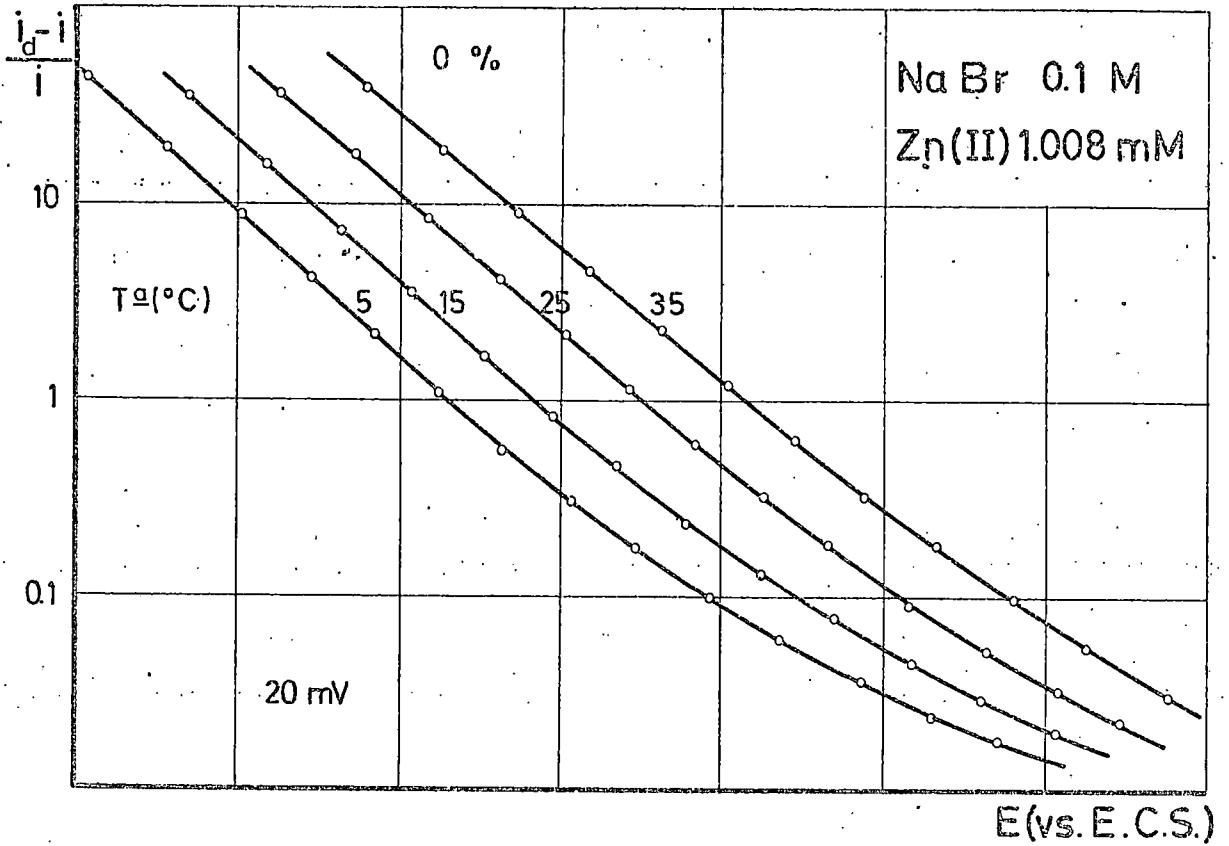


Fig. 3.68

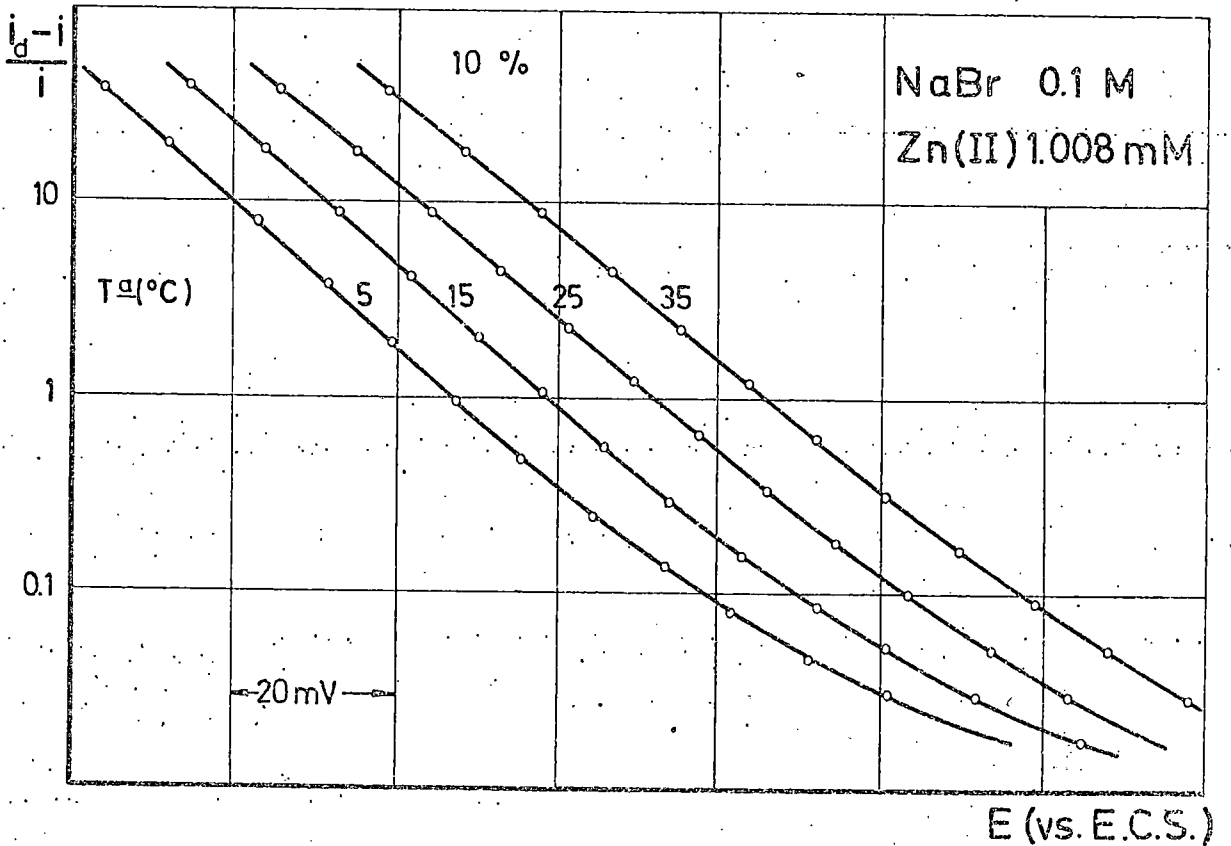


Fig. 3.69

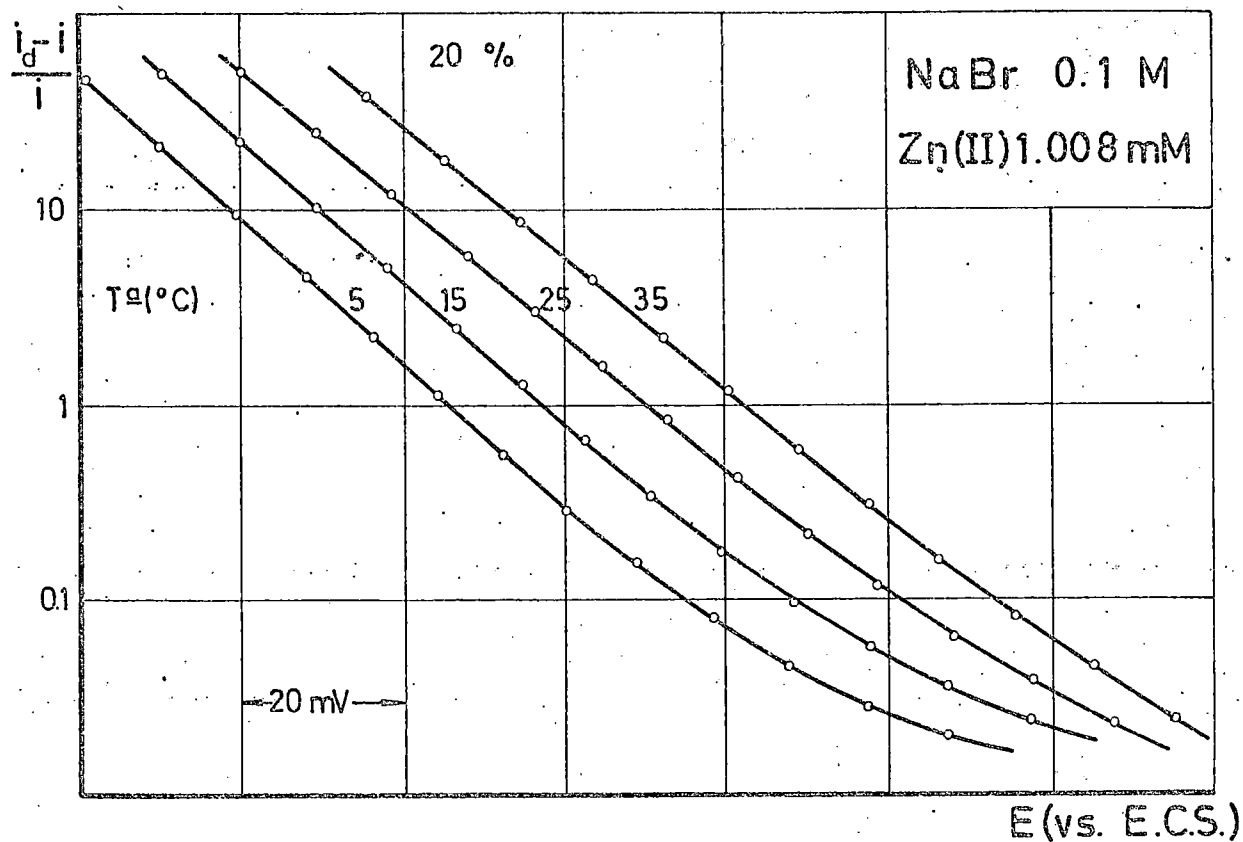


Fig. 3.70

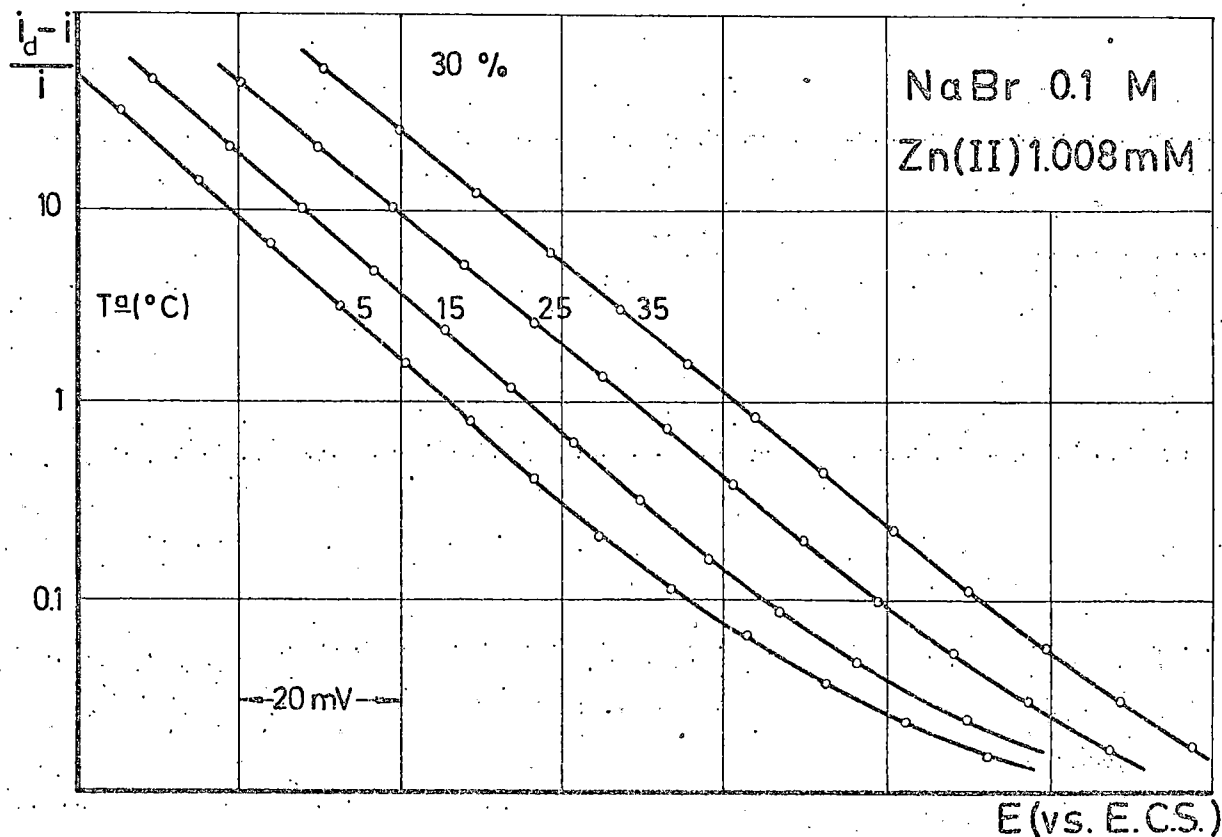


Fig. 3.71

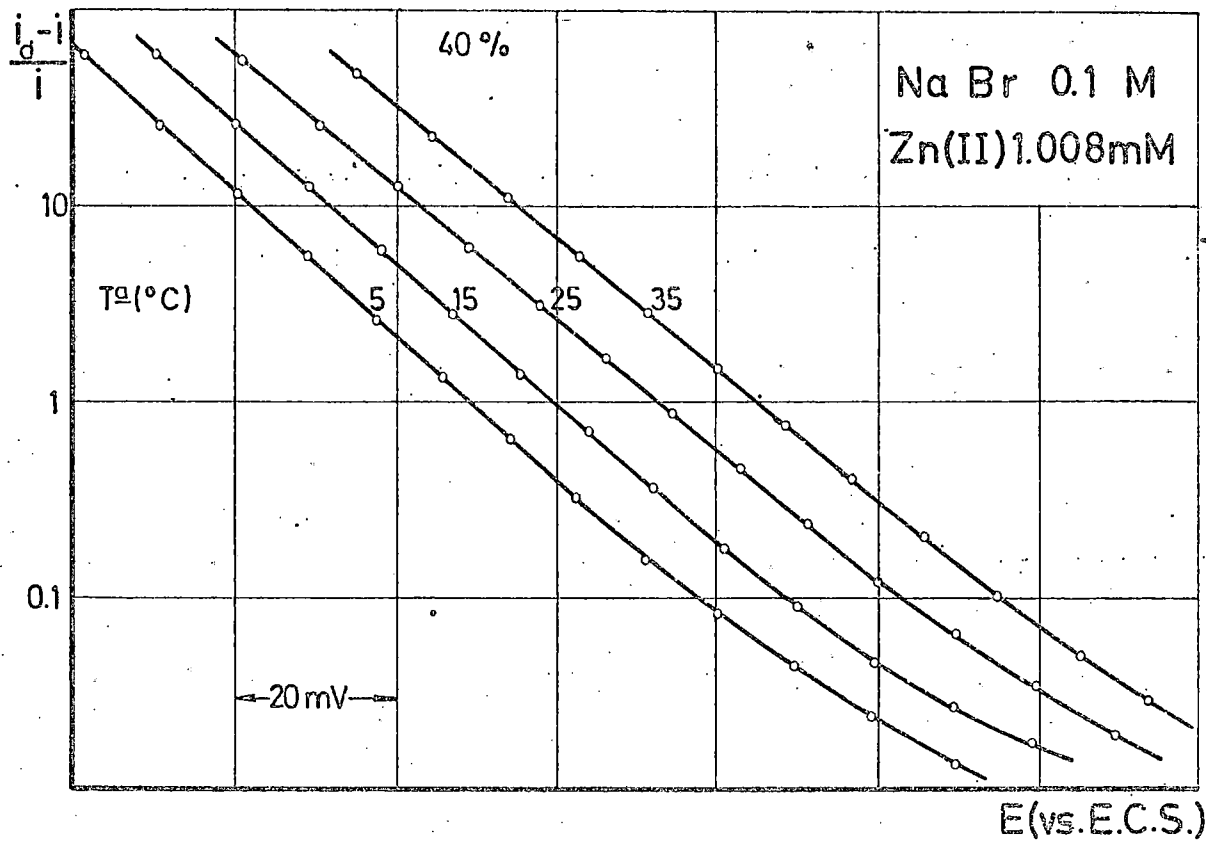


Fig. 3.72

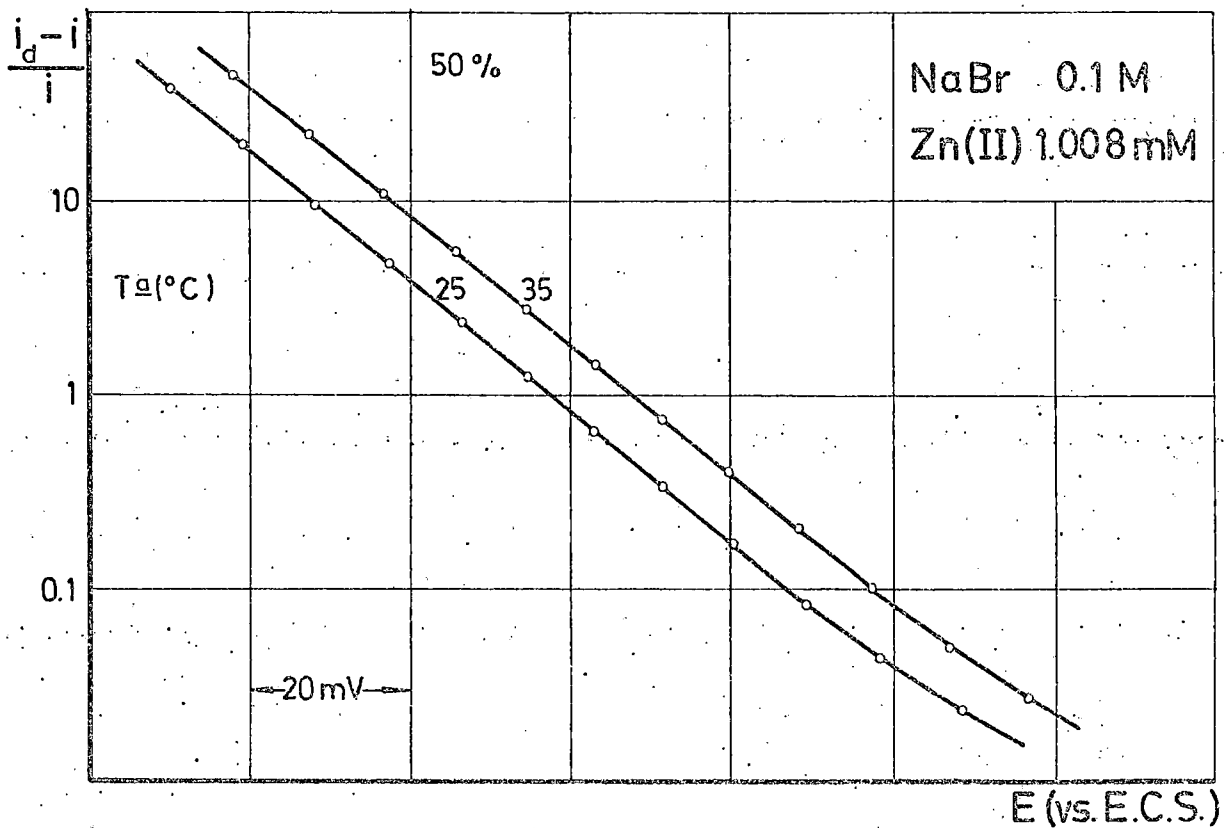


Fig. 3.73

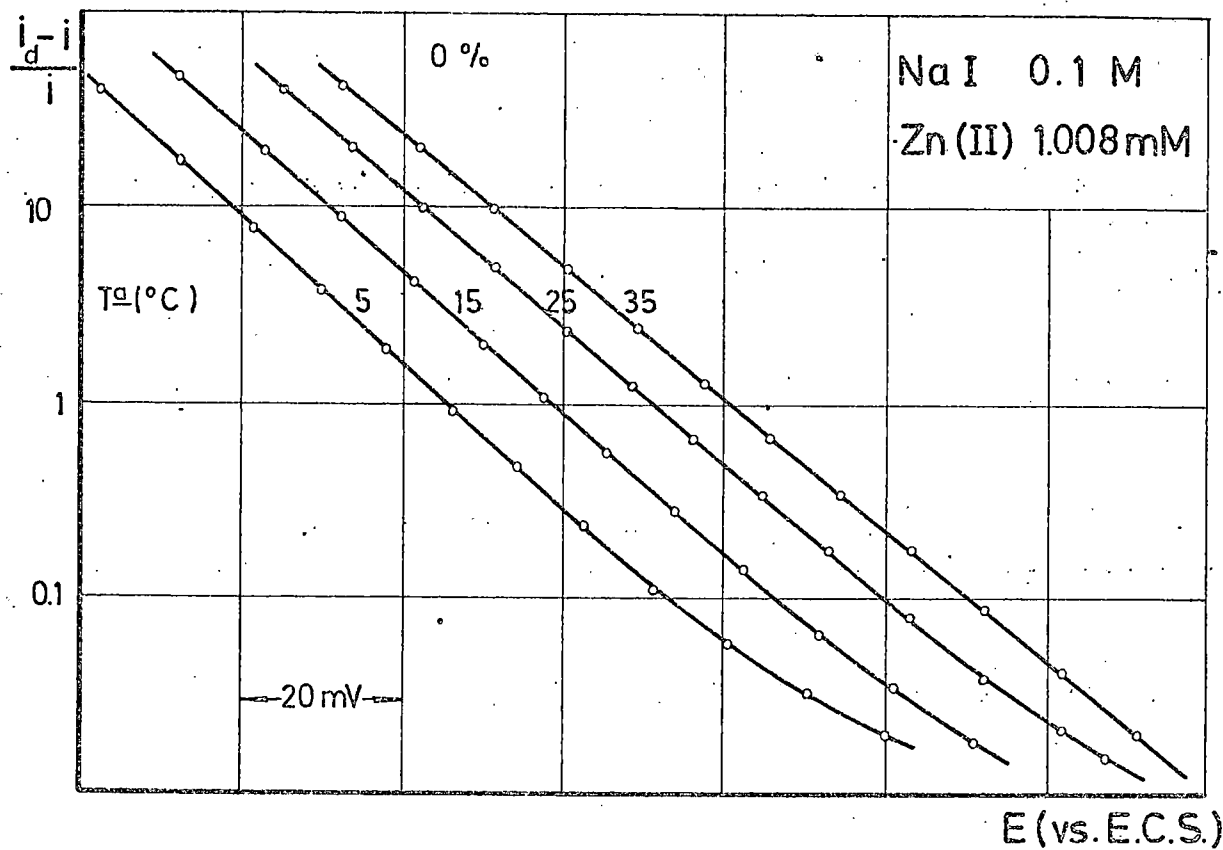


Fig. 3.74

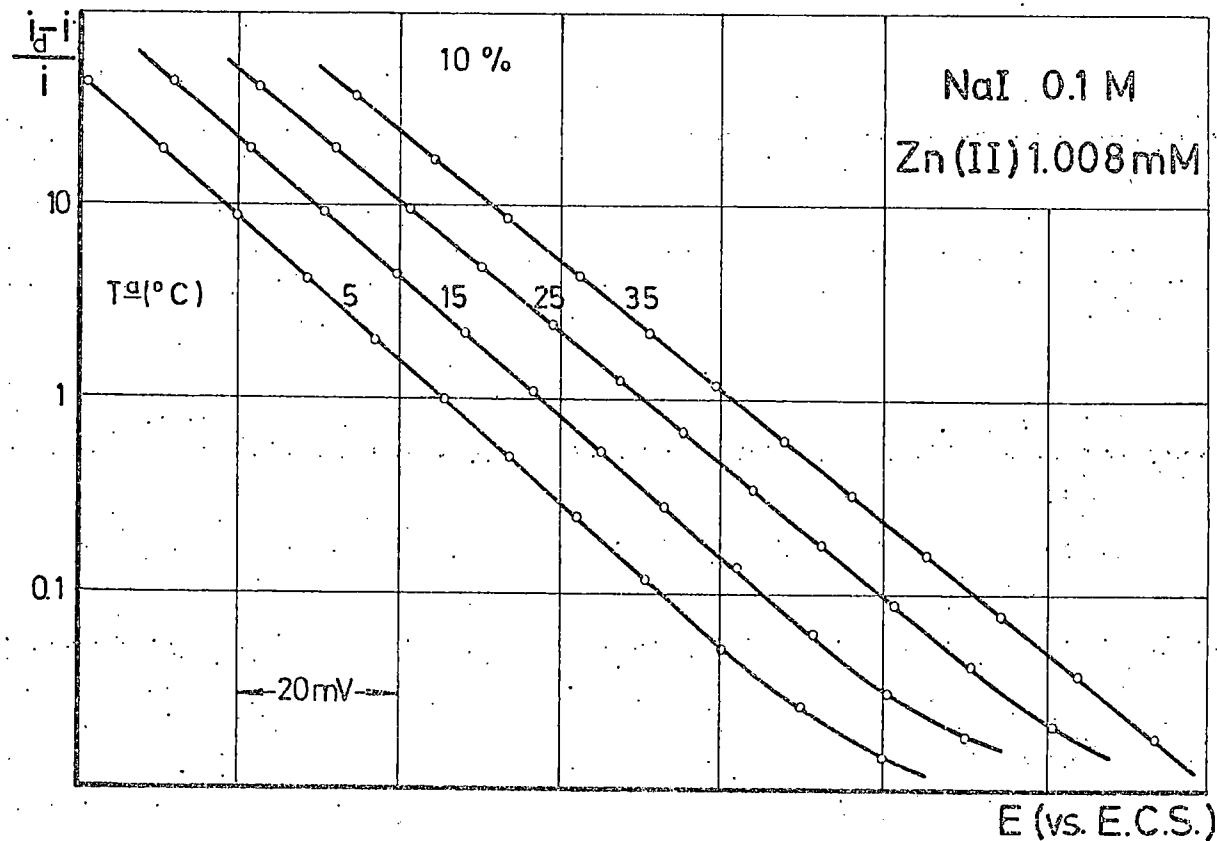


Fig. 3.75

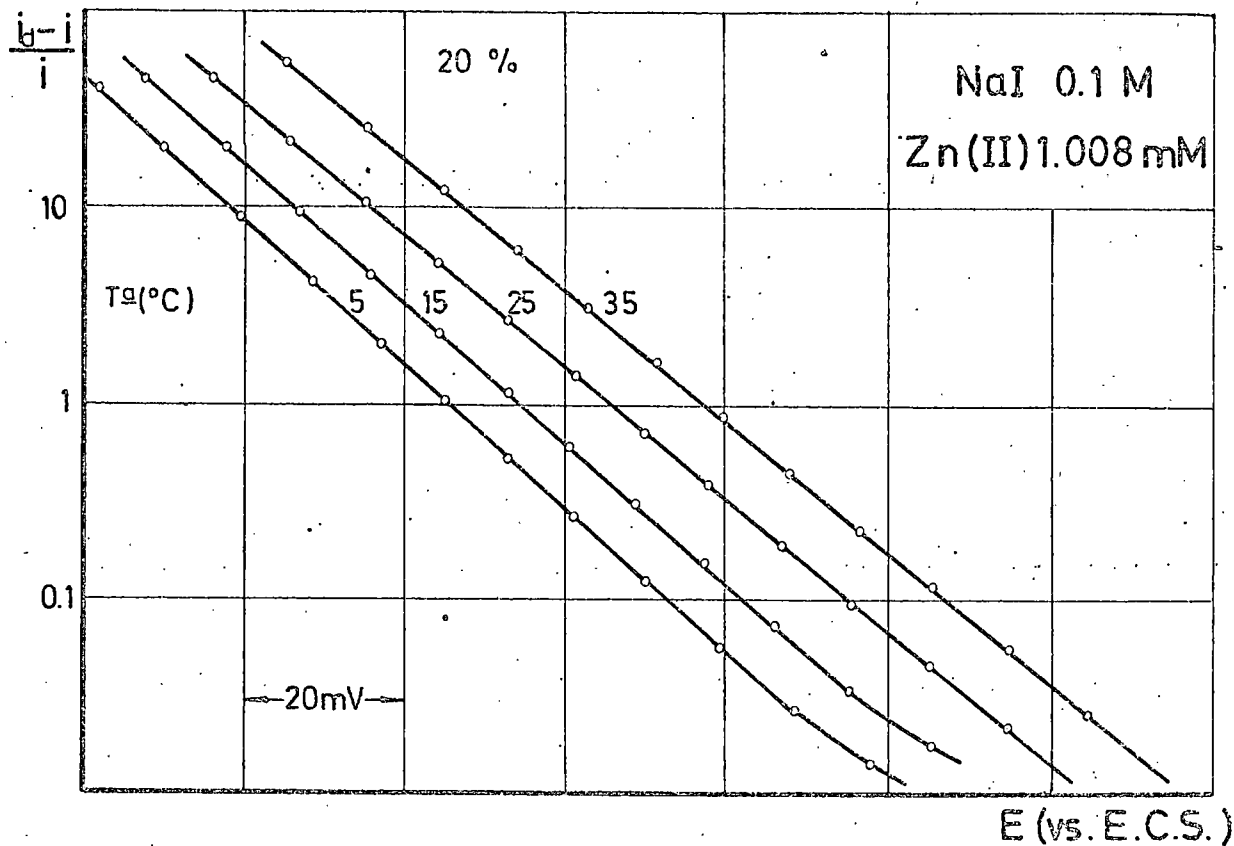


Fig. 3.76

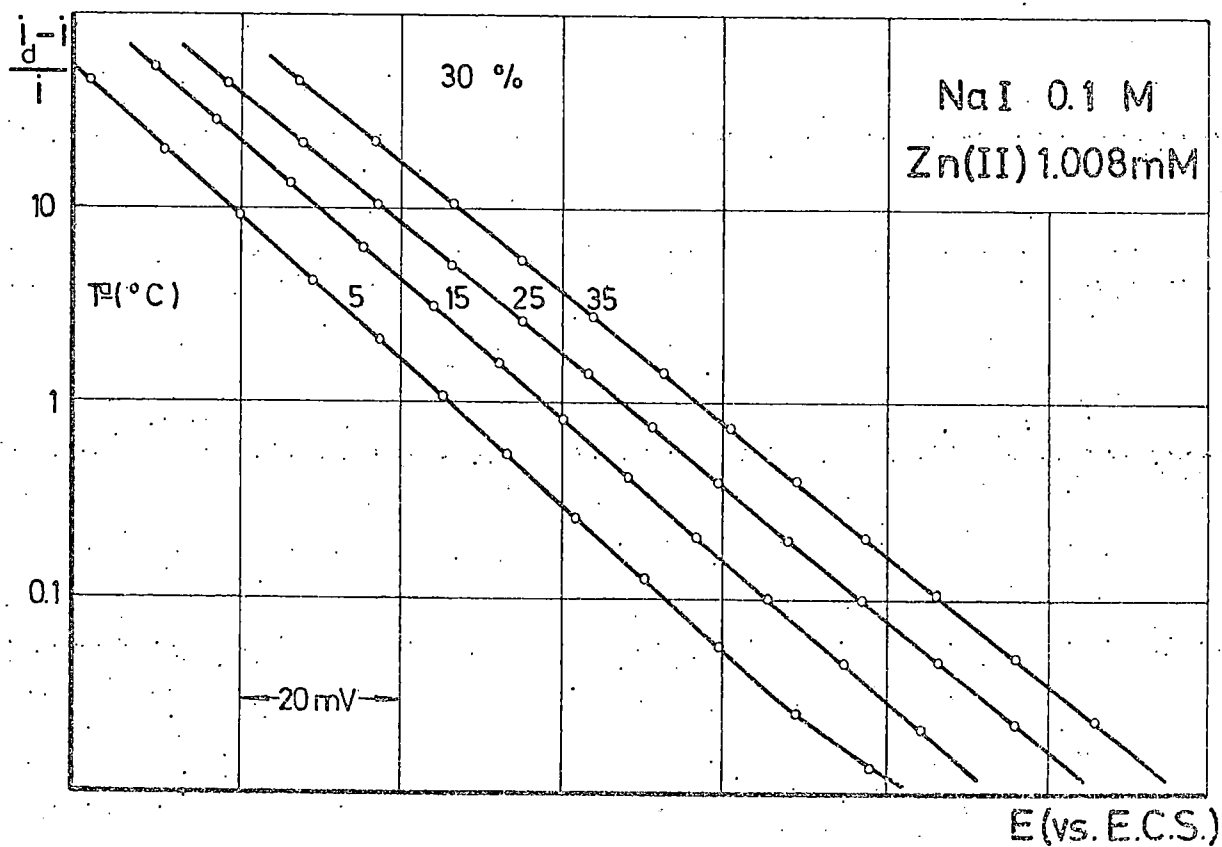


Fig. 3.77

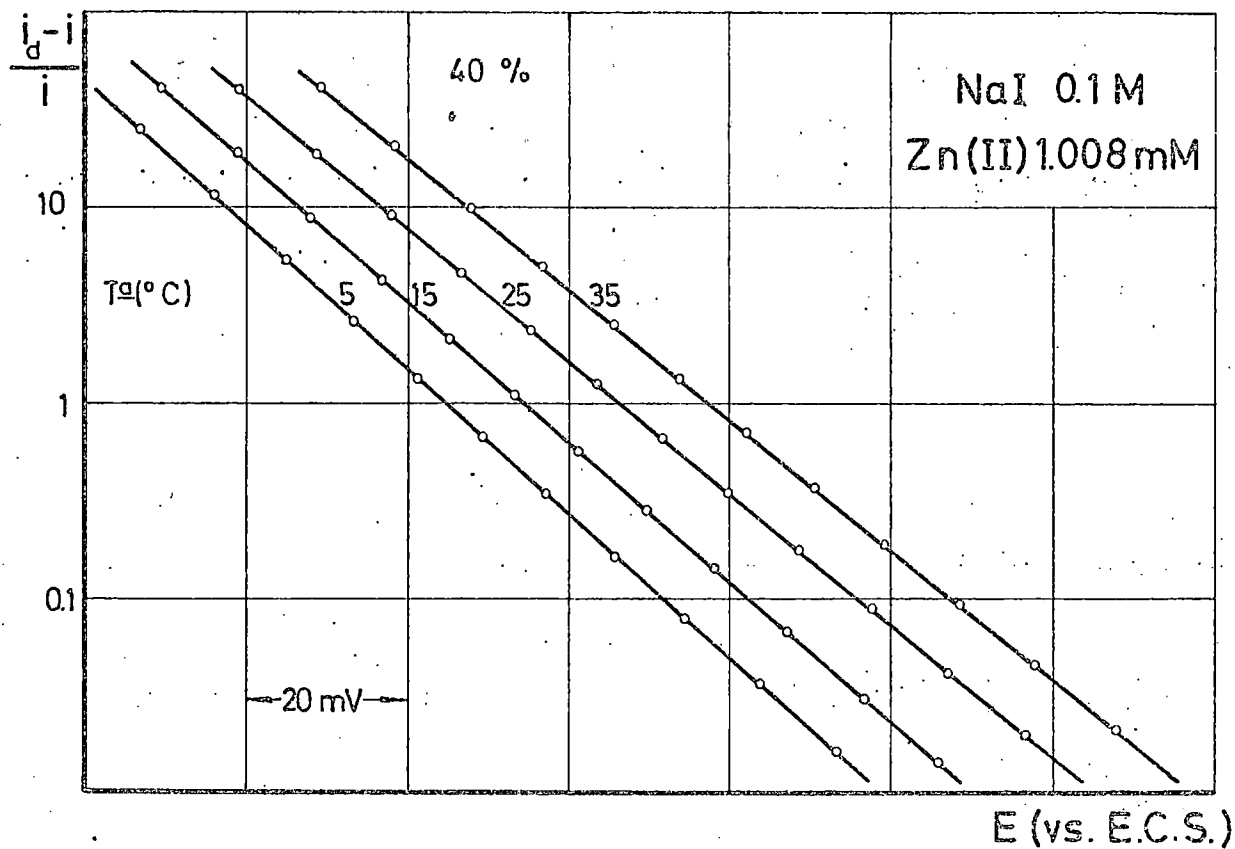


Fig. 3.78

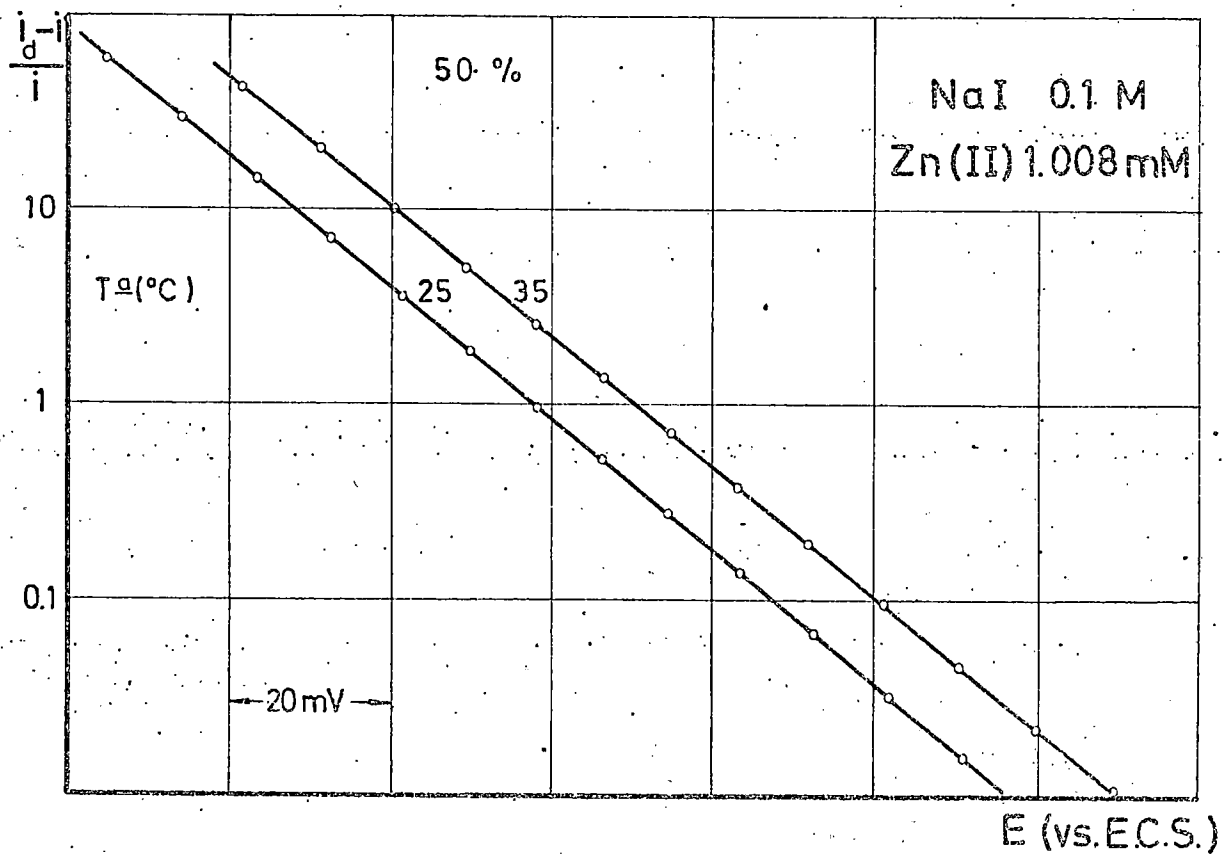


Fig. 3.79

TABLA 3.18

Potenciales de semionda, $-E_{1/2}^{T}$ (mV), vs. E.C.S., en función de la temperatura:

% urea	Tª (°C)	NaClO ₄ 0,1M	NaNO ₃ 0,1M	NaF 0,1M	NaCl 0,1M	NaBr 0,1M	NaI 0,1M
0	5	1016	1017	1022	1021	1018	1016
	15	1005	1006	1012	1010	1007	1005
	25	994	995	1003	1000	996	995
	35	984	986	995	990	987	986
10	5	1020	1022	1026	1024	1023	1021
	15	1009	1010	1016	1014	1011	1010
	25	999	999	1007	1004	1001	999
	35	990	990	999	994	991	990

TABLA 3.18 (continuación)

% urea	Tª (°C)	NaClO ₄ 0,1M	NaNO ₃ 0,1M	NaF 0,1M	NaCl 0,1M	NaBr 0,1M	NaI 0,1M
20	5	1026	1026	1031	1029	1028	1025
	15	1014	1014	1021	1019	1016	1015
	25	1004	1004	1012	1009	1006	1004
	35	995	995	1004	999	996	995
30	5	1031	1031	1036	1033	1033	1030
	15	1020	1018	1026	1023	1022	1019
	25	1010	1008	1017	1014	1011	1009
	35	1000	999	1010	1004	1001	999

TABLA 3.18 (continuación)

% urea	Ta (°C)	NaClO ₄ 0,1M	NaNO ₃ 0,1M	NaF 0,1M	NaCl 0,1M	NaBr 0,1M	NaI 0,1M
40	5	1039	1035	1043	1038	1038	1033
	15	1027	1023	1033	1028	1027	1023
	25	1017	1012	1024	1019	1016	1013
	35	1008	1004	1016	1010	1007	1004
50	25	1026	1017	1032	1025	1021	1017
	35	1016	1009	1025	1015	1012	1008

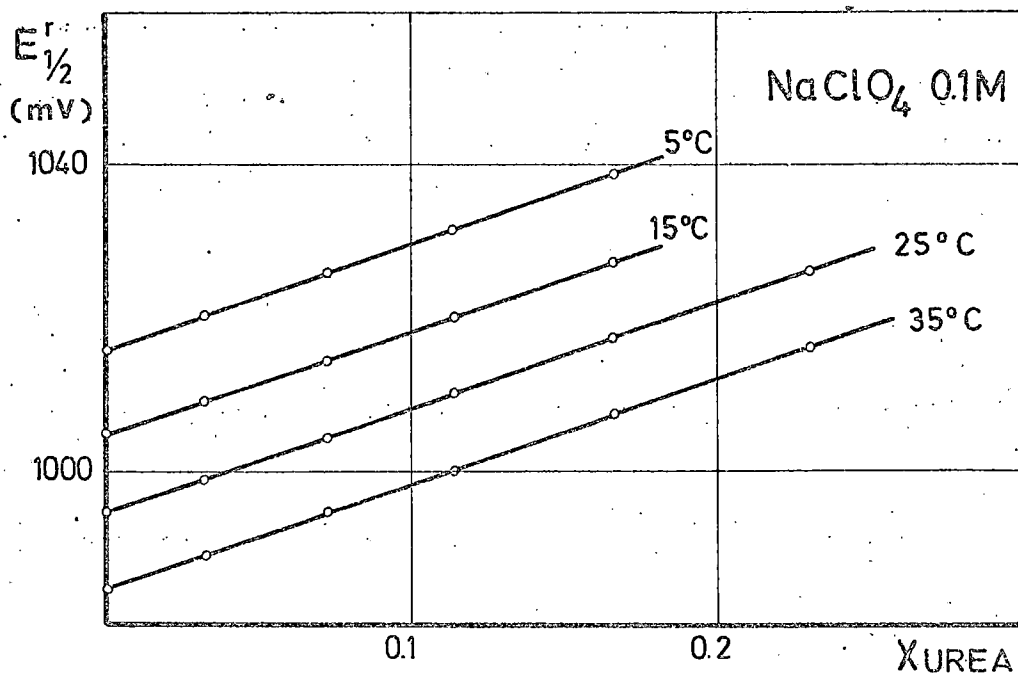


Fig. 3.80

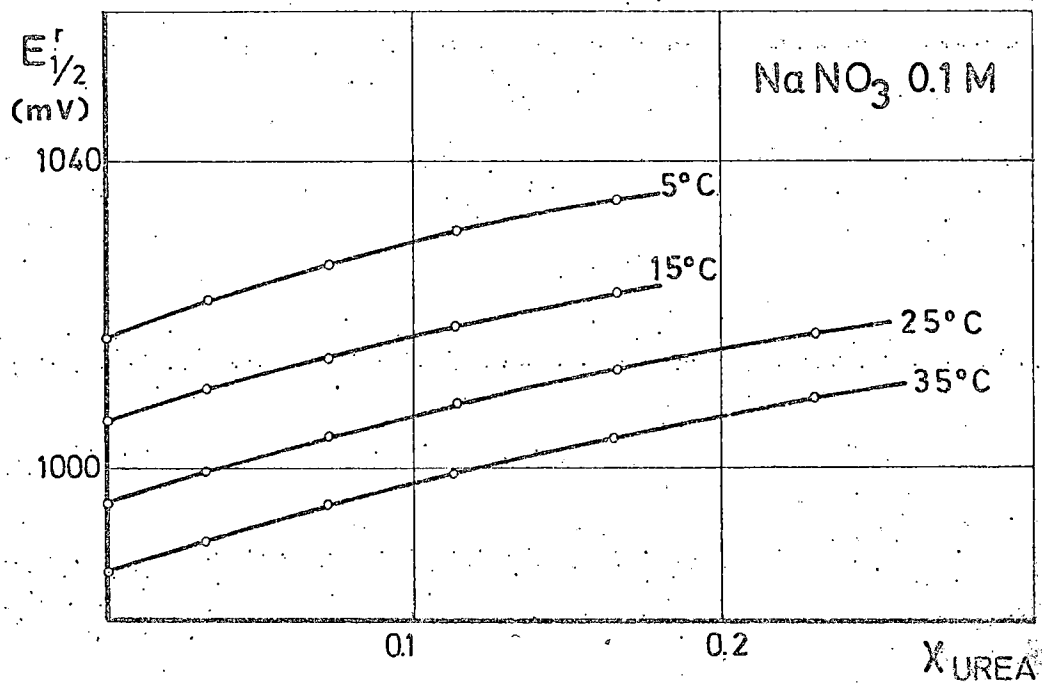


Fig. 3.81

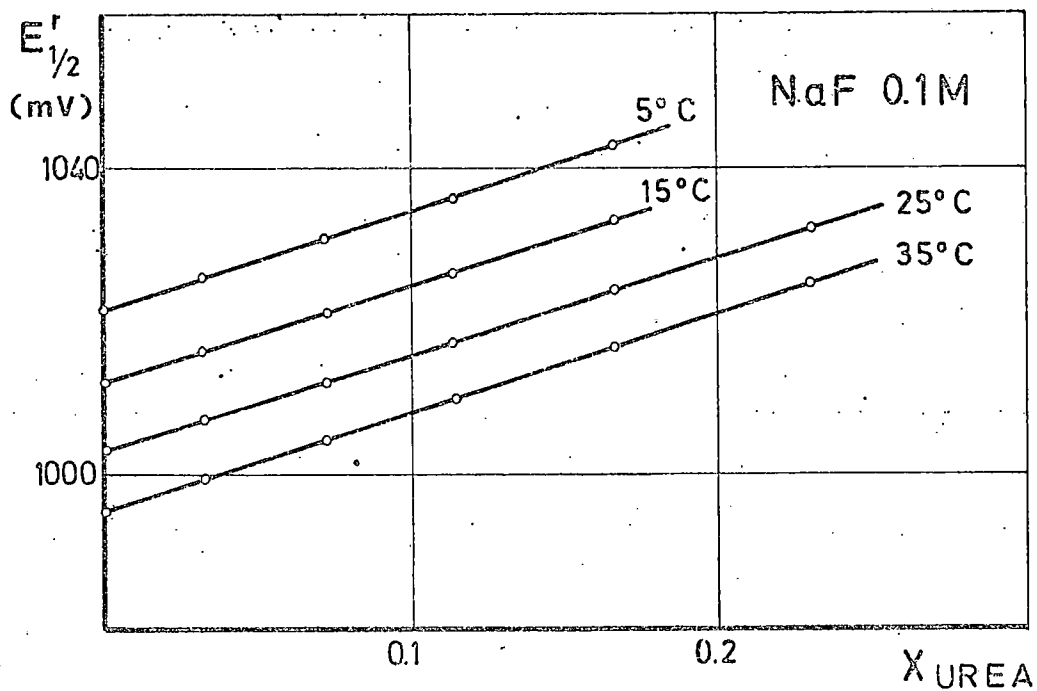


Fig. 3.82

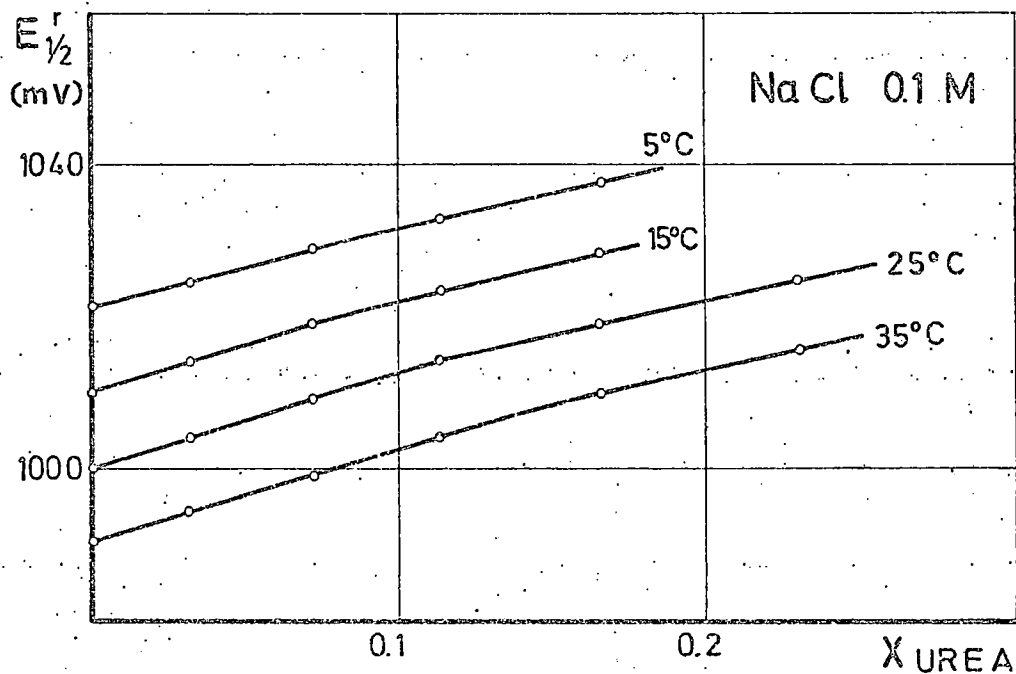


Fig. 3.83

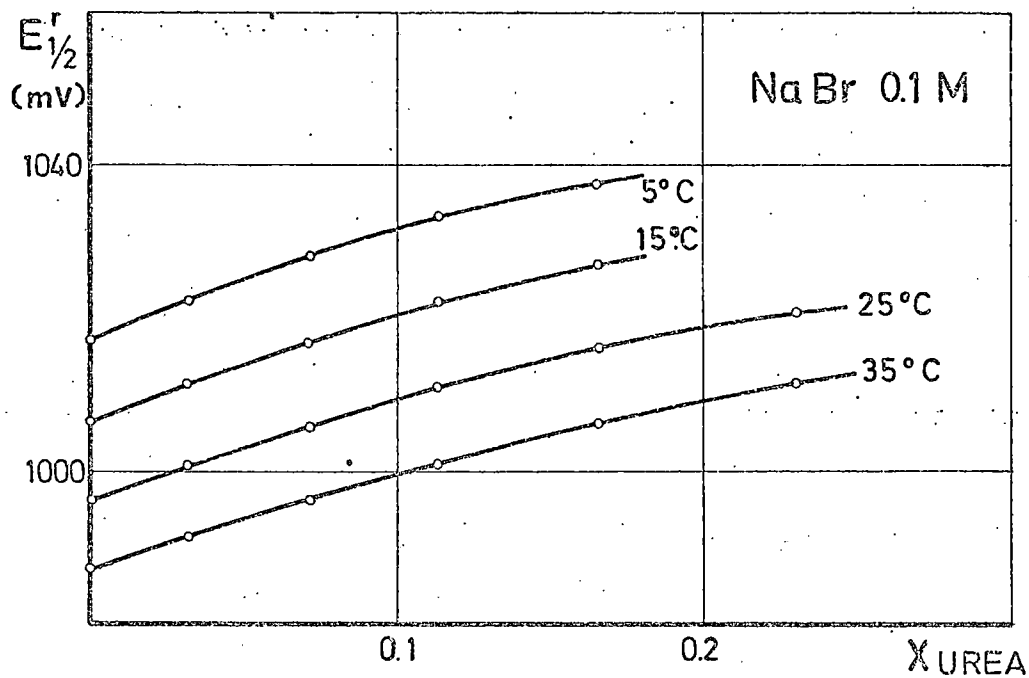


Fig. 3.84

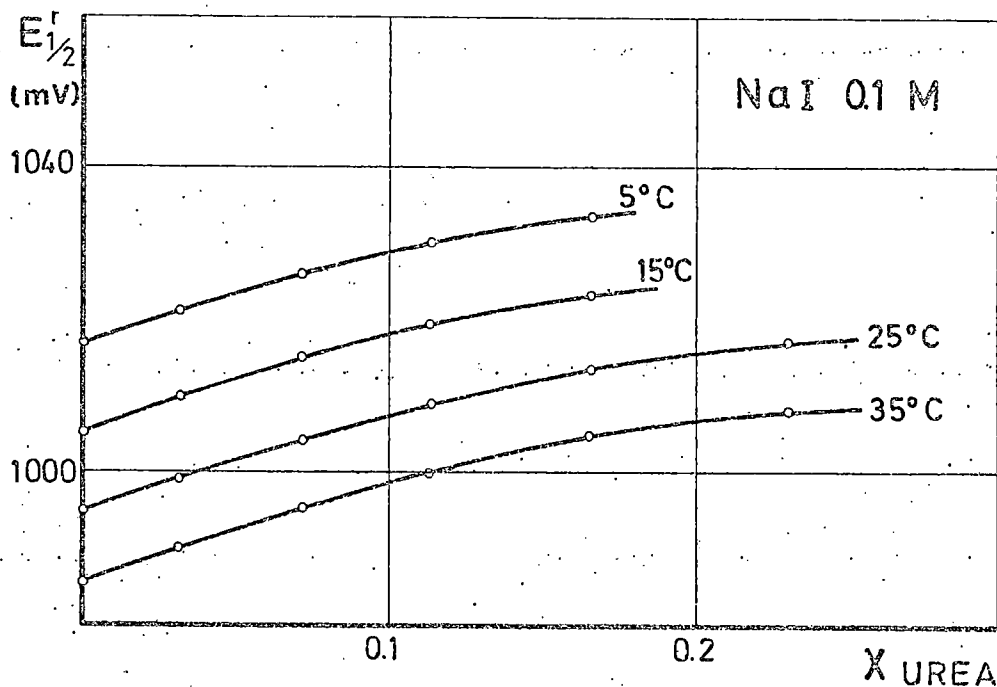


Fig. 3.85

dicionada a diversas variables: temperatura, % de codisolvente, vida de la góta, fuerza iónica, etc. En general, en las condiciones de nuestro trabajo, vidas de gota normales (aproximadamente 4 segundos), fuerza iónica moderada (0,1 M), etc., no son las más favorables para exaltar la irreversibilidad, por ello, como se ha indicado, la curvatura de la rama $\log(i_d - i)/i$ frente a E , cuando $E \rightarrow -\infty$ no es muy importante y afecta solo a la parte final del polarograma. De acuerdo con el análisis de Ruzic y Colbs., las características de dichas curvas corresponden con las del tipo "a" de la figura 3.41. En estos casos es muy exacta la definición de $E_{1/2}^R$ pero es mucho menor la precisión al estimar el valor de $E_{1/2}^I$ y en definitiva de los parámetros cinéticos α y k_s .

Cualquiera de los tratamientos que se citaron para el análisis de dichos parámetros ofrece limitaciones en su aplicación.

El método de Tamamushi y colbs., ecuación (20, no nos ofrece garantías puesto que la extrapolación de la recta asintótica a la curva en la zona $E \rightarrow -\infty$, resulta en estos casos mal definida; la imprecisión aumenta a medida que se acorta el tramo de curva que muestra la desviación de la reversibilidad. Además, el punto $E_{1/(\nu+1)}$ habría de tomarse en la zona que corresponde al codo de salida de la curva polarográfica, en la cual los errores relativos de las lecturas de corrientes son mayores.

El procedimiento descrito por Koryta resulta inviable: tanto al aumentar la temperatura como el tanto por ciento de urea, la rama correspondiente al comienzo de la onda prolonga su intervalo de linealidad a valores que incluso sobrepasan el correspondiente a $\log(i_d - i)/i = 0$, es decir, que en la primera mitad de la onda el proceso transcurre reversiblemente. Cuando esto se produce el mé-

todo es inaplicable, ya que por ser $i' = i_d/2$ el valor de la constante de velocidad, k_s , según la ecuación (27, se hace infinito. De hecho, aún antes de alcanzarse este límite, si i' se aproxima a él, el error inherente a la determinación de i' sobre la gráfica, tiene una influencia muy importante en el error con que se calcula la constante de velocidad, SERGIO GONZALEZ (1971).

En nuestro estudio no es posible abordar la estimación de los parámetros cinéticos, de modo que posean significado cuantitativo, mas que en las condiciones extremas de temperatura, 5 y 15°C. El método de Ruzic permite en tales condiciones ajustar la asíntota a la rama $E \rightarrow -\infty$ que mejor responde a la curva experimental. En los restantes casos solo puede obtenerse una estimación cualitativa de la influencia de las variables ensayadas respecto a la velocidad del proceso de descarga.

En la Tabla 3.19 figuran, para cada electrolito, % de urea y temperatura, en los que ha sido posible este estudio, los valores del coeficiente de transferencia, α , la constante específica de velocidad del proceso de intercambio electrónico, k_s , y el parámetro intermedio, Δ , usado en el cálculo de dicha constante de velocidad.

El carácter irreversible del proceso podría exaltarse reduciendo mucho, (0,5 seg.), la vida de la gota, lo que facilitaría el conocimiento de las constantes de velocidad en condiciones más amplias a las dadas. Esto, por otra parte, supondría un cambio de características experimentales que no interesa para su posterior comparación y discusión con otros trabajos. También la utilización de fuerzas iónicas más elevadas, por ej. 1,0M, conduce a unas condiciones cinéticas del proceso más adecuadas a la aplicación de los datos polarográficos; no obstante se tropieza con la limitación de solubilidad que imponen las mezclas agua-urea a los electrolitos de fondo empleados.

TABLA 3.19

Parámetros cinéticos de la descarga del Zn(II); $C_{Zn(II)}: 1,008$ mM; τ (contr.): 4,0 seg.; fuerza iónica: 0,1M.

Elec-trolito	% urea	T _a (°C)	E _{1/2} (mV)	α	Δ	$k_s \cdot 10^3$ (cm/seg.)
<u>NaClO₄</u>	0	5	1016	0,47	3,058	8,32
		15	1005	0,45	4,783	14,1
	10	5	1020	0,49	4,547	12,1
		15	1009	0,50	7,653	22,4
<u>NaF</u>	0	5	1022	0,50	1,598	4,38
		15	1012	0,49	2,929	8,72
	10	5	1026	0,48	2,587	6,77
		15	1016	0,47	4,518	12,9
	20	5	1031	0,48	4,167	10,6
		15	1021	0,48	8,005	22,4
<u>NaCl</u>	0	5	1021	0,40	3,615	9,31
		15	1010	0,38	6,994	19,8
	10	5	1024	0,40	5,622	14,0
		15	1014	0,40	9,262	25,6

3.4 Fenómenos de adsorción interfacial

Dada la capacidad de adsorción que muestran los compuestos orgánicos, hemos efectuado, de acuerdo con los comentarios de MAIRANOVSKY (1968), unos ensayos para detectar si se produce adsorción de la urea sobre el electrodo de gotas. El método es sencillo y se basa en un estudio de la corriente de carga de la disolución con el electrolito de fondo en ausencia de despolarizador. Los resultados poseen valor sólo semicuantitativo, lo que no resta validez a la naturaleza de la información que suministran.

Una vez eliminado el oxígeno de la disolución, la corriente que pasa en el electrodo o "corriente residual", consiste de dos aportaciones. La primera es una componente de naturaleza faradaica debida a mínimas cantidades de sustancias electroactivas aportadas por el disolvente o por el electrolito de fondo (también vestigios de oxígeno). La segunda es la "corriente de carga"; su origen es bien conocido y también su relación con la carga eléctrica requerida para formar la doble capa en la interfase mercurio-disolución.

La corriente de carga depende de la velocidad de formación de la superficie del mercurio y de la densidad de carga a cada potencial aplicado (q). Su valor medio en μA durante el período de formación de la gota es:

$$\bar{i}_c = 8,5 \cdot 10^{-3} m^{2/3} \tau^{-1/3} q$$

La componente faradaica, de acuerdo con Ilkovic se expresa:

$$\bar{i}_d = 607 m^{2/3} \tau^{1/6} \sum n_i D_i^{1/2} c_i$$

refiriendo el sumatorio a todas las especies participantes.

Al comparar ambas aportaciones se obtiene:

$$i_c / i_d \propto \tau^{-1/2}$$

lo que indica que al disminuir la vida de la gota, se produce un incremento relativo de la corriente de carga frente a la faradaica. Por tanto, si se opera con goteos muy rápidos, 0,2 a 0,3 segundos, la corriente residual obtenida es prácticamente sólo la componente i_c .

Si se obtienen registros de estas corrientes, uno de ellos en ausencia de componente orgánico, es decir la disolución acuosa del electrolito de fondo, la existencia de adsorción por parte del compuesto orgánico se pone de manifiesto por una pérdida de magnitud de i_c en el dominio de potencial en el que tiene lugar el fenómeno, recuperando a potenciales más elevados, la corriente, el valor y trazado que posee en medio acuoso.

La naturaleza de i_c es de índole capacitativa y sus modificaciones revelan cómo cambia la capacidad de la doble capa. En una primera aproximación puede servir de referencia la ecuación electrostática: $C = \epsilon/4\pi d$, que pone de manifiesto la influencia contrapuesta de la constante dieléctrica y de la distancia entre ambas capas, d , sobre el valor de la capacidad C . La adsorción de moléculas orgánicas que poseen, en general, mayor tamaño que las moléculas de agua y una constante dieléctrica más baja, causa una reducción de C por tanto, una disminución en la corriente de carga respecto a la del agua.

En la fig. 3.86 representamos agrupadamente la variación de estas corrientes en los electrolitos de fondo NaF y NaBr, y mezclas agua-urea que cubren los porcentajes de nuestro estudio. Solo se aprecia un pequeño descenso en relación con la correspondiente i_c obtenida en medio acuoso. La variación es más importante al aumentar el contenido de urea, si bien se observa un efecto de saturación a partir del 20%. Estos resultados confirman que la presencia de urea no modifica prácticamente la doble capa, de-

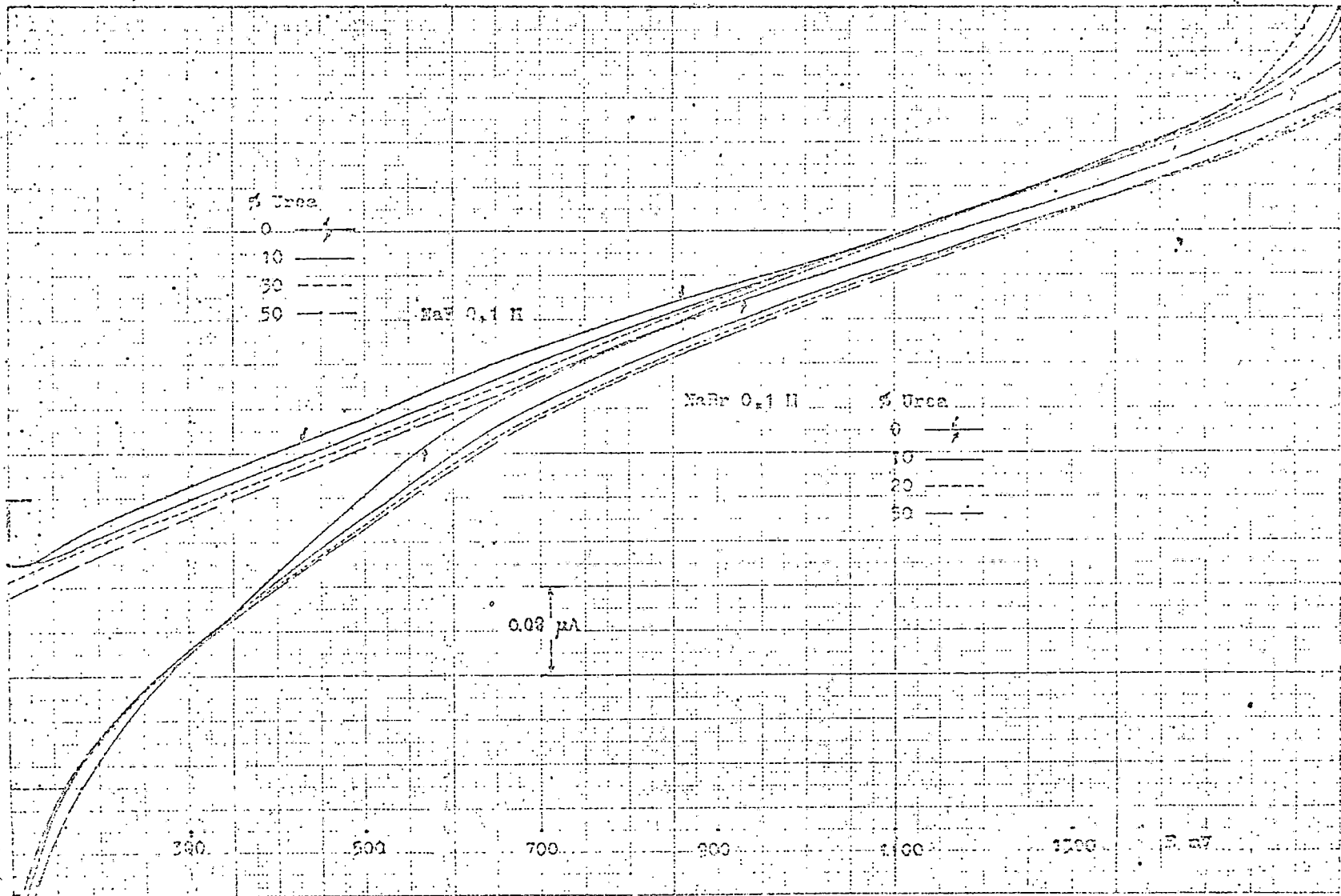


Fig. 3.86

biendo descartar fenómenos de adsorción específica y en consecuencia perturbaciones en el mecanismo de reacción. La diferencia al cambiar el electrolito de fondo se relaciona con la distinta capacidad de adsorción de los aniones F^- , muy pequeña o nula, y Br^- . La adsorción de estos últimos en la zona de potencial positiva, respecto al máximo electrocapilar, determina un aumento de capacidad y la corriente de carga aumenta en dicha zona.

PARTE IV.- D I S C U S I O N D E
R E S U L T A D O S

4.1 Magnitudes difusivas

4.1.1. Consideraciones previas

Hemos juzgado conveniente iniciar esta discusión, con un preámbulo fundamental acerca de magnitudes relacionadas con el transporte iónico y su relación con las características del medio, así como esbozar una revisión sobre dicha problemática.

a) Parámetros de transporte.

El coeficiente de difusión D se define fenomenológicamente mediante la ley de Fick

$$J = - D \frac{dn}{dx} \quad (1)$$

donde J es el flujo molecular, ($\text{molecula} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{seg}^{-1}$), a lo largo del gradiente de concentración en el eje X . La difusión se origina a causa de que las moléculas en disolución se desplazan en su entorno a expensas del movimiento cinético desordenado, avanzando desde la región de concentración más elevada a la de concentración más baja. De hecho es un efecto puramente estadístico el que provoca la aparición de un flujo de partículas en sentido opuesto al gradiente de concentración. El flujo debe ser tratado como la resultante neta de un movimiento caótico y por tanto las moléculas exhiben una velocidad v en la dirección del gradiente de concentración. El flujo J puede expresarse por tanto según:

$$J = n \cdot v \quad (2)$$

Para producir la velocidad v se requiere una fuerza, en este caso el gradiente de potencial químico $-du/dx$ ó $-kT d(\ln a)/dx$, es decir

$$-kT d(\ln a)/dx = k_f v \quad (3)$$

siendo k_f el coeficiente de fricción. La combinación de las ecuaciones (1, (2 y (3 da

$$\frac{-kT n}{k_f} \frac{d \ln a}{dx} = -D \frac{d n}{dx} \quad (4)$$

$$D = \frac{kT}{k_f} \frac{d(\ln a)}{d(\ln n)}$$

Si se toman actividades, a , referidas a la concentración c , de $\ln a_c = d \ln c + d \ln \gamma_c$ y por tanto

$d \ln n = d' \ln c$, (n y c son proporcionales). La ecuación (4 se expresará:

$$D = \frac{kT}{k_f} \left(1 + \frac{d \ln \gamma_c}{d \ln c} \right) \quad (5)$$

ecuación deducida por Einstein en 1905.

En el caso de disoluciones diluidas de no electrolitos, el coeficiente de actividad γ_c , se aproxima mucho a la unidad y la ecuación (5 puede tomarse en la forma límite

$$D = \frac{kT}{k_f} \quad (6)$$

La introducción del gradiente de potencial químico como fuerza impulsora en la difusión, es simplemente formal y de hecho muy conveniente, ya que un análisis más elaborado del fenómeno, basado sobre la estadística de los movimientos moleculares, conduce al mismo resultado.

El coeficiente de fricción k_f es un parámetro cuya dependencia de la forma de la partícula y de la viscosidad η del disolvente no es, por lo general, sencilla. No obstante si la partícula es esférica de radio r , puede aplicarse la fórmula elemental de Stokes

$$k_f = 6\pi\eta r$$

El coeficiente de difusión podrá expresarse de acuerdo con

$$D = \frac{kT}{6 \pi \eta r} \quad (7)$$

disponiendo así de una relación entre D y r. Los valores de r obtenidos para moléculas pequeñas, cuyo coeficiente de difusión en agua es del orden de 10^{-5} cm²/seg, concuerdan con los de otras estimaciones - constante de Van der Waals, radios cristalográficos, etc.-, no ocurre otro tanto con moléculas mayores, por ejemplo la sacarosa, en las que no es aplicable la aproximación esférica de Stokes. Además, el tamaño hidrodinámico de las partículas puede superar al de las moléculas si estas se rodean con las del disolvente que mantienen ligadas.

En el caso de la discusión de partículas cargadas, el tratamiento de D cambia ligeramente.

Consideremos el caso de un ión j en disolución, sometido a una fuerza originada por una diferencia de potencial eléctrico. La energía potencial ϕ que adquiere, si la carga es $z_j e$ y el potencial V, es $z_j e V$. La fuerza actuante sobre dicho ión es entonces de ϕ / dx , o bien $z_j e E$, donde E representa el campo y es igual a dV/dx . La fuerza en dinas es entonces

$$f = 10^7 z_j e E \quad (8)$$

con E, voltios/cm, y e, $1,602 \cdot 10^{-19}$ culombios. Si la carga se expresa en u.e.s., la ecuación (8) será

$$f = \frac{1}{300} z_j e E$$

La velocidad que adquiere el ión, haciendo uso de su coeficiente de fricción k_j , es:

$$v_j = \frac{10^7 z_j e E}{k_j} = u_j E \quad (9)$$

u_j representa la llamada "movilidad electroquímica", ex-

presada usualmente como $\text{cm} \cdot \text{seg}^{-1} / \text{volt} \cdot \text{cm}^{-1}$, ó $\text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{seg}^{-1}$ y su valor:

$$u_j = \frac{10^7 z_j e}{k_j} \quad (10)$$

Su relación con la conductividad equivalente λ_j del ión se establece haciendo uso del Faraday y así

$$\lambda_j = u_j F \quad (11)$$

Es posible relacionar asimismo u_j con el coeficiente de difusión D_j del ión. En efecto, si se elimina k_j entre las ecuaciones (10 y (6 se obtiene

$$D_j = 10^{-7} \frac{kT}{z_j e} u_j \quad (12)$$

y al sustituir (11

$$D_j = 10^{-7} \frac{\lambda_j kT}{-z_j e F} = \frac{\lambda_j RT}{z_j F^2} \quad (13)$$

(R: Joule $^\circ\text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

La ecuación (13) expresa el coeficiente de difusión del ión j en el supuesto de comportamiento ideal. De no ser así, debe introducirse la corrección señalada en (5

Ordinariamente la difusión se refiere al electrolito, y la condición de electroneutralidad fuerza a una velocidad de difusión común para ambos iones. El ión menos difusible debe frenar el avance del más rápido hasta crear un potencial local de equilibrio, llamado potencial de difusión. Dicho potencial, ψ , actúa retardando el avance de los iones rápidos y aumentando la velocidad de los lentos, por lo tanto los flujos se expresarán según:

$$J_+ = -D_+ \frac{dc_+}{dx} + \psi k_+ c_+ \quad (14)$$

$$J_- = -D_- \frac{dc_-}{dx} - \psi k_- c_- \quad (15)$$

k_j es el incremento de velocidad debido al campo local

y $\Psi k_i c_i$ el incremento de flujo molecular por unidad de área; c es la concentración iónica admitiendo un electrolito 1:1. La condición de equilibrio dinámico de carga requiere la equivalencia $J_+ = J_-$ y en consecuencia de (14) y (15) se obtiene

$$\Psi = \frac{(D_+ - D_-) dc/dx}{(k_+ + k_-) c}$$

Por tanto, la expresión del flujo de uno u otro tipo de iones será:

$$J_i = - \left(-D_i + \frac{D_+ + D_-}{k_+ + k_-} k_i \right) \frac{dc}{dx} \quad (16)$$

Ya que k_i es proporcional a D_i y J_i , es ahora equivalente al flujo de difusión del electrolito, se obtiene:

$$J_i = -D \frac{dc}{dx}$$

y al combinar con (14) y (13) teniendo en cuenta que k_i es proporcional a D_i

$$D = \frac{2 D_+ D_-}{D_+ + D_-} = \frac{2 RT}{z F^2} \frac{\lambda_+ \lambda_-}{\Delta} \quad (17)$$

resulta la "ecuación de difusión de Nerst" la cual permite el cálculo del coeficiente de difusión del electrolito si se conocen las conductividades iónicas equivalentes.

En el caso de no idealidad se tomarían de acuerdo con (5)

$$D = \frac{2 RT}{z F^2} \frac{\lambda_+ \lambda_-}{\Delta} \left(1 + \frac{d \ln \gamma_c}{d \ln c} \right) \quad (18)$$

Debemos resaltar que las atracciones interiónicas afectan de modo distinto a la conductividad que a la movilidad difusiva. En el primer proceso, los dos tipos de iones se desplazan en sentido opuesto y quedan sometidos al "efecto de relajación" de la atmósfera iónica y al "efecto electroforético" de fricción por arrastre de disol-

vente. En la difusión no hay efecto de relajación pero debe tomarse en consideración el electroforetico.

b) Aplicación de la ecuación de Stokes y afines

A pesar de su índole macroscópica, la relación de Stokes (7) y su asociada de Nernst-Einstein (13) se utilizan frecuentemente en relación con volúmenes iónicos, números de hidratación, etc., siendo sorprendente, como ya expresó Lattey en 1927, que puede aplicarse con éxito a iones cuyo radio, como partículas hidrodinámicas, es comparable al de las moléculas del disolvente.

A partir de estas ecuaciones se ha justificado la conocida regla de Walden o de constancia del producto $\lambda\eta$, con independencia del disolvente y de la temperatura, así como la de $(D\eta)_T$.

En polarografía, al deducir la ecuación de Ilkovic, que relaciona la corriente límite de difusión i_d con el coeficiente de difusión D del despolarizador, se planteó así mismo otro producto cuya constancia ha sido ensayada reiteradamente. Como $i_d \propto D^{3/2}$, es evidente con base a lo expuesto, la relación $(i_d \eta^{1/2})_T = \text{Cte.}$, cuya validez se ha ensayado en diversas situaciones, KOLTHOFF y LINGANE (1952), HEYROVSKY y KUTA (1966).

Sin embargo se ha reconocido desde hace tiempo que la ley de Stokes, dada en forma de producto de Walden, no describe correctamente el comportamiento hidrodinámico de los iones en algunos disolventes. FUOSS (1959) propuso una corrección adecuada cuyo estudio cuantitativo fué desarrollado por ZWANZIG (1963). Este cálculo toma en consideración la acción de frenado sobre el movimiento del ión a causa de la relajación de los dipolos del disolvente que le rodean. Se ha confirmado, FRANK (1966), que dicha corrección predice el máximo en la curva $\lambda\eta$ si bien su magnitud es más baja que el

valor observado en un factor de 3. Según KAY y EVANS (1966), no se ha encontrado una modificación razonable a las ecuaciones conocidas que explique satisfactoriamente las discrepancias observadas.

Las discusiones acerca del producto de Walden se han canalizado por alguno de estos dos puntos de vista. Si el producto $\lambda\eta$ conduce a un radio de Stokes, calculado de acuerdo con la expresión

$$r_s = |z| F^2 / 6\pi N n_0 \lambda_0 = \frac{0,820 |z|}{\lambda (\text{cm}^2 \cdot \text{ohm}^{-1} \cdot \text{equiv.}^{-1}) \eta (\text{poise})} \text{ \AA}$$

mayor o igual que el radio cristalográfico, el ión ha de considerarse como "solvatado" o "no solvatado", respectivamente. Si r_s es inferior al radio cristalográfico - desviaciones positivas de la ley de Stokes -, se apela a la inadecuación del modelo en el que se basa la citada ley y se recurre a una curva de calibración para corregir las deficiencias, lo que equivale a modificar el factor 6π original, ROBINSON y STOKES (1959). Los criterios son ciertamente discutibles en ambos casos y es imposible obtener radios iónicos hidrodinámicos, bien sea recurriendo al concepto de solvatación, o a modificaciones del modelo en el que se basa la ley de Stokes.

Otra solución también utilizada es considerar únicamente valores del producto de Walden relativos, con lo cual se reducen los errores tanto del modelo utilizado como de sus limitaciones, y las conclusiones ganan en significación. Así, si el producto de Walden para los iones alcalinos y los haluros, es más elevado en medio acuoso y muestra más variación con el tamaño cristalográfico, que el obtenido en disolventes no acuosos, el exceso aparente de movilidad en agua debe ser atribuido a la mayor solvatación de estos iones en los medios no acuosos. No obstante, al analizar el cambio de $\Delta\eta_0$ para

varias sales entre 10°C y 25°C se observa que si bien éste es más importante en agua que en metanol, en ambos casos su valor corresponde a un incremento en la solvatación al elevarse la temperatura. Este resultado es un tanto desconcertante y aunmas si se recurre a la ecuación de Zwanzig. Dicha corrección por relajación dieléctrica del disolvente, en el intervalo de 10° a 25°, corresponde aproximadamente al aumento observado en el metanol pero falla por completo para los haluros alcalinos en disolución acuosa.

Se hace así patente la necesidad de buscar una interpretación de estos fenómenos de transporte a nivel estructural y que tome en consideración la interacción ión-disolvente.

c) Estructura del agua.

No se ha encontrado hasta ahora una teoría capaz de explicar satisfactoriamente todas las propiedades y peculiaridades del agua líquida. Se han propuesto varios modelos teóricos -mixtos o continuos-, los cuales han sido recogidos en monografías que discuten este problema, PIMENTEL (1960), KAVANAU (1964), HORNE (1972). Uno de ellos, utilizado frecuentemente en discusiones sobre solvatación, es el "flickering cluster" o de apiñamiento molecular fluctuante, sugerido por FRANK y WEN (1957), también utilizado para explicar las anomalías del producto de Walden de los iones sencillos alcalinos y haluros, y de los iones voluminosos tetraalquil amonio, KAY y EVANS (1965, 1966).

El modelo de Frank y Wen parte del supuesto de que el enlace por hidrógeno entre las moléculas de agua es un efecto cooperativo. Es decir, si entre dos moléculas se establece un enlace por puente de hidrógeno, el grado de hibridación sp^3 en cada molécula experimenta una exaltación y el par de electrones remanente sobre cada átomo

de oxígeno, adquiere una mayor facilidad para participar en otra unión por hidrógeno. Dicha pareja de moléculas puede actuar por tanto, como un núcleo para la formación espontánea de una región, de la que puede decirse posee una estructura tipo hielo. Recíprocamente si la formación de un enlace por hidrógeno puede originar la formación de otros muchos, la ruptura de uno de estos enlaces puede ocasionar la desintegración completa de un agrupamiento molecular. Se obtiene así una imagen del modelo con apiñamientos de distintos tamaños y formas, que surgen y relajan, por así decir, con una gran facilidad.

Se ha calculado que la vida media de estas agrupaciones oscila entre 10^{-10} y 10^{-11} segundos, por tanto 100 veces mayor que el período de una vibración molecular.

A pesar de las objeciones que pueden formularse a este modelo, es muy interesante su utilidad en relación con los conceptos de "structure-breaking" y "structure-making" relativos a la interacción soluto-disolvente, y las propiedades de transporte iónico. La figura 4.1 es una representación bidimensional del modelo de "flickering cluster" sobre la estructura del agua.

d) Solvatación y transporte iónico.

Frank y Wen describen los efectos de los iones disueltos sobre la estructura del agua en términos de tres regiones concéntricas: A, B, y C, centradas en torno al ión, figura 4.2. La región A, en la inmediata vecindad del ión, comprende aquellas moléculas de agua retenidas o inmovilizadas junto a él por atracción directa ión-dipolo. Tales moléculas deben estar orientadas radialmente hacia el ión. La región C, la más remota o distanciada, consiste en agua normal, ligeramente polarizada por el campo iónico débil, pero retiene las

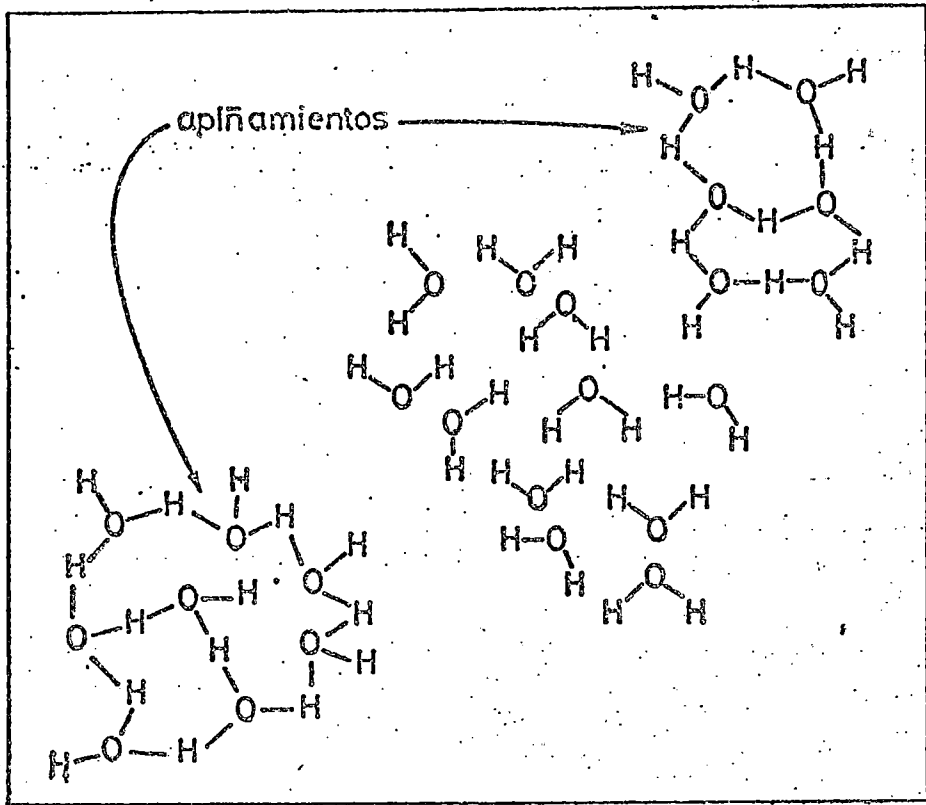


Fig. 4.1

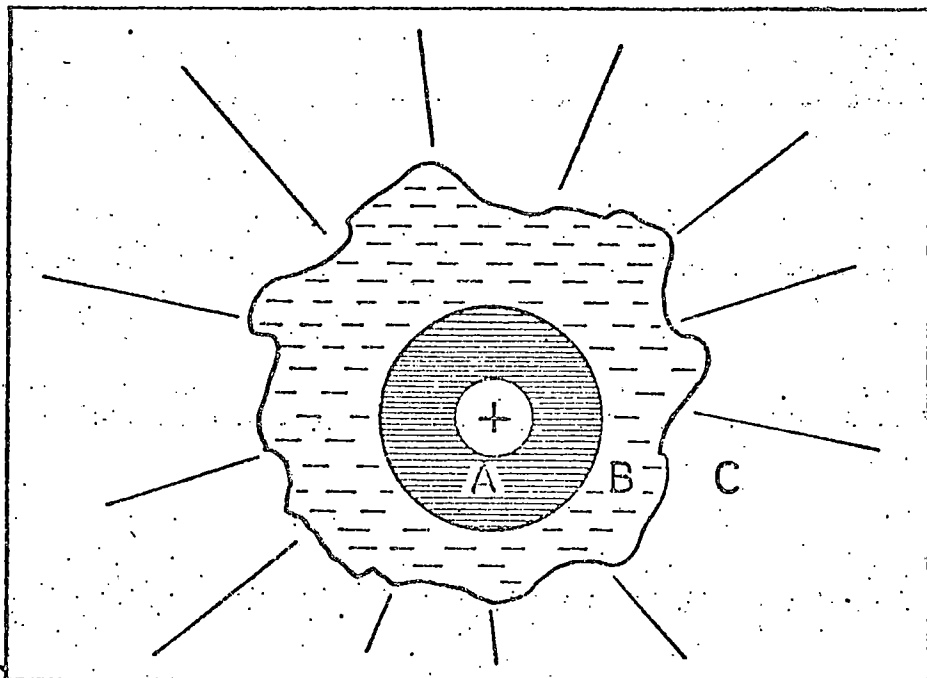


Fig. 4.2

características estructurales señaladas de tipo hielo. En la región intermedia B, existe un estado de caos relativo. Las moléculas experimentan dos fuerzas competitivas: una hacia el alineamiento radial como en A, otra hacia la estructura tetraédrica por enlace puente de hidrogeno como en C. Por ser incompatibles ambas orientaciones, la región B posee un desorden mucho mayor que A y C. De hecho, el agua en la región B tiene propiedades que corresponden a la de "todà" el agua a temperatura más elevada.

La extensión de las tres regiones depende del tamaño y de la carga de iones. Los iones pequeños o con varias cargas, tal como Li^+ , F^- , Mg^{+2} y Al^{+3} , inmovilizan las moléculas de agua en sus proximidades, dando origen a una disminución de la entropía en A, que cancela el aumento de desorden que puede producirse en B. El resultado neto es una disminución en la "temperatura estructural" del agua y una pérdida del espacio ocupado por las moléculas en ausencia de iones. El efecto global se conoce por "electrostrictive structure-making", -formación de estructura por electrostricción-.

Los iones monovalentes de mayor radio, tal como K^+ , Cs^+ y I^- , poseen una densidad de carga superficial pequeña y la región A que les rodea consiste de una sola capa, posiblemente incompleta, de moléculas inmobilizadas. Más allá de ésta capa, el campo residual iónico aunque insuficiente para retener moléculas, es lo bastante intenso para destruir la estructura tetraédrica del agua. La región B es lo suficientemente extensa para que el efecto neto consista en un incremento de entropía respecto a la que posee el seno del agua, es decir, la "temperatura estructural" aumenta. Este efecto se conoce por "structure breaking", -destrucción de estructura"-.

Una tercera clase de iones la constituyen los del

tipo tetraalquil amonio: iones voluminosos con radicales hidrocarbonados y una densidad de carga muy baja. Su efecto electrostatico sobre las moléculas de agua es por tanto despreciable. Estos iones se consideran como "structure makers" pero no por las razones comentadas en el caso de los iones tipo Li^+ . Por ser iones practicamente no polares, son incapaces de ejercer fuerzas que puedan iniciar la destrucción de los apiñamientos tipo hielo. Una región estructurada adyacente a tales iones, queda protegida en ese entorno y puede existir durante un tiempo más largo. El resultado es una disminución de entropía y el efecto puede denominarse "hydrophobic structure-making", -formación de estructura hidrofóbica-, para distinguirlo del de estabilización electrostática. La estructura es similar, posiblemente, a los hidratos de tipo clatrato poliédrico de estos iones + BEURKENS (1964)-, y puede ser considerada como un tipo de hidratación ya que incrementa el tamaño de la entidad dinámica. Los iones que experimentan este efecto deben tener movilidades más bajas en disolución acuosa que en las no acuosas, dado el caracter específico del agua para formar estructura tridimensional apreciable.

De acuerdo con este modelo puede explicarse facilmente el exceso de conductividad, desviación positiva del producto de Walden, observado en los iones alcalinos y haluros en disolución acuosa. Estos iones con la excepción del Li^+ y F^- , quizás tambien del Na^+ , son destructores de los apiñamientos tipo hielo del agua y crean en sus proximidades un medio de menor viscosidad al que debe atribuirse el incremento de movilidad iónica. La prueba más evidente quizás sea el análisis comparativo de los coeficientes de difusión límites en medio acuoso, del argón, Cl^- y K^+ , MULLER y STOKES (1957). Aunque se trata de partículas isoelectrónicas, los iones K^+ y Cl^-

son un 34% y un 39% más rápidos, respectivamente, que los átomos de Ar. Esta diferencia puede ser atribuida a la influencia "s.b." de los iones y a la posibilidad de una influencia "s.m." por parte del átomo inerte del argón, BEM-NAIM (1965). También se conoce que el producto de Walden disminuye al incrementar la temperatura en el caso de iones "s.b.", lo que está de acuerdo con el hecho de una menor estructuración, a destruir, al elevarse la temperatura. El hecho de que el producto $\lambda\eta_0$ supere el valor calculado idealmente para el Ar, aún a 100°, indica que este efecto estructural persiste a tales temperaturas.

En los iones pequeños y de gran densidad de carga, por ser menos eficaces como destructores de los apiñamientos, su conductividad queda controlada casi totalmente por la hidratación electrostática, la cual varía poco al incrementar la temperatura.

La influencia de la presión sobre el producto de Walden es otra verificación favorable de las ideas expuestas. El agua es el único líquido conocido en el que el coeficiente de presión de la viscosidad es negativo. Un efecto del aumento de presión es la destrucción parcial de la estructura tridimensional del agua, dando un medio menos estructurado. Consecuentemente, los iones pierden en parte el exceso de movilidad que muestran a la presión ordinaria. También debe tenerse en cuenta que la región A en los iones hidratados por electrostricción, disminuye de volumen al incrementar la presión y al aumentar su hidratación deben mostrar una conductividad más baja.

Con solutos no electrolíticos, la ecuación de Stokes (7) prevé que la magnitud $D\eta/T = k/6\pi r_s$ debe ser independiente del disolvente y de la temperatura. Esta

expresión análoga a un producto de Walden, muestra valores relativos más elevados en agua que en metanol para un gran número de solutos.

TABLA 4.0

$$\frac{(D\eta)_{H_2O}}{(D\eta)_{CH_3OH}} \text{ a } 25^{\circ}C$$

Formamida	1,27	Etilen glicol	1,15
Acetamida	1,18	Glicerina	1,18
Propionamida	1,08	Eritritol	1,14
Urea	1,42	Dextrosa	1,18
Metilurea	1,20	Sacarosa	1,16
1,3 dimetilurea	1,06		

Las relaciones tipo Walden de la Tabla 4.0 indican que los solutos relacionados, se difunden más rápidamente en agua que en metanol, lo que puede interpretarse ya sea aceptando una actividad "s.b." más energética frente al agua, o un grado de solvatación más elevado en metanol. Para distinguir entre ambas posibilidades es muy importante conocer el efecto de la temperatura. Sin embargo, la comparación de resultados de la serie de amidas y de la de ureas, en las que la relación disminuye al aumentar la cadena hidrocarbonada, sugiere que el carácter hidrófobo de estos restos exalta progresivamente la estructura del medio, atenuando el carácter "s.b." del primer término de la serie.

La urea manifiesta una exaltación del 42% en el producto $D\eta/T$ al pasar del metanol al agua y es buena prueba de sus propiedades "s.b." en este disolvente. Esta conclusión está de acuerdo, como se verá, con la variación observada en la viscosidad de estas disoluciones al cambiar la temperatura.

Parece pues, que el análisis de las propiedades iónicas de transporte basadas sobre el modelo estructural del agua, y las propiedades "s.b." y "s.m." de los iones, es más razonable que el obtenido solamente a partir de cambios en la solvatación y de correcciones arbitrarias en la ley de Stokes. Hasta ahora no se conoce un sistema cuyas propiedades de transporte resulten incompatibles con dicho modelo. Además, se han obtenido conclusiones análogas a partir de muy variadas técnicas de medida: resonancia magnética nuclear -HERTZ y ZIEDLER (1964)-, dispersión dieléctrica - HAGGIS y col. (1952)-, calores de dilución -WU y FRIEDMAN (1966)-, viscosidad -KAY y col. (1966)- y solubilidad -DENOYERS y col. (1965)-.

Debe destacarse en esta revisión, que gran parte del éxito de estos análisis se deben a la naturaleza especial de los datos que suministran las medidas de conductividad; juzgamos interesante comentarlos:

- a) Pueden obtenerse rápidamente y con una precisión muy elevada.
- b) La existencia de teorías acreditadas permiten su extrapolación a dilución infinita, eliminando así la interacción ión-ión en favor de solo la interacción ión-disolvente.
- c) La conductividad del electrolito puede desdoblarse, sin pérdida de rigor, en las aportaciones de sus iones.

La hidratación de los iones es de extrema importancia para el conocimiento de las disoluciones, tanto por las propiedades de equilibrio como por las de transporte.

Es interesante el tratamiento de la solvatación propuesto por SAMOILOV (1.957). Está de acuerdo con BOCKRIS (1949) en dividir el efecto total de la hidratación en dos partes aunque le parece objetable considerar la hidratación "primaria" como un enlace firme de las moléculas de agua

por el ión, por lo que estima más correcto aplicar a estas zonas de hidratación no los términos "primaria" y "secundaria" sino "próxima" y "lejana".

En su opinión la existencia de moléculas enlazadas al ión no puede ser la base para una aproximación teórica general al fenómeno de la hidratación de los iones en disolución. Tales enlaces serían solamente una consecuencia, para un caso límite, de la teoría. La base para dicha aproximación habría de ser la influencia de los iones en el movimiento translacional de las moléculas de agua próximas a ellos. En esta perspectiva es suficiente considerar solo la hidratación "próxima", "...es la que determina principalmente el estado de un ión en disolución...". La aproximación está basada en un intercambio de las moléculas de agua más próximas al ión y la frecuencia de este intercambio sería la característica cuantitativa de la hidratación. Si este intercambio ocurre con una frecuencia muy baja la hidratación del ión es considerable. A medida que aumenta aquella la hidratación, disminuye.

Si τ representa el tiempo medio que, en una disolución diluida de electrolito, una molécula de agua permanece en la proximidad de otra determinada molécula de agua y E la energía de intercambio de estas dos moléculas, el tiempo de permanencia, τ_i , de una molécula de agua en la proximidad de un ión será diferente de τ , es decir, $\tau_i \neq \tau$. Ello es así, puesto que, energéticamente, un ión difiere de la molécula de agua. La energía de intercambio en este último caso será $E + \Delta E$. La relación τ_i/τ y ΔE serán las características cuantitativas de la hidratación de un ión en disolución. Si la relación τ_i/τ es muy grande significa que τ_i es mucho mayor que τ , lo que equivale a decir que, sobre una molécula de agua determinada, la atracción que ejerce un ión es mayor que la ejercida por otra molécula de agua. Se dirá entonces, que el ión está hidratado. Si la relación

τ_i/τ disminuye, la hidratación será menor.

La expresión matemática que relaciona τ_i/τ con ΔE es extremadamente sencilla:

$$\frac{\tau_i}{\tau} = e^{\Delta E/RT}$$

la cual reduce el problema de la descripción cuantitativa de la hidratación del ión al cálculo del valor de ΔE .

El cálculo del valor ΔE para iones individuales puede efectuarse a partir de datos experimentales de autodifusión del agua y del coeficiente de temperatura de la movilidad iónica. Teniendo en cuenta la agitación térmica de los iones y de las moléculas de agua, se obtiene la expresión:

$$\frac{1}{U_i} \frac{dU_i}{dT} + \frac{1}{T} - \frac{1}{D} \frac{dD}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} = \frac{1}{1 + \alpha e^{\Delta E/RT}}$$

donde U_i es la movilidad del ión, D el coeficiente de autodifusión del agua y α un cierto coeficiente numérico que puede ser tomado como 0,0655. En la tabla que sigue se relacionan valores de ΔE y τ_i/τ de algunos iones, encontrados por medio de esta ecuación:

ión	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	Mg ⁺²	Ca ⁺²
ΔE (Kcal/mol)	0,72	0,25	-0,25	-0,33	-0,27	-0,29	-0,32	2,61	0,45
τ_i/τ	3,48	1,46	0,65	0,57	0,63	0,61	0,58	86,3	2,16

En la fig. 4.3 se han representado valores de ΔE para cationes alcalinos frente al radio cristalino, r_c , (de acuerdo con Goldsmidt). Más importante que la disminución de ΔE al aumentar r_c es el cambio de dicho parámetro desde valores positivos a valores negativos. Si $\Delta E > 0$ resultará que $\tau_i/\tau > 1$, es decir, que una molécula de agua está más tiempo en la proximidad de un ión que en la proximidad de una molécula de agua en agua. Si $\Delta E < 0$ se deduce que

$z_i/z < 1$, por tanto la movilidad de la molécula de agua próxima al ión llega a ser mayor que en agua pura. Este fenómeno lo ha denominado Sambilov "hidratación negativa".

Tal comportamiento viene corroborado por los trabajos de WANG (1954), sobre difusión del agua en disoluciones acuosas de NaCl, KCl y KI, y por los estudios de FEDER Y TAUBE (1954) sobre composición isotópica del agua en disoluciones acuosas de electrolitos.

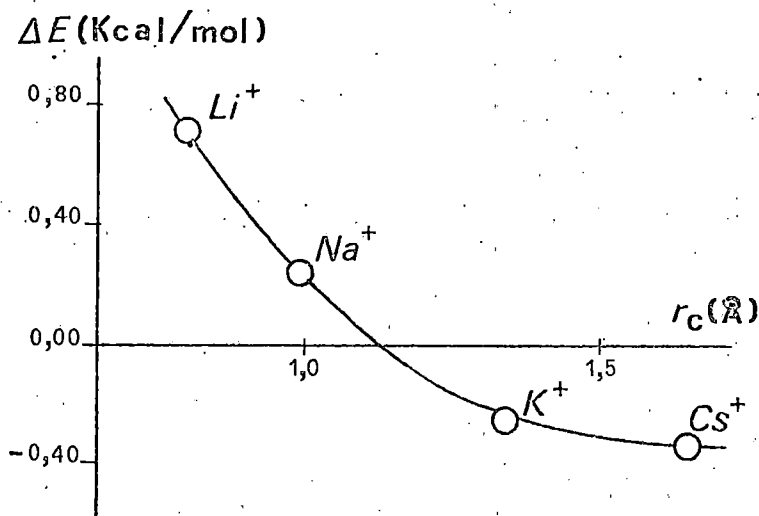


Fig. 4.3

La observación de DARMOIS (1941), de que los coeficientes de temperatura de las movilidades de iones hidratados/no hidratados son mayores/menores que el valor absoluto del coeficiente de temperatura de la viscosidad del agua, resulta sumamente fácil de explicar con esta nueva aproximación a la hidratación de los iones en disolución. Para pequeños valores de ΔE , se puede demostrar que se sigue muy bien la relación:

$$\frac{1}{U_i} \frac{dU_i}{dT} = - \frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT} \frac{\Delta E}{RT^2}$$

deduciéndose que

$$\frac{1}{U_i} \frac{dU_i}{dT} > - \frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT} \quad \text{si } \Delta E > 0$$

y

$$\frac{1}{U_i} \frac{dU_i}{dT} < - \frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT} \quad \text{si } \Delta E < 0$$

De acuerdo con ésto la "hidratación negativa" se correspondería, siguiendo la terminología de Bernal y Fowler, con un aumento de la temperatura estructural.

La cuestión fundamental que se plantea ahora es ¿cómo es posible que la energía de interacción ión-dipolo sea inferior a la energía de interacción dipolo-dipolo o a la de puentes de hidrógeno?.

Para contestar esta cuestión Samoilov recurre a las curvas de la energía de interacción entre las partículas con la distancia. La curva superior (W) de la figura 4.4 muestra la interacción dipolo-dipolo y la inferior (H) la interacción ión-dipolo. Las magnitudes H y W, energías totales de interacción, corresponden a la energía requerida para llevar las partículas inmediatas a una distancia infinita. Sin embargo, para que una molécula escape de la proximidad inmediata de un ión, es suficiente que posea la energía necesaria para trasladarse desde el ión solamente a la distancia del máximo de la barrera de potencial que separa las posiciones de equilibrio más próxima y más alejada. Esta distancia, Δr , es aproximadamente igual a la correspondiente al agua y su valor aproximado es de 0,8 Å. En la figura se observa que aunque $H \gg W$, para trasladar una molécula de agua a una determinada distancia, Δr , necesitamos menos energía si está próxima a un ión que si está próxima a otra molécula de agua, o sea $\Delta h < \Delta w$. Este sería el caso que corresponde a una "hidratación negativa".

Como Δh es una función del radio iónico, su valor aumentará cuando disminuya éste, existiendo un determinado valor del radio para el cual $\Delta h = \Delta w$. Este valor del radio iónico determina la región entre iones con hidratación positiva y negativa.

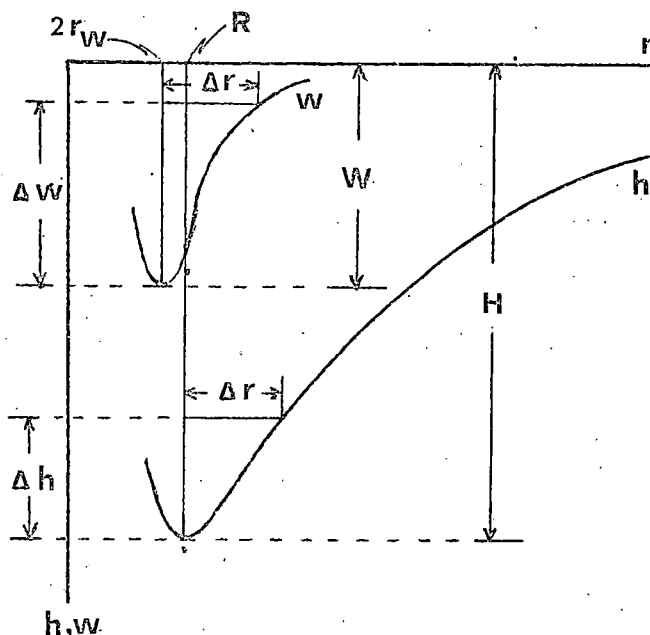


Fig. 4.4

Se hace así patente la gran importancia que tienen las magnitudes H , W , Δh y Δw por condicionar los aspectos energéticos locales y la estabilidad de las estructuras en torno a los iones y a las moléculas del agua.

La frecuencia de intercambio se determina no por la energía total de interacción sino por la variación de esta a pequeñas separaciones de las partículas. Lo que interesa, pues conocer, no es tanto la interacción entre partículas a distancias relativamente grandes como la rapidez con que disminuye al aumentar la distancia entre ellas.

e) Solvatación y viscosidad.

Las medidas de viscosidad constituyen asimismo, una fuente de información muy estimable en relación con los problemas estructurales y de transporte que venimos comentando.

EINSTEIN (1906) calculó, en el caso ideal de esferas rígidas en suspensión en un medio continuo, que el incremento relativo de la viscosidad es proporcional a la fracción del volumen total que ocupan las esferas, es decir:

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = 2,5 \phi \quad (19)$$

expresión que prevé un aumento de la viscosidad al añadir un soluto al disolvente. Es el caso, por ejemplo, de una disolución de sacarosa. Sin embargo, algunas disoluciones iónicas son menos viscosas que el agua a la misma temperatura.

A principios de siglo, GRUNEISEN (1905) midió la viscosidad de disoluciones electrolíticas diluidas y comprobó no solo que ciertas sales pueden rebajar la viscosidad del agua, sino que a concentraciones muy bajas la viscosidad de estas disoluciones es siempre superior a la del disolvente, independientemente del comportamiento que se siga a concentraciones más elevadas. JONES y DOLE (1929) sugirieron una explicación parcial del fenómeno para ajustar sus datos, referentes al BaCl_2 diluido, a una ecuación; recurrieron a las ideas de Debye y Huckel sobre atracción interiónica, de un gran interés teórico en aquella época, y sin otra justificación más rigurosa introdujeron un término en \sqrt{c} para tomar en consideración dicho efecto. La ecuación propuesta:

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = A\sqrt{c} + Bc \quad (20)$$

ha sido objeto de extensas investigaciones, en especial en lo relativo al significado o interpretación de las constantes A y B. FALKENHAGEN y col. (1931, 1932) demostraron que el término en \sqrt{c} se debe a las fuerzas interiónicas de largo alcance, y el coeficiente A puede ser calculado independientemente a partir de la teoría de Debye-Hückel. La teoría requiere que A sea siempre positivo, explicando de este modo las observaciones de GRUNEISEN (1905). No existe por ahora un tratamiento cuantitativo que permita la determinación teórica del coeficiente lineal B, cuyo significado se identifica con la interacción ión-disolvente. Ya que, en general, A/B es muy inferior a la unidad, el término en A puede desprejiciarse a concentraciones de electrolito superiores a 0,002 M, simplificándose la fórmula a:

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = B c ; \quad 0,002 \text{ M} < c < 0,1 \text{ M}$$

Con solutos no iónicos, el término \sqrt{c} debe desaparecer, como se ha comprobado. A concentración de soluto superior a 0,1 M, debe introducirse un nuevo término corrector, Dc^2 .

Aún cuando el coeficiente B no pueda expresarse teóricamente, dada la complejidad y el carácter específico de la interacción soluto-disolvente, no carece de significado -al menos semiempírico- y constituye un parámetro de gran interés y utilidad.

Los iones en una disolución diluida se encuentran suficientemente distanciados, para suponer que cada especie realiza su propia contribución al valor B característico de la sal. La separación de B en las aportaciones individuales B_+ y B_- , no puede efectuarse de una forma tan rigurosa como ocurre con la conductividad. COX y WOLFENDEN (1934) formaron tablas de coeficientes B iónicos, basados en los iones Li^+ y IO_3^- . La solución propuesta por GURNEY (1953) y posteriormente por KAMINSKI (1957), es la acepta-

da usualmente y corrobora los resultados de Cox y Wolfenden. El valor de B del KCl es muy próximo a cero, $-0,0140$ a 25°C . Hay dos posibles razones: que ambos iones tengan valores de B muy semejantes, pero de signo opuesto, cancelándose de este modo ambas aportaciones, o que su contribución -del mismo signo- es insignificante. Gurney optó por la segunda alternativa al considerar que son isoelectrónicos y poseen conductividades muy análogas. Se asignó así el valor $B=-0,077$ a cada ión y se calcularon los otros coeficientes B iónicos a partir de esta referencia. Otras tablas son las de STOKES y MILLS (1965) y la de ROBINSON y STOKES (1959).

En la fig. 4.5, puede observarse la variación del coeficiente B de algunos iones al cambiar la temperatura.

Es interesante volver de nuevo al modelo de Frank y Wen para relacionar con él los valores de los coeficientes B discutidos

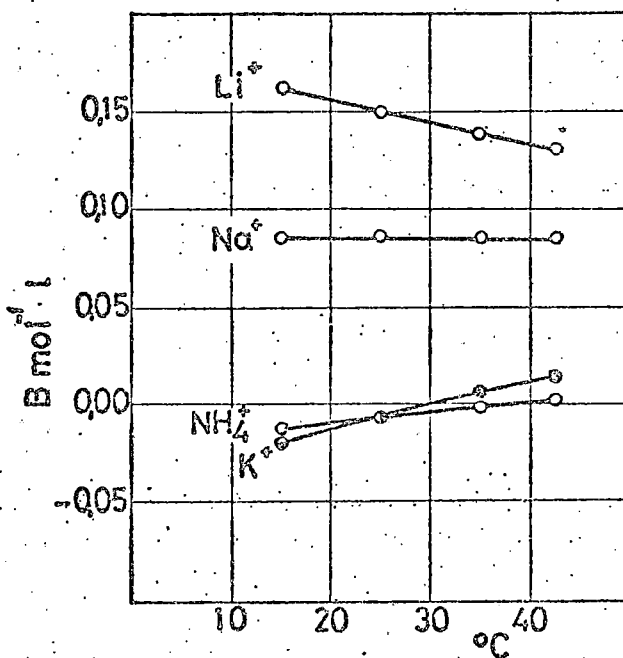


Fig. 4.5

Los coeficientes B negativos deben identificarse evidentemente con iones "s.b" es decir, destructores de estructura. Ahora bien, no debe sacarse la consecuencia de que todos los iones "s.b" deban poseer coeficientes B negativos. Si un ión es suficientemente voluminoso, debe causar inevitablemente un incremento de viscosidad aún cuando la cuantía de este elemento pueda quedar reducida por el efecto "s.b."

La disminución de la viscosidad del agua por ciertas sales, puede considerarse desde esta perspectiva, como un aspecto de un campo más amplio: el comportamiento estructural del agua. Es previsible por ejemplo, la existencia de coeficientes B negativos con otros disolventes no acuosos, siempre que éstos permitan estructuras intermoleculares por puentes de hidrógeno, lo que se ha comprobado en el caso de la glicerina por CRICKARD y SKINNER (1969).

Más que la magnitud absoluta de B, es la dependencia con la temperatura dB/dT , la que puede dar una indicación valiosa del efecto estructural. En la fig. 4.5 puede verse que este coeficiente puede ser positivo o negativo. Los iones "s.m." electrostictivos, como el Li^+ , tienen valores de B grandes, los cuales disminuyen ligeramente con la temperatura. Un efecto similar ocurre si las moléculas de agua están unidas al ión por puente de hidrógeno además de la atracción ión-dipolo, lo que robustece la fuerza total de atracción. Es decir, las moléculas de disolvente retenidas fuertemente, requieren una vibración térmica considerable para su separación, en este proceso se hace más pequeña la partícula de soluto y su contribución a la viscosidad de disolución disminuye. Los iones o partículas "s.m." hidrófobos, tienen también coeficientes dB/dT negativos, como consecuencia de la destrucción, por efecto de la temperatura, de la estructura molecular tipo hielo en las proxi-

midades del soluto no polar. La fragilidad de los apilamientos hace prever que cualquier disminución en B debe ser más apreciable a temperaturas relativamente bajas. Este es un criterio que puede ayudar a distinguir entre los dos tipos de partículas "s.m."

Un incremento en B con la temperatura solo puede corresponder a destrucción de estructura. A temperaturas elevadas disminuye el grado de estructuras y la posibilidad de destrucción baja, por tanto B incrementa hasta alcanzar un valor que solo depende del tamaño del ión. Al comparar las ecuaciones (19) y (20) se deduce, idealmente, que este valor de B debe ser $2,5/c$ (despreciando la aportación del término $A \cdot \sqrt{c}$). Las desviaciones respecto a dicho valor ideal pueden aportar nueva evidencia de efectos estructurales.

Aunque la solvatación puede ser discutida bajo diferentes aspectos de organización o destrucción estructural, la situación real es tan compleja que con frecuencia es imposible dilucidar los diferentes tipos de solvatación presentes.

Es evidente la existencia de los efectos estructurales en las disoluciones y de acuerdo con lo expuesto, las medidas de viscosidad contribuyen a su conocimiento e interpretación.

f) Efecto de la urea sobre la estructura del agua.

El ser la urea un buen agente desnaturalizante de proteínas y el interés bioquímico de estos procesos, ha estimulado en los últimos años el estudio de las mezclas agua-urea, tratando de esclarecer a nivel estructural la naturaleza de la interacción molecular mediante el análisis de diversas propiedades del sistema.

El estudio termodinámico de las disoluciones de urea,

hasta concentraciones elevadas, de SCATCHARD y colbrs. (1938), así como el de BOWER y ROBINSON (1963), confirman que el sistema no se aparta notablemente del comportamiento ideal, lo que puede considerarse en principio como indicación de que la urea ejerce poco efecto sobre la estructura del agua. La desviación de la idealidad se ha atribuido por SCHELLMAN (1955) a la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares del tipo existente entre los grupos CO y NH en los polipéptidos y sugiere, con datos termodinámicos relativos a la entalpía de dimerización de la urea, la formación de dos tipos de dímeros, uno lineal con un enlace de hidrógeno capaz de sucesivas polimerizaciones, y otro cíclico con dos enlaces de hidrógeno de menor actividad. KRESHECK y SCHERAGA (1965), discuten la imposibilidad de obtener un valor preciso de la proporción de ambos dímeros con datos calorimétricos y opinan que la no idealidad puede interpretarse por otros mecanismos distintos al de la formación de dímeros. Los estudios sobre difusión con el sistema urea marcada (C^{14})-urea-agua, de ALBRIGHT y MILLS (1965), son consistentes, en la opinión de STOKES (1965), con la presencia de dímeros y una constante de asociación $K = 1,8$ hasta concentraciones 4-5m, siendo la especie dominante el dímero cíclico.

Una observación más completa de la termodinámica de las mezclas agua-urea revela, que el comportamiento casi ideal no queda establecido inequívocamente solo por las pequeñas desviaciones del coeficiente osmótico y de actividad del agua. La disolución de urea en agua es tan endotérmica que la mezcla puede llegar a congelarse si la concentración es elevada, lo que supone un calor de mezcla $\Delta H > 0$ y gran desviación de la idealidad. La espontaneidad del proceso de mezcla ($\Delta G < 0$) demuestra que en su origen es de naturaleza entrópica ($\Delta S_{\text{exceso}} > 0$) y se hace patente la participación de cambios estructurales.

Desde el punto de vista estructural, las disoluciones pueden ser referidas a dos tipos extremos: a) sustitucional, cuando las partículas del soluto ocupan una posición o sitio "reticular" ocupado normalmente por una molécula del disolvente, caso en el que las moléculas de ambos componentes poseen tamaños y campos de fuerza comparables; y b) intersticial, cuando la partícula del soluto ocupa una cavidad en la estructura del disolvente y no compete con las moléculas de éste por las posiciones "reticulares", caso de solutos no polares y disolventes fuertemente polares. Tanto los cálculos termodinámicos como los estudios más recientes, basados en medidas de relajación magnética nuclear, con disoluciones acuosas y no acuosas de numerosas sustancias que contienen grupos alquilo, HERZ y ZEIDLER (1964), confirman dichos comportamientos e indican claramente el cambio en el tipo de disolución al disminuir la polaridad del disolvente, que pasa de intersticial en agua a sustitucional en la acetona. La estabilidad de las disoluciones intersticiales debe depender de los tamaños relativos de soluto y hueco. Una partícula pequeña en una cavidad muy superior no puede estabilizar la estructura y el sistema es inestable; sin embargo, una partícula de soluto grande puede encontrar apiñamiento en los cuales acomoda su resto no polar.

En la opinión de ABU-HAMDIYYAH (1965), la gran solubilidad de la urea se debe a su capacidad de formar enlace de hidrógeno y a poseer un momento dipolar importante ($\mu = 4,56$ D), lo que le permite participar activamente en la formación de apiñamientos "mixtos" al entrar en disolución. La mayor entalpía de la mezcla hace que estos apiñamientos sean menos estables térmicamente que los del agua pura, y atribuye el incremento de entropía al aumento del número de huecos, o intersticios disponibles para moléculas de soluto, al formarse la mezcla. Suponiendo que

los hidrocarburos se disuelven intersticiamente en agua, la estructura propuesta para el sistema agua-urea le permite justificar el aumento de solubilidad de los hidrocarburos en estos medios, por la mayor facilidad de formación de apiñamientos y por tanto de huecos. La mayoría de los argumentos de este autor han sido rebatidos por HOLTZER y EMERSON (1969), los cuales invocan como más adecuados el modelo de FRANK y EVANS (1945) con formación de regiones de mayor cristalinidad "icebergs", -no necesariamente con estructura de hielo-, en torno a las moléculas no polares.

WETLAUFER y cols. (1964) han sugerido que el aumento de solubilidad de los hidrocarburos, al pasar del agua a agua-urea 7M, puede ser debido a la alteración de la estructura del agua a causa de la urea que favorece la solvatación del hidrocarburo por moléculas de agua, o a una solvatación competitiva del hidrocarburo por ambas moléculas de agua y urea. NOZAKI (1963) y KRESHECK (1964) apoyan la existencia de estructuras ordenadas en torno al soluto, en las que participan las moléculas de agua y de urea.

La opinión de que la urea se comporta como desorganizadora de estructura ha sido razonada por RUPLEY (1964), con argumentos basados en el bajo valor del coeficiente B de la viscosidad relativa de las mezclas agua-urea ($B = 0,038$), en la energía de activación no muy elevada de la viscosidad ($4,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ aprox.), y en los valores positivos de la entropía de dilución de las disoluciones de urea. La forma en que la urea afecta a la estructura del agua puede ser análoga al efecto de los iones, tal como propone GURNEY (1953) y FRANK y WEN (1957). Análogamente a un ión, la urea puede orientar a su alrededor moléculas de agua, impidiendo así que estas participen en el enlazado por puente de hidrógeno de los apiña-

mientos y dando origen a una región de desorden en torno a la molécula de soluto solvatada.

La pérdida de estructura del disolvente permite también interpretar las propiedades antes comentadas de las disoluciones de urea. Concretamente, la solubilización de los hidrocarburos y la desnaturalización de las proteínas puede reflejar la alteración estructural, ya que la solubilidad de los grupos hidrocarbonados, no polares, en agua, resulta en gran parte del ordenamiento del disolvente.

El modelo de FRANK y FRANKS (1968) para explicar por tratamiento mecanoestadístico el incremento del poder disolvente del agua frente a los hidrocarburos en presencia de urea, apoya esencialmente este carácter "s.b." de la urea. El modelo distingue en el agua la mezcla de dos especies, una agregada con estructura y otra densa con moléculas independientes, y acepta que las moléculas H_2O y $CO(NH_2)_2$, poseen en común el ser polares y la posibilidad de formar enlaces de hidrógeno tanto como aceptoras y como donadoras de protón, sin embargo difieren en su configuración geométrica. El agua es esencialmente tetraédrica en su estructuración mientras que la urea es esencialmente triangular. Esto impide a la urea entrar en la fase agregada del agua, dado que ésta se asemeja al hielo y los huecos clatratos están contruidos con cuatro o más unidades coordinadas, por tanto la urea solo puede entrar en disolución sustitucional con la fase densa del agua. Frente al punto de vista de Rupley de que la urea rompe realmente la estructura enlazada del agua por hidratación preferencial, el de Frank y Franks es mucho más sutil: al ser rechazada la urea de la fase estructurada, pasa a formar una mezcla casi sustitucional con la fase densa, disminuyendo por tanto el potencial químico del agua en dicha fase. Así, para mantener de nuevo el equilibrio entre el agua agregada y densa, debe disminuir la fracción molar de aque

lla, lo que equivale a una pérdida neta de estructura. Como se ve, esto contrasta con el proceso directo "s.b." tal como se adscribe a los iones, los cuales crean campos de fuerzas y producen regiones desordenadas, quedando reducido el fenómeno a un simple equilibrio termodinámico. Es decir, la destrucción estructural es un resultado más bien que un mecanismo.

Trabajos posteriores reafirman el comportamiento "s.b." de la urea en sus mezclas acuosas, o al menos interpretan con éxito los resultados de diversas magnitudes y propiedades de ellas, con este supuesto.

De acuerdo con VIDULICH (1969) el efecto de la temperatura sobre la viscosidad relativa permite obtener una mejor información sobre los efectos estructurales, dada la relativa debilidad de los enlaces de hidrógeno. Sus medidas con mezclas agua-urea, agua-etanol y en presencia de sales, muestran que la viscosidad relativa posee coeficiente de temperatura negativo en las mezclas agua-etanol, pero es de signo positivo en las mezclas agua-urea, de acuerdo con el comportamiento opuesto "s.m." y "s.b." de ambos sistemas. También los estudios últimos sobre viscosidad de HERSKOVITS (1973) confirman el carácter "s.b." de la urea.

HARGRAVES y KRESHECK (1969) han determinado, por medidas de densidad, el volumen molar parcial de varios alcoholes, aminoácidos, ácidos carboxílicos y sales, en disolución de urea 6M. El cambio de esta magnitud respecto al valor que muestra en agua está de acuerdo con el comportamiento que venimos citando.

También la aplicación de la espectroscopía en infrarrojo, BARONE y cols. (1970), demuestra que las disoluciones de urea poseen una "temperatura estructural" más elevada que la del agua en las mismas condiciones.

BEAUREGARD y BARRET (1968) han efectuado medidas de velocidad de propagación y del coeficiente de absorción de ultrasonidos en mezclas hasta 15M, en el intervalo de temperatura de -5° a 25°C y de presión desde 1 a 136 atm. La pendiente de la curva velocidad-presión frente a T, corresponde a la del agua a temperatura más elevada. La componente estructural del coeficiente de absorción disminuye con el contenido de urea y tiende a un valor constante a partir de una concentración de urea, tanto más alta cuanto menor es la temperatura. En la discusión tratan de establecer una correlación entre dicho contenido de urea y el número de moléculas en los apiñamientos del agua pura, NEMETHY y SHERAGA (1962), y comentan la probabilidad de un tercer componente estructural de tipo cíclico $\text{urea} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que sería consistente con el número de hidratación 2,5 obtenido por absorción en el infrarrojo por BONNER y WOOLSEY (1968) y también con la relación de saturación del sistema agua-urea-NaCl, estudiado por Bower y Robinson que corresponde a 9:4:1 (moléculas de agua: moléculas de urea: iones sodio o cloruro).

Trabajos más recientes sobre velocidad de hidrólisis de la urea mediante resonancia magnética nuclear, VOLD y cols. (1970); y sobre las magnitudes termodinámicas de activación de la fluidez de las mezclas en el rango de 0 a 7M, MAC DONALD y cols. (1973), parecen confirmar que la urea posee efectos dependientes de la concentración, mostrando cierta peculiaridad en torno a 2M.

Es evidente según lo expuesto, que el análisis de cualquier tipo de propiedad o comportamiento de este sistema a una sola concentración, es insuficiente para obtener conclusiones relacionadas con el efecto de la urea.

4.1.2. Influencia del contenido de urea y del electrolito de fondo.

La constancia de los cocientes $\bar{i}_d/C_{Zn(II)}$ y $\bar{i}_d/h_{ef}^{2/3}$, con desviaciones que no superan al 1% en general, confirma que la reducción del Zn(II) en los electrolitos de fondo estudiados está controlada por la difusión de estos iones hacia el electrodo con independencia del contenido de urea en el medio.

Los valores de \bar{i}_d son en general muy análogos en cada mezcla para todos los electrolitos de fondo; en el caso del $NaNO_3$, $NaCl$, $NaBr$ y NaI se dan incluso coincidencias. Puede apreciarse una ligera tendencia al aumento en los otros electrolitos de fondo, $NaF < NaClO_4$, en las mezclas con 30% o más de urea.

La magnitud de estas constantes no difiere por término medio, más de un 3% de las correspondientes al Cd(II) excepto en el caso de los electrolitos $NaBr$ y NaI en los que esta ión muestra valores algo más elevados lo que refleja la formación de especies coordinadas Cd(II)-haluro, lo cual está de acuerdo con la poca tendencia del Zn(II) a formar este tipo de complejos.

La validez de los coeficientes de difusión calculados por vía polarográfica se ha discutido por muchos autores, STACKELBERG (1953), PAPOFF (1956), TURNHAM (1965), OLSZTAJN (1970). En general se carece de información sobre estos parámetros por otras técnicas experimentales en las condiciones que prevalecen en polarografía, es decir, en medios de fuerza iónica moderada o alta. Algunos estudios con iones radioactivos han suministrado datos de suficiente validez. Por otra parte, se puede objetar que las ecuaciones teóricas sobre \bar{i}_d no llegan a considerar todas las variables del proceso, con lo que el cálculo de D en base a los valores experimentales de \bar{i}_d y una ecuación adecuada, queda supeditado a las aproximaciones de

TABLA 4.1

Constante de la corriente de difusión del Zn(II) a 25°C.

% urea	NaClO ₄ 0,1M	NaNO ₃ 0,1M	NaF 0,1M	NaCl 0,1M	NaBr 0,1M	NaI 0,1M
0	3,41	3,36	3,34	3,41	3,42	3,39
10	3,20	3,21	3,16	3,22	3,22	3,23
20	3,04	3,03	3,00	3,01	3,02	3,00
30	2,91	2,81	2,90	2,81	2,78	2,80
40	2,66	2,55	2,64	2,56	2,53	2,53
50	2,34	2,26	2,32	2,25	2,23	2,26

éstas. También la medida de i_d en el polarograma obtenida como valor medio de las oscilaciones de la corriente-más o menos amortiguadas por el damping-, puede discrepar de la que se obtendría por integración de las curvas $i-t$.

Nuestros datos se han calculado a partir de una ecuación corregida respecto a la de Ilkovic, tomando valores medios de i_d y con el valor $A = 20,5$ de Matsuda, o sea:

$$I_d = 607 n D^{\frac{1}{2}} (1 + A m^{-1/3} \tau^{1/6} D^{\frac{1}{2}})$$

Para destacar la influencia del codisolvente en la magnitud del coeficiente de difusión, hemos creído interesante la representación conjunta de los valores de D , obtenidos por nosotros y los correspondientes al sistema agua-etanol estudiado en este Departamento por GONZALEZ (1971) y en agua-dioxano por ESTESO (1974). La comparación no es totalmente rigurosa, ya que en algunos electrolitos de fondo se opera con diferente catión.

En las figs. 4.6 a 4.10 puede observarse la variación de D frente a $X_{\text{codisolv.}}$. La disminución de D con el contenido de codisolvente, es más lineal y regular en presencia de urea, aunque el cambio es muy superior en presencia de etanol y dioxano, si bien con estos codisolventes se manifiesta una estabilización de $D_{\text{Zn(II)}}$ a partir de $X_{\text{codisolv.}} > 0,2$, lo que da origen a una inversión de comportamiento y a la aparición de mínimos relativos (Cl^- y Br^- en EtOH).

La causa principal de este comportamiento, es la distinta viscosidad de cada tipo de mezclas y su variación con $X_{\text{codisolv.}}$. El aumento de η es rápido en el caso del EtOH y del dioxano, con un máximo de 23,8 y 20,3 milipoises respectivamente en torno a $X_{\text{codisolv.}}: 0,25$, en tanto que en el caso de la urea el aumento es más regular y monotono, mostrando a dicha fracción molar un valor de η aproximadamente de 17 milipoises.

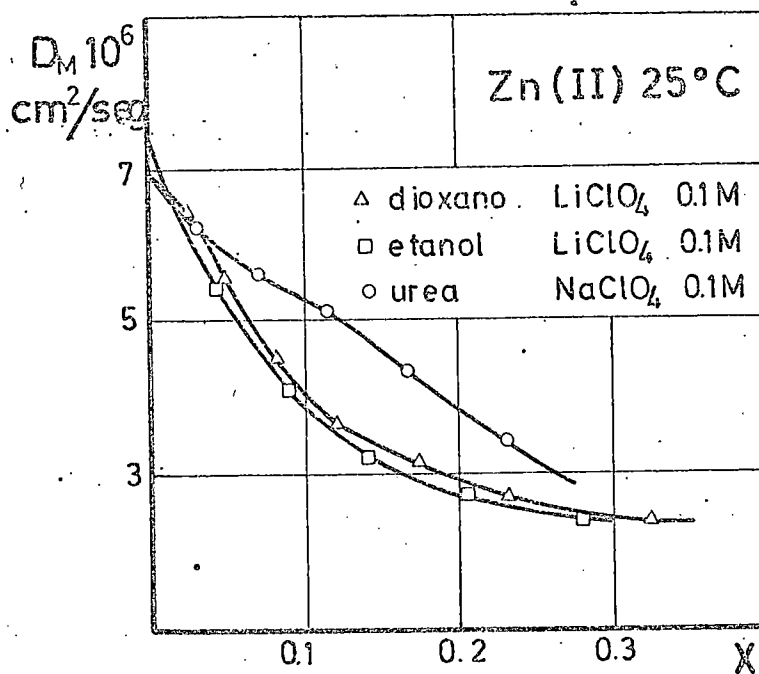


Fig. 4.6

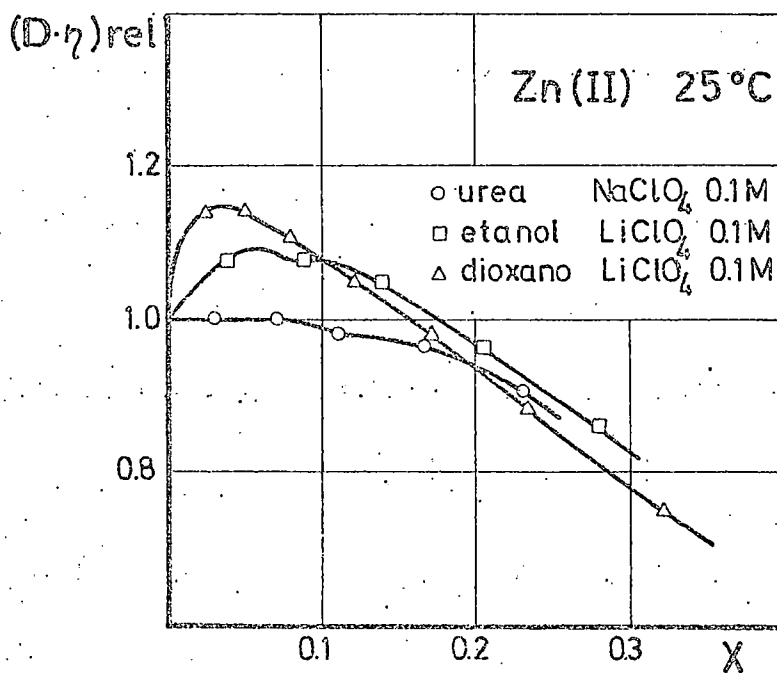


Fig. 4.6'

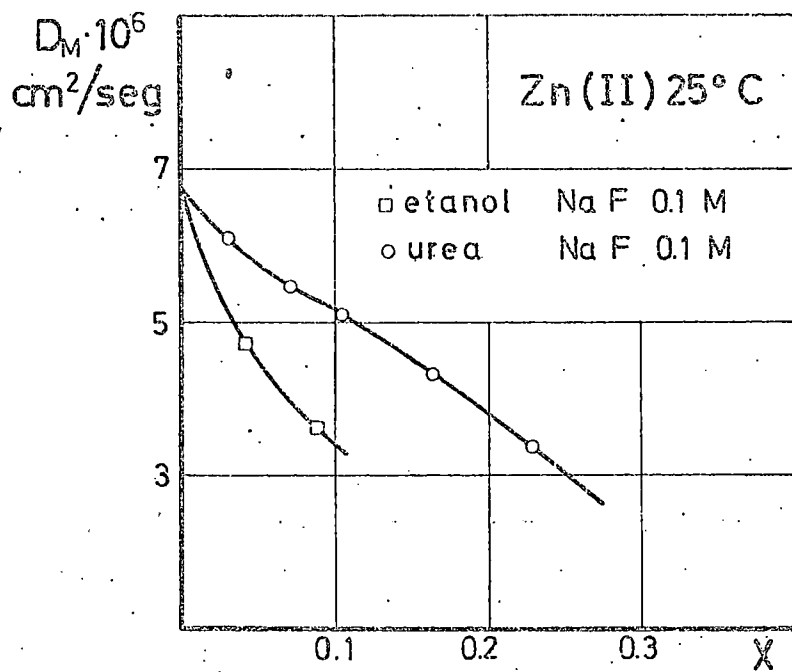


Fig. 4.7

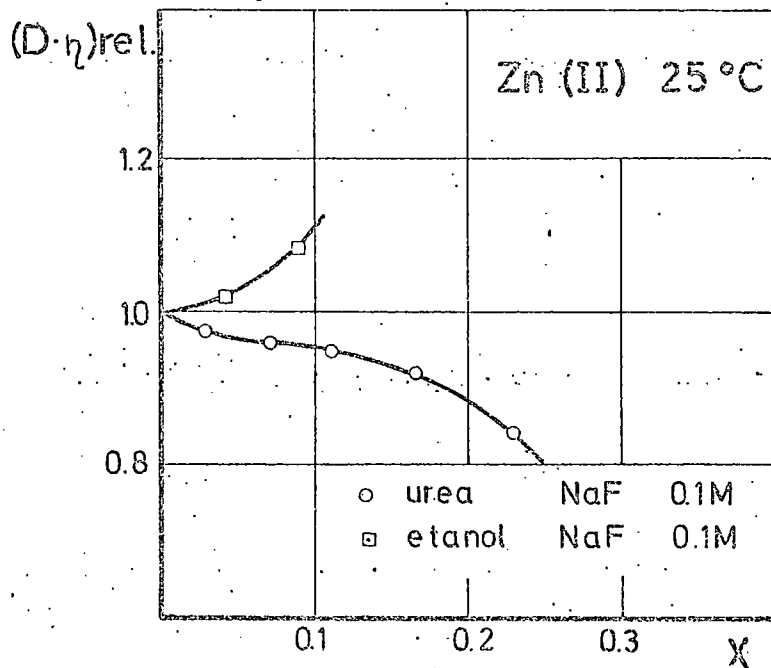


Fig. 4.7'

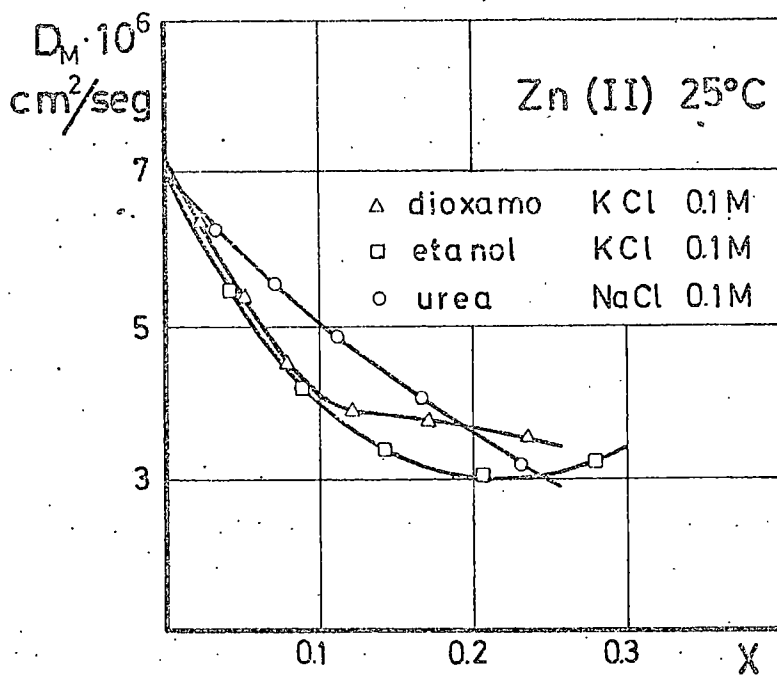


Fig. 4.8

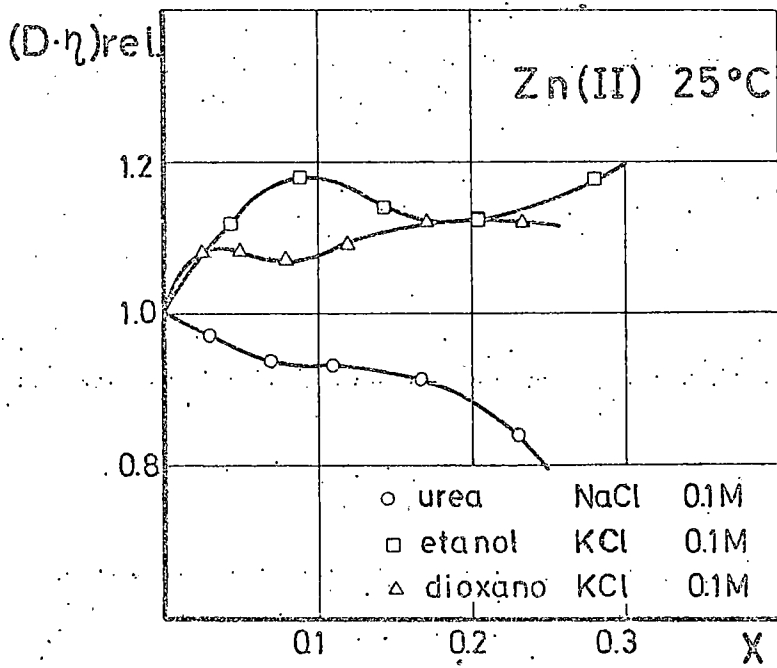


Fig. 4.8'

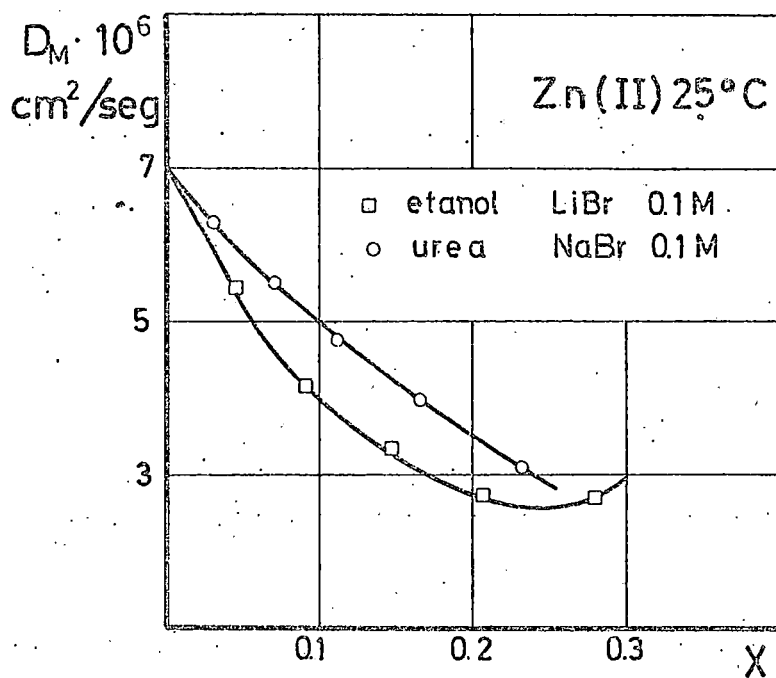


Fig. 4.9

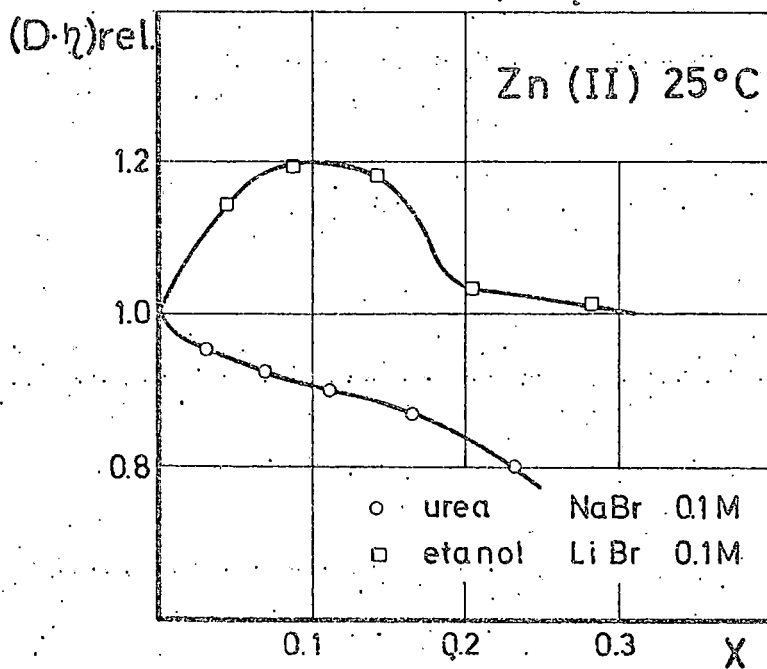


Fig. 4.9°

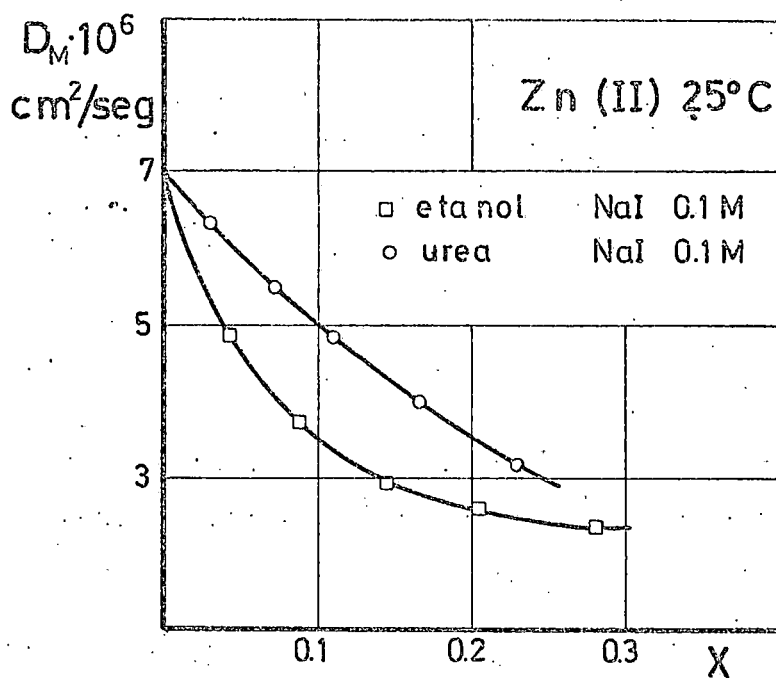


Fig. 4.10

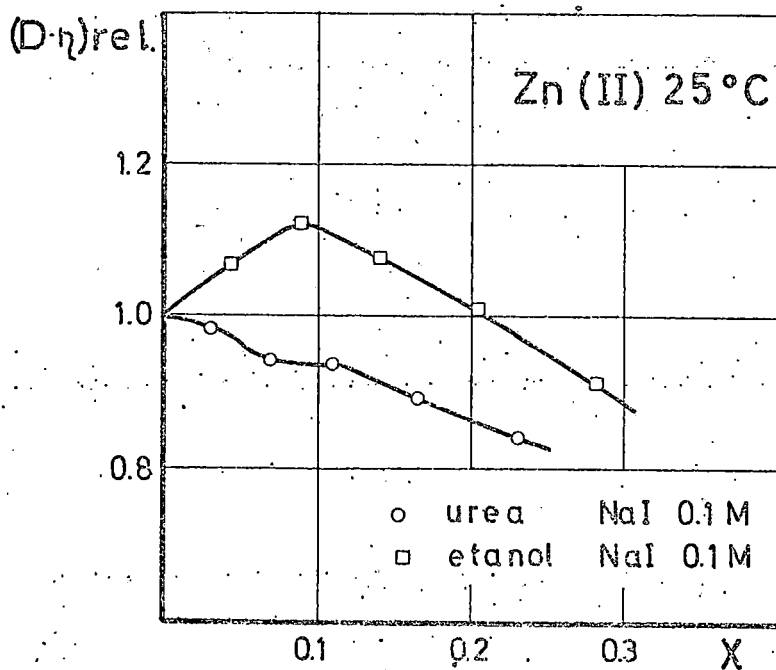


Fig. 4.10'

Otra causa, también a considerar en este análisis, es el efecto específico del electrolito de fondo, más señalado en las mezclas con etanol y dioxano. Como se sabe, la constante dieléctrica condiciona notablemente la estabilización de especies coordinadas y en las mezclas citadas $d\epsilon/dX_{\text{codisolv.}}$ es negativa y por tanto, al aumentar el contenido de etanol o dioxano se favorece la formación de iones complejos, en tanto que las mezclas agua-urea poseen un valor positivo de $d\epsilon/dX_{\text{urea}}$ siendo poco probable la formación de tales especies, en especial a contenidos altos de urea. Como consecuencia deben esperarse ligeras diferencias estructurales del Zn(II) de unas mezclas a otras y cambios no comparables de D en igualdad de $X_{\text{codisolvente}}$.

En la figura 4.11 presentamos agrupadas las gráficas que dan la variación de D vs. X_{urea} en los distintos electrolitos de fondo a las temperaturas extremas ensayadas, 5 y 35°C. A esta última temperatura puede apreciarse, a partir de la mezcla del 20%, una separación de las curvas correspondientes al NaClO_4 y al NaF lo que indica valores algo superiores de $D_{\text{Zn(II)}}$ en estas condiciones respecto a las que se obtienen con los restantes electrolitos. La separación no es tan evidente al operar a 5°C y, de existir, su magnitud es del orden de los errores que afectan la estimación de $D_{\text{Zn(II)}}$.

La mayor movilidad del Zn(II) a 35°C en presencia de ClO_4^- y de F^- se puede relacionar con la mayor tendencia del F^- a coordinar con el Zn(II) respecto a la que poseen los otros haluros. Un comportamiento semejante se ha observado en el sistema Pb(II)-NO_2^- , SEGURA (1974), y se ha atribuido a la menor solvatación de la especie MX^+ , por pérdida de carga, en comparación con la que posee el $\text{M}^{2+}_{\text{aq.}}$. Por otra parte debe tenerse en cuenta que la magnitud de D se relaciona no solo con el tamaño de la especie móvil sino también con la viscosidad del medio, aspecto este a considerar en el comportamiento del NaClO_4 .

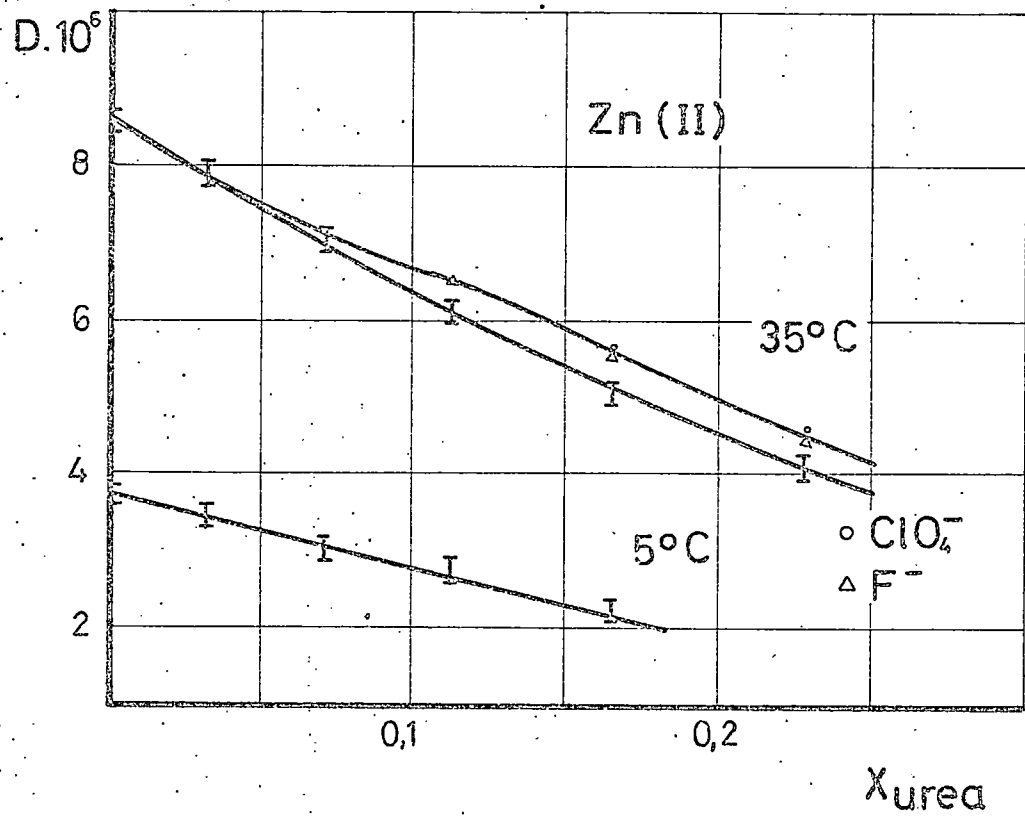


fig. 4.11

El análisis del producto $D\eta$ es más significativo, ya que de aplicarse la ecuación (7 de Stokes, manteniéndose $r_{\text{Zn(II)}}$ invariable con $X_{\text{codisolv.}}$, permite comparar una magnitud en la que la influencia de la viscosidad figura como dato corrector de D y cuyo valor debe mantenerse constante de ser η la única variable que controle el proceso difusivo.

El cálculo de $D\eta$ adolece de las imprecisiones cometidas en la estimación de D y en el valor del coeficiente de viscosidad, por ello, para mejorar los resultados de los análisis es conveniente expresar los productos $D\eta$ referidos al valor que corresponde al medio acuoso, es decir

$$(D\eta)_{\text{rel.}} = \frac{D\eta}{(D\eta)_{\text{agua}}}$$

En estas condiciones, dicho parámetro es semejante al factor de compresibilidad introducido en el estudio de las desviaciones de los gases respecto al comportamiento ideal, y de hecho permite detectar y establecer, al menos cualitativamente, la magnitud de otros factores condicionantes del proceso difusivo.

El cálculo de $D\eta$ se ha efectuado con las datos obtenidos en el presente trabajo para $D_{\text{Zn(II)}}$ y con los valores de η determinados en este Departamento. Dichos coeficientes de viscosidad figuran en la Tabla 4.2. Forman parte de un estudio en desarrollo sobre el cambio de esta magnitud en disolventes mixtos, modificando electrolitos y temperatura, que realiza la Lcda. SILGO.

En la Tabla 4.3 se relacionan los parámetros $(D\eta)_{\text{rel.}}$ a 25°C en las distintas mezclas y electrolitos estudiados y en la Fig. 4.12 puede observarse su variación frente a la fracción molar de urea. En todos los casos, $(D\eta)_{\text{rel.}}$ es siempre inferior a la unidad y disminuye progresivamente al aumentar el contenido de urea. Con pequeñas salvedades, los elec-

TABLA 4.2

Viscosidad de las mezclas agua-urea y de las disoluciones de fondo, $\eta \cdot 10^3$ (poises), a 25°C

% urea	Mezcla	NaClO ₄ 0,1M	NaNO ₃ 0,1M	NaF 0,1M	NaCl 0,1M	NaBr 0,1M	NaI 0,1M
0	8,90 ₃	8,99 ₀	8,96 ₂	9,10 ₆	8,98 ₁	8,97 ₅	8,93 ₃
10	9,56 ₆	9,62 ₇	9,66 ₉	9,85 ₃	9,67 ₈	9,64 ₉	9,60 ₅
20	10,50 ₆	10,54 ₁	10,63 ₅	10,81 ₁	10,63 ₃	10,63 ₄	10,58 ₅
30	11,83 ₇	11,90 ₁	12,13 ₃	12,31 ₈	12,06 ₁	12,01 ₈	12,07 ₄
40	13,61 ₀	13,98 ₇	14,00 ₀	14,26 ₁	14,13 ₄	13,87 ₅	13,85 ₀
50	15,45 ₆	16,64 ₀	16,29 ₂	16,75 ₅	16,66 ₆	16,28 ₃	16,20 ₃

TABLA 4.3

Variación de $(D_M \cdot \eta)_{rel.}$ del Zn(II) en mezclas agua-urea a 25°C.

% urea	NaClO ₄ 0,1M	NaNO ₃ 0,1M	NaF 0,1M	NaCl 0,1M	NaBr 0,1M	NaI 0,1M
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
10	1,01	0,99	0,97	0,97	0,96	0,98
20	0,99	0,97	0,96	0,94	0,97	0,94
30	0,98	0,96	0,94	0,93	0,90	0,94
40	0,97	0,93	0,91	0,91	0,87	0,89
50	0,90	0,85	0,83	0,84	0,80	0,84

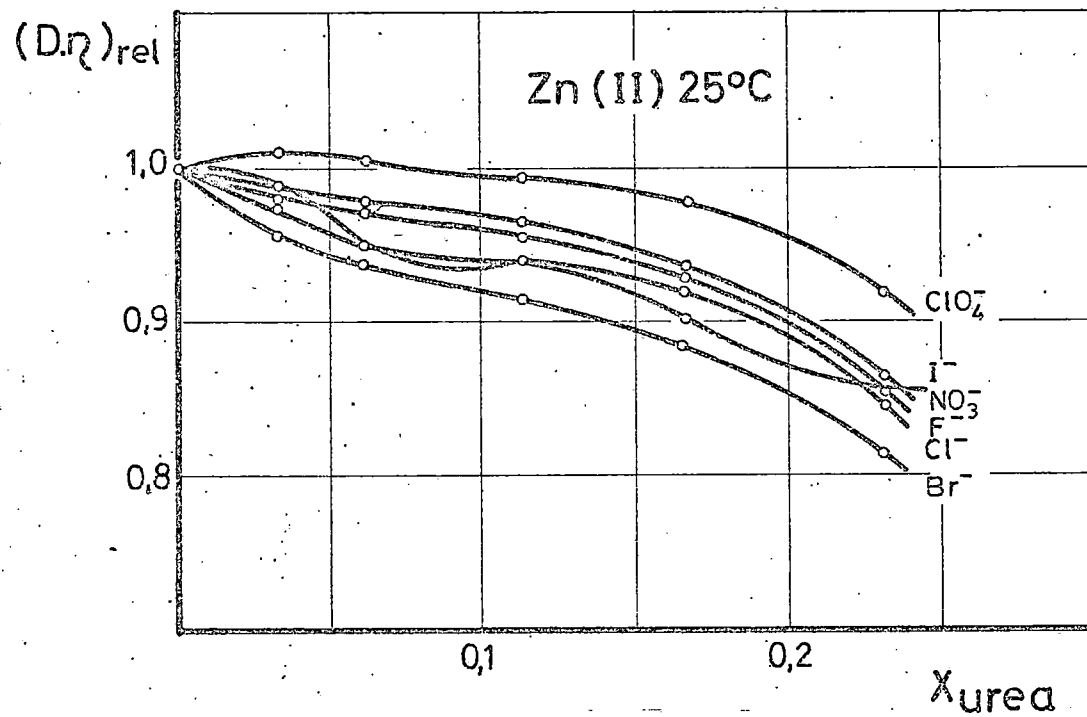


fig. 4.12

trolitos de fondo NaNO_3 , Na^+ , NaCl y NaBr , manifiestan un descenso monotono y creciente en el orden citado que alcanza un valor del orden del 20% en el contenido más alto de urea ensayado, con NaBr . En NaClO_4 la variación es menos importante, solo del 3% en la mezcla con 40% y del 8% en la más concentrada (50%).

Aún contando con el error que ha de afectar a estos datos, estimamos poseen un significado de bastante interés. El sistema agua-urea condiciona la variación de $D_{\text{Zn(II)}}$, con independencia del electrolito de fondo, hacia desviaciones negativas de la ley de Stokes sin llegar a alcanzar, en general, un orden de magnitud importante. No obstante, junto con la influencia común del medio, es evidente la ejercida con carácter específico por el anión del electrolito de fondo.

De acuerdo con la exposición previa que desarrollamos en esta discusión, la interpretación de tal comportamiento puede relacionarse, bien sea a) con el aumento progresivo del radio del Zn(II) , b) con el aumento local de la viscosidad, y también c) con el efecto de relajación dieléctrica, ya que tales desviaciones negativas corresponden a valores de $D_{\text{Zn(II)}}$ inferiores a los previsibles de acuerdo con la viscosidad macroscópica del medio.

El efecto "s.b." de la urea en el medio, disminuye la fracción de agua enlazada en los apilamientos, en favor de la fracción densa menos estructurada. Los electrolitos de fondo utilizados poseen el ión común Na^+ y será el comportamiento del anión, en la interacción ión-disolvente, el que establezca su carácter relativo "s.m" o "s.b."

En el cuadro que sigue, relacionamos valores del coeficiente B, de la expresión de la viscosidad relativa

$$\eta_{\text{rel.}}^{-1} = A \cdot \sqrt{c} + B \cdot c$$

cuya dependencia cuantitativa con la interacción ión (o soluto)-disolvente parece bien establecida. Estos valores se

han tomado o calculado de datos de la bibliografía, (KAMINSKY (1957), BRESLAU y MILLER (1970) y STOKES y MILLS (1965)) y corresponden a disoluciones acuosas.

	<u>B</u>	<u>B_{X⁻}</u>
Urea	0,038	-----
NaF	0,206	0,120
NaCl	0,079 ₃	-0,007
NaBr	0,044 ₃	-0,042
NaI	0,0178	-0,068 ₅
NaClO ₄	(0,03)(0,006)	(-0,056)(-0,08)
NaNO ₃	0,040 ₃	-0,046

$$B_{Na^+} = 0,0863$$

Se observa que todos los X⁻, a excepcion del F⁻, poseen coeficientes negativos, es decir, tienden a disminuir la viscosidad y actuan claramente como rompedores de estructuras. No obstante el efecto conjunto del electrolito es positivo, asi como el de la urea. Ya hemos señalado que un aumento de viscosidad (valores B > 0) no indican necesariamente que el soluto actue como formador de estructura. De hecho y de acuerdo con Einstein, las particulas esfericas deben producir, a causa de su volumen, un aumento de la viscosidad del sistema(19, el cual puede exaltarse o reducirse por la interaccion estructural soluto-disolvente, "s. m." o "s. b." respectivamente. Asi, la urea y todos los electrolitos, a excepcion del NaF, contrarrestan en parte el aumento de viscosidad "intrinseca" por un efecto "s. b.", que en el caso de los electrolitos aumenta en el orden Cl⁻ < Br⁻ < NO₃⁻ < ClO₄⁻ < I⁻. El resultado neto es que la viscosidad relativa de sus disoluciones acuosas es superior a la unidad en todos los casos, aproximandose a ella en la secuencia NaF < NaCl < NaBr < NaNO₃ < Urea < NaClO₄ < NaI, la cual equivale

≠ NIGHTINGALE (1959); la referencia de Breslau: B_{NaClO₄} = 0,006

correlativamente a un aumento de fluidez del sistema o también a una menor estructuración a nivel molecular.

A la vista de tales datos y consideraciones es previsible que la adición del electrolito de fondo a la mezcla agua-urea (de ser válidos, al menos en su orden relativo, los coeficientes B_+ , B_- de las disoluciones acuosas) ira acompañada de cambios de viscosidad:

- a) aumentando la de la mezcla, mas en el caso del NaF y algo menos al pasar del NaCl al NaBr.
- b) de pequeña importancia en el caso del NaClO_4 .
- c) disminuyendo ligeramente, en el caso del NaI.

Los resultados obtenidos por Silgo confirman la validez de estas previsiones. Por tanto, la presencia de urea si bien modifica la viscosidad del medio, aumentando η con la concentración, no altera el orden que impone cada electrolito de fondo al considerar en conjunto la viscosidad del sistema agua-urea-NaX.

La cuestión final es el efecto de tales sistemas frente al Zn(II) . Por su pequeño radio, $r_{\text{cristalog.}} = 0,74 \text{ \AA}$, el ion Zn^{2+} tiene una densidad de carga elevada y se comporta como "s.m.", rodeandose de una esfera de hidratación rígida, según ROBINSON y STOKES (1959) posee un promedio de doce moléculas de agua a su alrededor. Junto a este efecto electrostático ion-disolvente, predominante en presencia de aniones con escasa capacidad de coordinación- ClO_4^- , NO_3^- , I^- - debe considerarse asimismo la interacción específica $\text{Zn}^{2+} \cdots \text{X}^-$ la cual se produce en el orden $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$.

Volviendo de nuevo al análisis de los valores de $(D\eta)_{\text{rel.}}$ de la Figura 4.12, parece lógico atribuir la desviación negativa observada en todos los casos, a la pérdida de estructura del medio ocasionada de modo general por la presencia de urea, y de modo específico por la naturaleza del anión. Como en los medios con ClO_4^- , NO_3^- y I^- no debe cambiar la estructura ni el tamaño de la especie $\text{Zn(II)}_{\text{solv.}}$, en ca

da mezcla agua-urea, y dado que las desviaciones son mas manifiestas en presencia de NO_3^- y I^- , sistemas mas estructurados, puede concluirse que la disminucion de $D_{\text{Zn(II)}}$ no corregida por la viscosidad "macroscopica" se podria atribuir al aumento de viscosidad local en torno a los iones Zn(II) . La situacion es distinta si el anion compete con los iones $\text{Zn(II)}_{\text{solv}}$ para formar especies complejas, ya que el estado de carga varia y la estructura de las entidades sera diferente en cada electrolito y mezcla agua-urea. Dado que el Cl^- y F^- pueden actuar en cierto grado como ligandos del Zn(II) la menor desviacion de $(D\eta)_{\text{rel}}$ en estos electrolitos e inversion de la secuencia $\text{I}^- < \text{Br}^-$ por $\text{Cl}^- > \text{F}^-$ es posible relacionarlas con un cambio en las perturbaciones locales al variar la especie $\text{Zn(II)}_{\text{solv}}$ al ser desplazadas las moleculas de H_2O por los aniones Cl^- o F^- . Ciertamente las diferencias no aparecen lo suficientemente destacadas, lo que refleja la poca estabilidad de estas especies coordinadas.

Es interesante referirnos en nuestra discusion a la diferencia significativa entre los resultados del sistema agua-urea frente a los que se obtienen en agua-etanol y agua-dioxano, GONZALEZ (1971) y ESTESÓ (1974). Las Figuras 4.6' a 4.10' nos permiten comparar la variacion de $(D\eta)_{\text{rel}}$ en los diferentes electrolitos y mezclas frente a la fraccion molar de codisolvente. Prescindiendo de menores influencias que puedan atribuirse al cambio de los cationes $\text{Li}^+ - \text{Na}^+$ o $\text{K}^+ - \text{Na}^+$, queda bien patente que en los medios agua-etanol y agua-dioxano las desviaciones son de signo opuesto y conducen a valores de $D_{\text{Zn(II)}}$ superiores a los previsibles por el cambio de viscosidad "macroscopica", en un amplio intervalo de X_{codis} . Dado que estas mezclas estan altamente estructuradas en dicho dominio de composicion, FRANK e IVES (1966), KAY y BROADWATER (1971), la influencia local Zn(II) -disolvente es de signo distinto a la operante en las mezclas agua-urea.

4.1.3 Influencia de la temperatura

Se han determinado dos tipos de parámetros representativos del efecto de la temperatura sobre las magnitudes difusivas. El coeficiente de temperatura de i_d posee un interés práctico en polarografía y la energía de activación del coeficiente de difusión permite relacionar el fenómeno de transporte con el mecanismo de flujo difusivo.

Los coeficientes de temperatura α_{i_d} , que figuran en la Tabla 3.15, corresponden en general a los previsibles cuando la corriente polarográfica está controlada por la velocidad de difusión. Cabe destacar en primer término la disminución de α_{i_d} al aumentar el contenido de urea cualquiera sea el electrolito de fondo, disminución que alcanza en los medios más concentrados (50% de urea) un 30% del valor correspondiente al medio acuoso. En el estudio realizado por CEBALLOS (1974) con el Cd(II) se observó también esta disminución de α_{i_d} en algunos electrolitos de fondo (NaBr y NaI) pero la cuantía del cambio era mucho menor. Comparativamente los α_{i_d} en agua-urea son inferiores a los encontrados para estos iones en mezclas agua-etanol y agua-dioxano, con lo que implica en el orden experimental unos requisitos de control de la temperatura menos rigurosos cuando se opere con mezclas concentradas de agua-urea.

El análisis de los valores de Q_D , Tabla 3.16, cuya representación gráfica se hace en la Fig. 4.13, lleva a analogas conclusiones que el de los valores α_{i_d} . Aparte de la evidente influencia de X_{urea} rebajando la altura de la barrera de activación, lo que está de acuerdo con la pérdida de estructura del medio

y unas condiciones más favorables para el mecanismo de flujo difusivo de los iones Zn(II) pueden ser interesantes otras observaciones relativas a la naturaleza de los electrolitos de fondo. Nos referimos :

i) a la existencia de una concentración en las mezclas $X_{urea} \approx 0,06$, en la cual $Q_D \approx 4,1$ Kcal/mol con independencia del anión

ii) a la analogía de valores de Q_D en los electrolitos $NaClO_4$ y NaF (son los que muestran menor intervalo de variación de dicho parámetro) y entre los electrolitos $NaNO_3$, $NaBr$ y NaI .

la significación de este comportamiento queda limitada de hecho a la magnitud del error que afecta la esti-

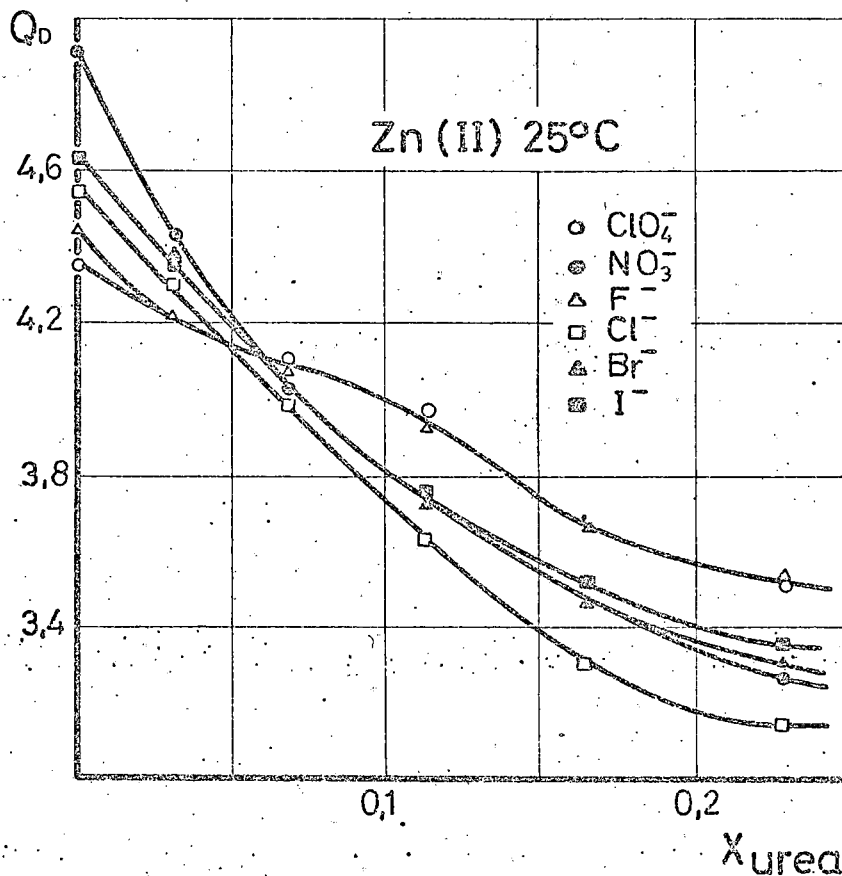


fig. 4.13

mación de Q_D , pero juzgamos interesante señalarlas por su evidente relación con la interacción específica $Zn(II) - F^-$, de la que ya hablaremos, y con el carácter "s.b." de los aniones ClO_4^- , NO_3^- , Br^- y I^- .

En ningún caso hemos encontrado valores singulares de Q_D como indican MACDONALD y GUERRERA (1970) los cuales puedan atribuirse a cambios estructurales del medio localizados en el rango 2-3 molar (X_{urea} : 0,038 a 0,06). Nuestras medidas, así como las efectuadas por CEBALLOS en su estudio del $Cd(II)$, muestran una disminución progresiva sin discontinuidad en el valor de Q_D en tal intervalo.

El orden de magnitud superior de las Q_D en los medios agua-etanol y agua-dioxano corresponde a la mayor estructuración de los mismos.

4.2 Potenciales de semionda.

El análisis logarítmico de las curvas i - E ha permitido comprobar la naturaleza reversible de la reducción del $Zn(II)$ en casi todas las condiciones ensayadas en nuestro estudio. Aun en los casos en que se aprecia desviación de la reversibilidad, temperaturas bajas y contenidos no muy altos de urea, con ciertos electrolitos, la linealidad de la rama $\log(i_d - i)/i$ correspondiente a la primera mitad de la onda resulta bien definida, con la pendiente teórica de una descarga bielectrónica, y la estimación de $E_{1/2}^r$ no ofrece dificultad.

Las características de la variación de $E_{1/2}^r$ frente a X_{urea} pueden seguirse en la gráfica 4.14 en la que figuran los valores a 25°C correspondientes a todos los electrolitos de fondo, tabla 4.4. La influencia de la urea se manifiesta evidentemente en el desplazamiento del potencial de semionda a valores más negativos, observándose, asimismo, un control tanto de la magnitud de $E_{1/2}^r$ como de su variación, por parte del electrolito de fondo.

La interpretación de tales resultados no es sencilla atendiendo a las muchas variables que condicionan el valor de $E_{1/2}^r$. El cambio de disolvente puede ser tratado de una forma general, lo que no supone ausencia de limitaciones, siendo más problemática la interacción electrolito de fondo-Zn(II)-disolvente.

Termodinamicamente, $E_{1/2}^r$ está relacionado con E_0 , potencial standard del sistema $M^{n+} + ne \rightleftharpoons M(s)$, de acuerdo con:

$$E_{1/2}^r = E_0 + E' + \frac{\beta}{n} \log a_{M(Hg)_{sat}} - \frac{\beta}{n} \log \frac{f_a D_s^{1/2}}{f_s D_a^{1/2}} \quad (1)$$

siendo f y D coeficientes de actividad y de difusión, respectivamente, "a" del metal en la amalgama y "s" de los iones M^{n+} en la disolución. El potencial E' es el de la pila:

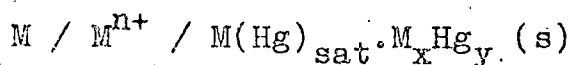


TABLA 4.4

Potenciales de semiondã, $-E_{\frac{1}{2}}^F$ (mV) vs. E.C.S., a 25°C.

% urea	NaClO ₄ 0,1M	NaNO ₃ 0,1M	NaF 0,1M	NaCl 0,1M	NaBr 0,1M	NaI. 0,1M
0	994	995	1003	1000	996	995
10	999	999	1007	1004	1001	999
20	1004	1004	1012	1009	1006	1004
30	1010	1008	1017	1014	1011	1009
40	1017	1012	1024	1019	1016	1013
50	1026	1017	1032	1025	1021	1017

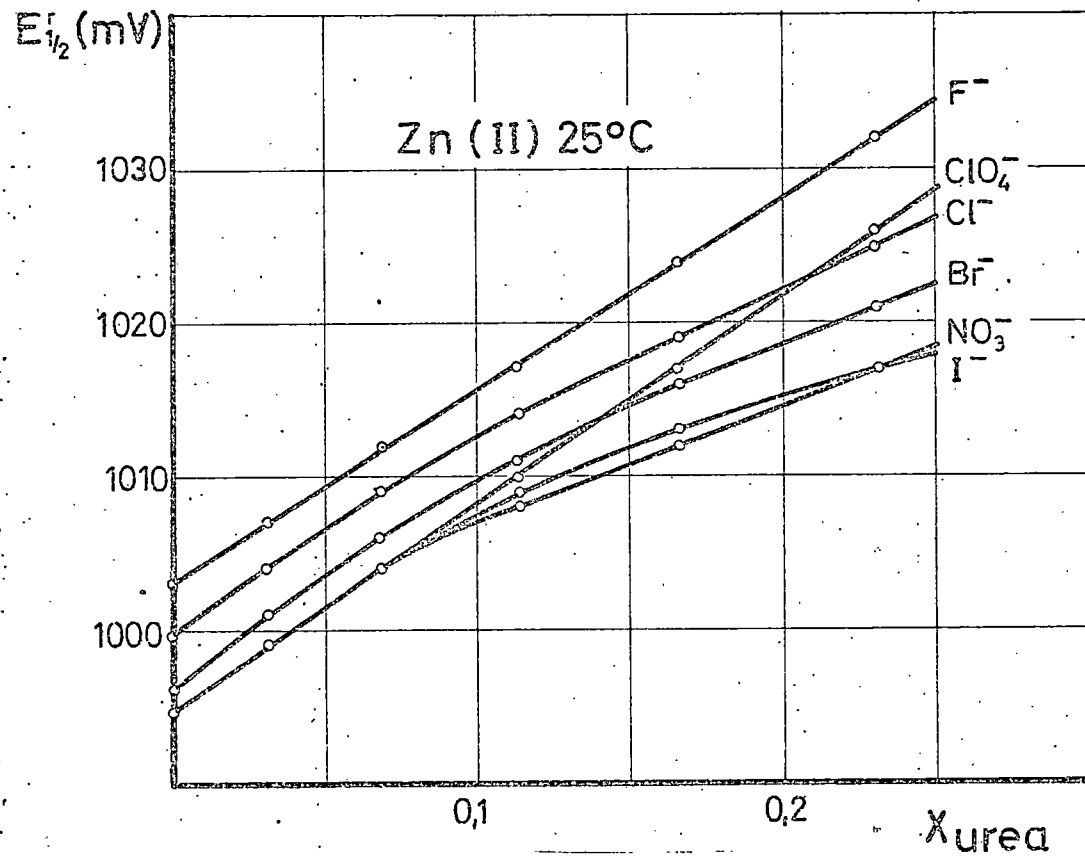


fig. 4.14

cuyo valor se anula cuando el metal M no forma compuestos definidos o disoluciones sólidas, $M_xHg_y(s)$, con el mercurio. Reagrupando en (1) se obtiene:

$$E_{\frac{1}{2}}^R = E''(\text{cte}) + E_0 - \frac{\beta}{2n} \log D_s + \frac{\beta}{n} \log f_s \quad (2)$$

expresión en la que figuran solo las magnitudes dependientes de la naturaleza del disolvente y permite interpretar la variación de $E_{\frac{1}{2}}^R$. De los factores que contribuyen al valor de E_0 , únicamente la energía de solvatación varía con la naturaleza del disolvente, SANDERSON (1966), siendo conocido el tratamiento electrostático sencillo de BORN (1920) para calcular la energía libre de solvatación como diferencia de energía, al cargar el ión de radio r_i y carga ne , en el vacío y en disolvente de constante dieléctrica ϵ , expresándola según:

$$\Delta G_s = - \frac{(ne)^2}{2r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right)$$

de la que se obtiene:

$$E_0 = E'_0 + \frac{B}{\epsilon} \quad (3)$$

siendo $B = ne/2r_i$, por tanto función del radio del ión. El coeficiente de difusión D_s , depende de la estructura del ión y del mecanismo de flujo, relacionados ambos con propiedades del disolvente (constante dieléctrica, viscosidad, etc.). En el coeficiente de actividad influye el potencial interiónico relacionado, asimismo, con la constante dieléctrica.

El coeficiente de difusión D_s se ha visto en esta Tesis varía con la composición de las mezclas y se ha realizado su determinación; aunque no se disponga de datos experimentales sobre el valor del coeficiente de actividad del Zn(II) en las condiciones de nuestro trabajo, puede hacerse una estimación de ellos mediante la ecuación de

Debye-Hückel.

Reagrupando en (2) se obtiene la ecuación:

$$E_{\frac{1}{2}}^r + \frac{\beta}{2n} \log D_s - \frac{e}{n} \log f_s = (E_{\frac{1}{2}}^r)_{\text{corr.}} = E_0^r + \frac{B}{\epsilon} \quad (4)$$

muy interesante para verificar las ecuaciones (2) y (3), la cual prevee una variación lineal entre el primer miembro -potencial de semionda corregido- y el recíproco de la constante dieléctrica, así como el valor de la pendiente.

La representación de los $E_{\frac{1}{2}}^r$ de la Tabla 4.4 frente al recíproco de la constante dieléctrica, figura 4.15, muestra el descenso monótono de los potenciales al aumentar $1/\epsilon$ es decir al pasar de medios de mayor contenido en urea a los de menor porcentaje. Un comportamiento análogo ocurre, en ausencia de formación de complejos, al analizar la variación de $E_{\frac{1}{2}}^r$ del Zn(II) y otros iones Cd(II) y Pb(II) frente a $1/\epsilon$ en mezclas agua-etanol (Arévalo y cols.) lo que confirma la importancia de la constante dieléctrica del medio en el desplazamiento de $E_{\frac{1}{2}}^r$. Como el etanol, a diferencia de la urea, hace disminuir la constante dieléctrica del agua justifica el que las pendientes de las curvas $dE_{\frac{1}{2}}^r/dX_{\text{codisol}}$ sean de signo opuesto en ambos tipos de mezclas.

Para analizar los datos de $E_{\frac{1}{2}}^r$, que venimos comentando, de acuerdo con la ecuación (4), recurrimos a los valores correspondientes de $D_{\text{Zn(II)}}$ determinados en nuestro estudio de magnitudes difusivas. Los coeficientes de actividad pueden calcularse con carácter general y buena aproximación, a partir de la conocida expresión de Debye-Hückel

$$\log f_s = \frac{-A z^2 \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}}$$

en la cual $A = 1,8246 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{1/2} \text{ eK}^{3/2}$,

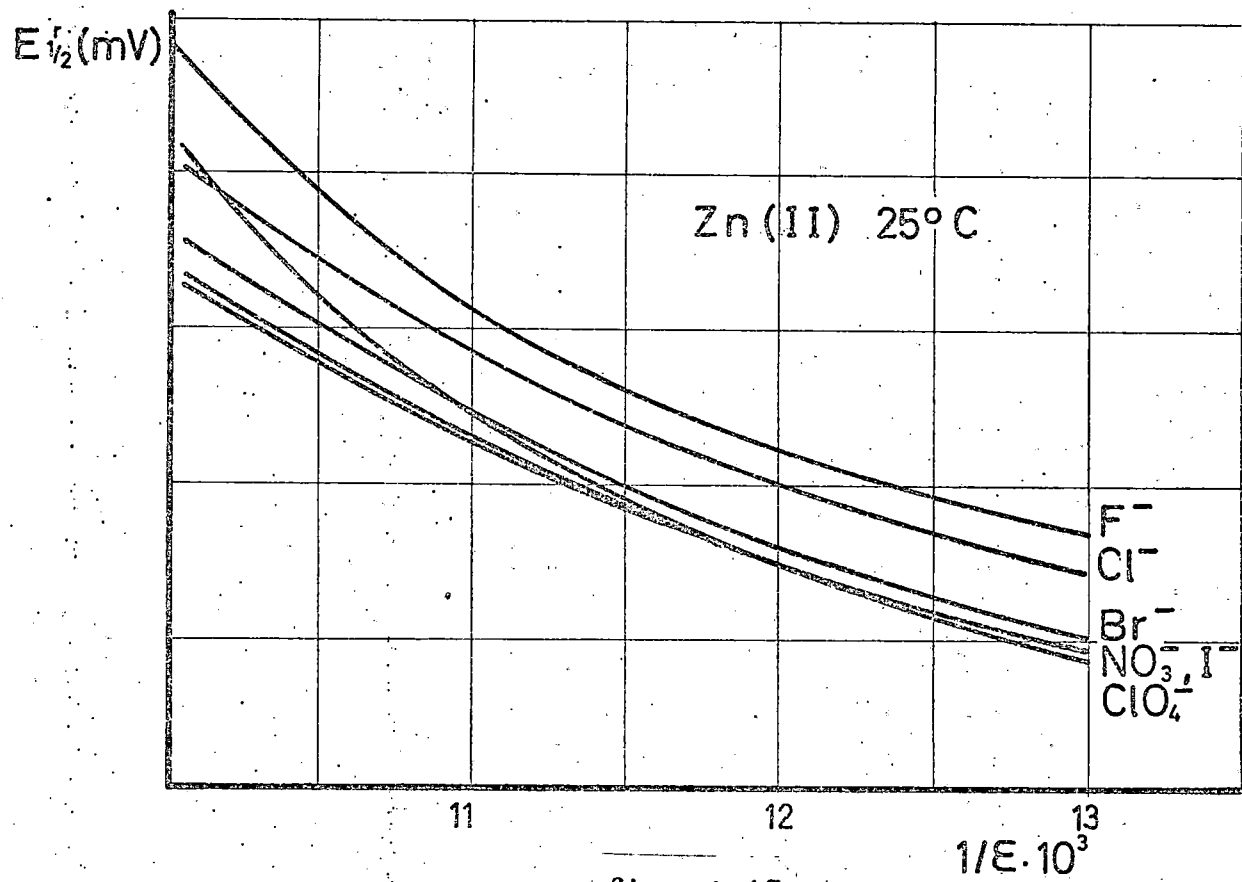


fig. 4.15

$B=50,29 \cdot 10^8 (\epsilon T)^{-1/2} \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{1/2} \cdot \text{gK}^{1/2}$, I=fuerza iónica, y a=diámetro iónico medio. Se ha tomado para "a" el valor 4,8 Å (apropiado hasta I=0,1 al NaCl_{aq}, ROBINSON y STOKES (1959), $\epsilon_0=78,58$ y $(f_s)_{\text{H}_2\text{O}} = (f_s)_0=0,5$ -valor adecuado a iones divalentes a I=0,1, KIELLAND (1937). El cálculo de los f_s en las distintas mezclas agua-urea puede lograrse en función de ϵ , de acuerdo con el siguiente desarrollo:

$$\begin{aligned} \frac{\log f_s}{\log (f_s)_0} &= \frac{\epsilon_0^{3/2}}{\epsilon} \frac{1+B'a(\epsilon_0 T)^{-1/2} \sqrt{I}}{1+B'a(\epsilon T)^{-1/2} \sqrt{I}} \\ &= \frac{\epsilon_0^{3/2}}{\epsilon} \frac{1+b \epsilon_0^{-1/2}}{1+b \epsilon^{-1/2}} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon} \frac{\epsilon_0^{1/2} + b}{\epsilon^{1/2} + b} \end{aligned}$$

Al sustituir valores, B', a, I, T y $(f_s)_0$, se obtiene la expresión:

$$\log f_s = - 0,30103 \frac{\epsilon_0}{\epsilon} \frac{\epsilon_0^{1/2} + 4,422}{\epsilon^{1/2} + 4,422}$$

con la cual hemos operado para obtener los valores de $(E_{1/2}^r)_{\text{corr.}}$

El término corrector de $E_{1/2}$ -en nuestro caso: 14,79 log D - 29,58 log f_s mV- es de signo negativo, y como nuestro interés se centra en la dependencia funcional de la variación de $(E_{1/2})_{\text{corr.}}$ frente a $1/\epsilon$, damos las correcciones no en valor absoluto sino referidas a los incrementos que deben aplicarse a los $E_{1/2}$, ver fig. 4.15, considerando nula la corrección a aplicar al $E_{1/2}$ en las disoluciones acuosas de cada estudio. Estos incrementos son los que figuran en la tabla 4.5. En la fig. 4.16 se representa la variación de $(\Delta E_{1/2})_{\text{corr.}}$ en función de $1/\epsilon$.

Las gráficas definen en todos los electrolitos de fondo dos intervalos lineales, el de pendiente mayor (contenidos altos de urea en el medio) depende de la naturaleza

TABLA 4.5

Corrección del potencial de semionda, $(E_{\frac{1}{2}}^R)_{\text{corr.}}$, en mV, a 25°C.

% urea	ϵ	NaClO ₄ 0,1M	NaNO ₃ 0,1M	NaF 0,1M	NaCl 0,1M	NaBr 0,1M	NaI 0,1M
0	78,55	----	----	----	----	----	----
10	83,17	1,43	1,23	1,34	1,35	1,42	1,23
20	87,84	2,67	2,53	2,59	2,77	2,56	2,76
30	91,75	3,63	3,90	3,45	4,05	4,24	4,04
40	95,67	5,16	5,46	4,99	5,61	5,80	5,69
50	99,58	7,07	7,35	6,93	7,55	7,75	7,43

$(\Delta E_{1/2}^r)_{\text{corr}}$

$T^\circ: 25^\circ\text{C}$

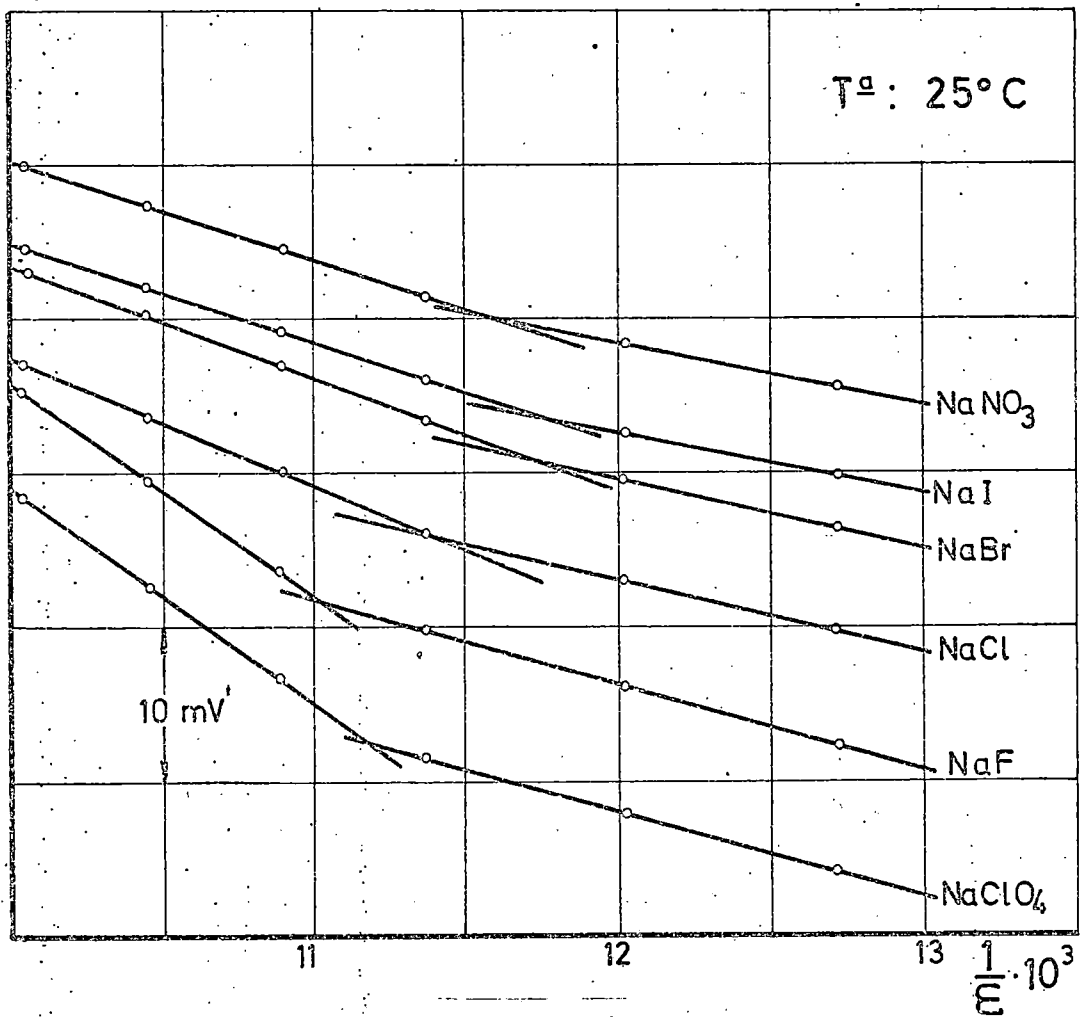


fig. 4.16

del electrolito si bien existe analogía entre F^- y ClO_4^- y entre Cl^- , Br^- , I^- y NO_3^- ; el de menor pendiente (contenidos de urea 0 al 20%) no depende en cambio del electrolito. Dado que la pendiente de esta recta está relacionada teóricamente, según (3), con el radio del ión reducible, $B = z_i e / 2r_i$ (z_i : número de cargas del ión; e : carga del electrón), pueden calcularse a partir de la pendiente valores de r_i . En la tabla 4.6 damos el valor de dichas pendientes y del parámetro r_i calculado de acuerdo con:

$$r_{Zn(II)} (\text{\AA}) = \frac{14,40}{B \text{ (volt)}}$$

ROBINSON y STOKES (1959) en una tentativa de estimar la solvatación iónica corrigiendo la fórmula de Stokes $r_s = 0,820 z / \lambda_o \eta_o$, con datos de los iones tetraalquilamonio, estima para el ión Zn_{aq}^{2+} un valor de 4,4 Å por lo que puede estimarse al considerar el radio cristalográfico 0,74 Å y el volumen aparente de las moléculas de agua, un promedio de doce moléculas de solvatación. La aplicación de la expresión de Stokes, sin corregir, da $(r_s)Zn_{aq}^{2+} = 3,46 \text{ \AA}$.

TABLA 4.6

Análisis de la función $(E_{\frac{1}{2}}^r)_{corr}$ vs. $1/\epsilon$.

Electrolito	1ª rama		2ª rama
	(F^-, ClO_4^-)	(Restantes)	Todos
$d(E_{\frac{1}{2}}^r)_{corr} / d(1/\epsilon)$	14,15	7,03	4,4
$r_{Zn(II)} (\text{\AA})$	1,0	2,0	3,3

Los valores obtenidos para r_i permiten pensar en cambios estructurales del $Zn(II)_{solv}$. al cambiar la composi-

ción del medio (contenido en urea y electrolito de fondo). El valor $3,3 \text{ \AA}$ en las mezclas ricas en agua, con independencia del anión, es de un orden bastante razonable. En medios ricos en urea la disminución aparente de r_i podría interpretarse a expensas de la deshidratación. De hecho, tanto el aumento de la constante dieléctrica como el de la fracción molar de urea, han de actuar desfavorablemente sobre la estabilidad de la esfera de solvatación, lo que dará una mayor independencia al ión libre, siendo menos inmediata la explicación del comportamiento específico en este proceso de los iones F^- y ClO_4^- .

En las figuras 4.17, 4.18 y 4.19 mostramos por su interés en relación con el análisis de la variación de $(E_{\frac{1}{2}}^R)$ corregido, que hemos discutido con los datos a $25^\circ C$ de todos los electrolitos de fondo, los resultados que se obtienen en NaF , $NaClO_4$ y $NaBr$ al variar la temperatura. Se hace patente: a) que las pendientes de las dos ramas mantienen el mismo valor y por tanto los mismos r_i que se han calculado a $25^\circ C$ (tabla 4.6) y b) que el intervalo de linealidad de la segunda rama se extiende a contenidos superiores de urea al ir disminuyendo la temperatura, lo que correspondería a una menor tendencia a la pérdida de moléculas de agua de la esfera de solvatación.

Ciertamente la ecuación de Born está basada en un tratamiento electrostático del proceso de transferencia muy simplificado, esferas rígidas, medio dieléctrico continuo, etc., lo que da a su aplicación un valor aproximado. Una modificación desarrollada por HEPLER (1964) consiste en considerar una región en la inmediata vecindad del ión, en la cual existe saturación dieléctrica y la constante puede bajar hasta 5,0 en disolución acuosa; esta región se extendería hasta $1,5 \text{ \AA}$ a contar desde el centro del ión. A distancias superiores a 4 \AA , prevalece la constante dieléctrica macroscópica y en la región intermedia se admite una variación lineal de ϵ . Este modelo se ha utilizado

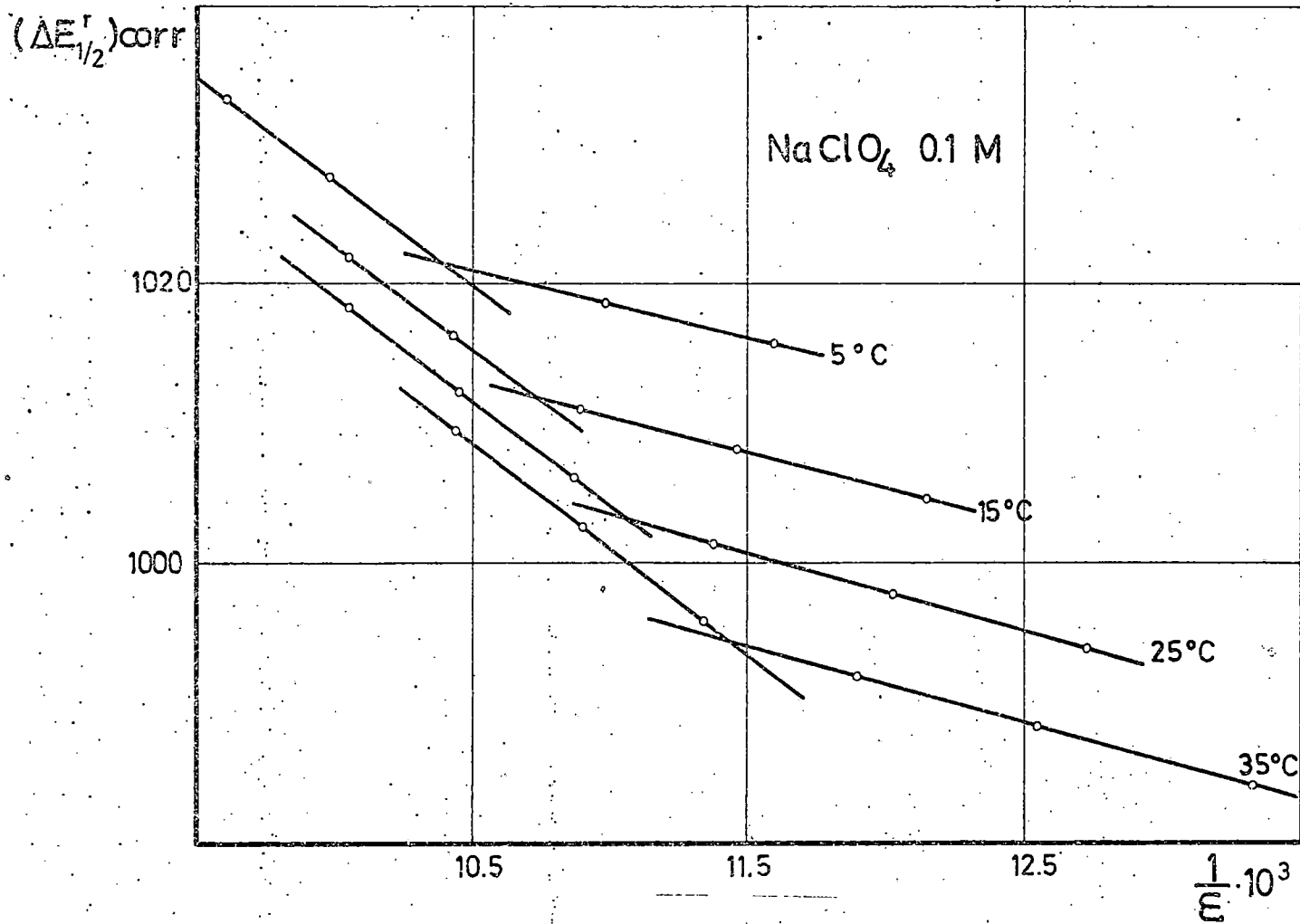


fig. 4.17

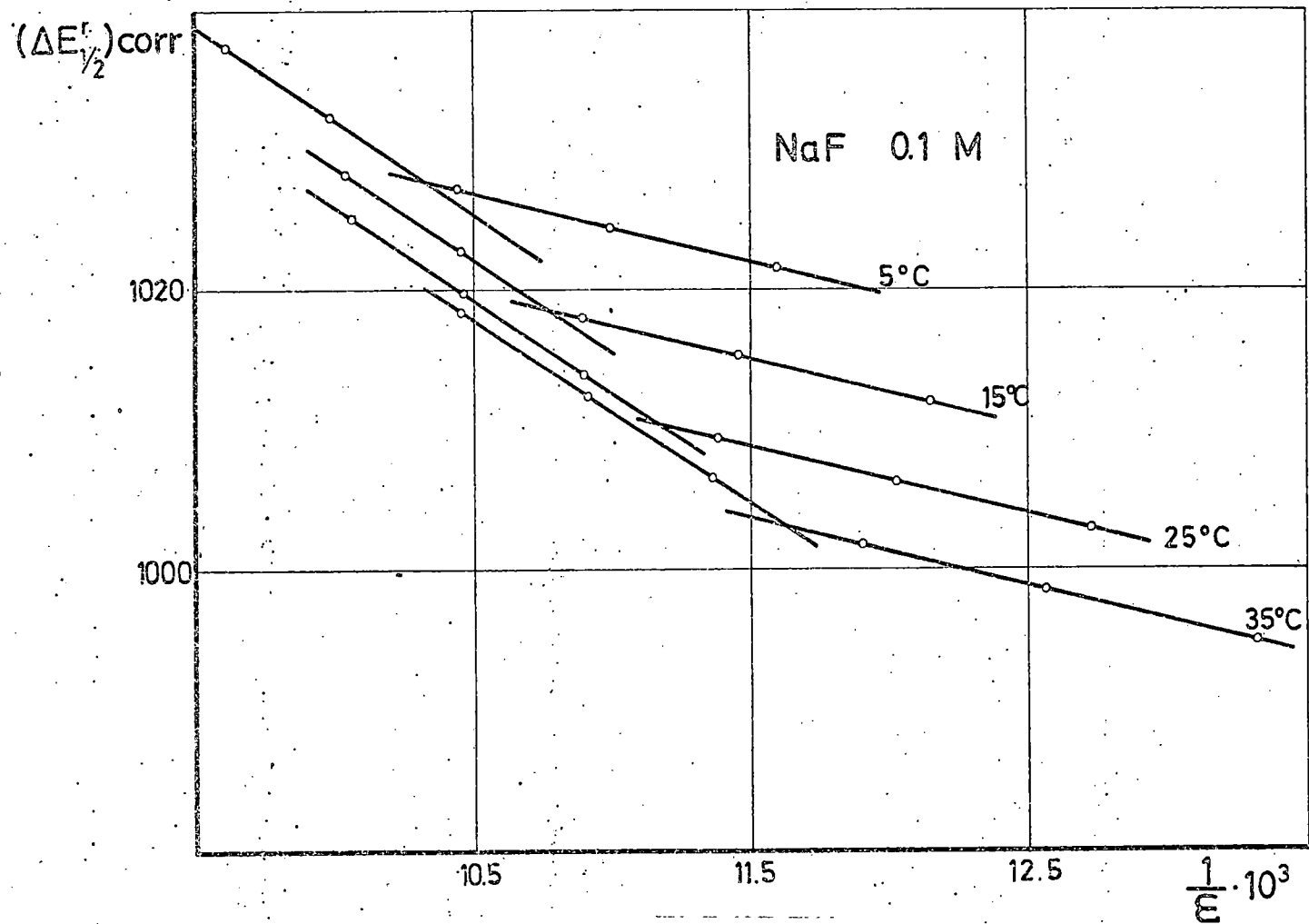


fig. 4.18

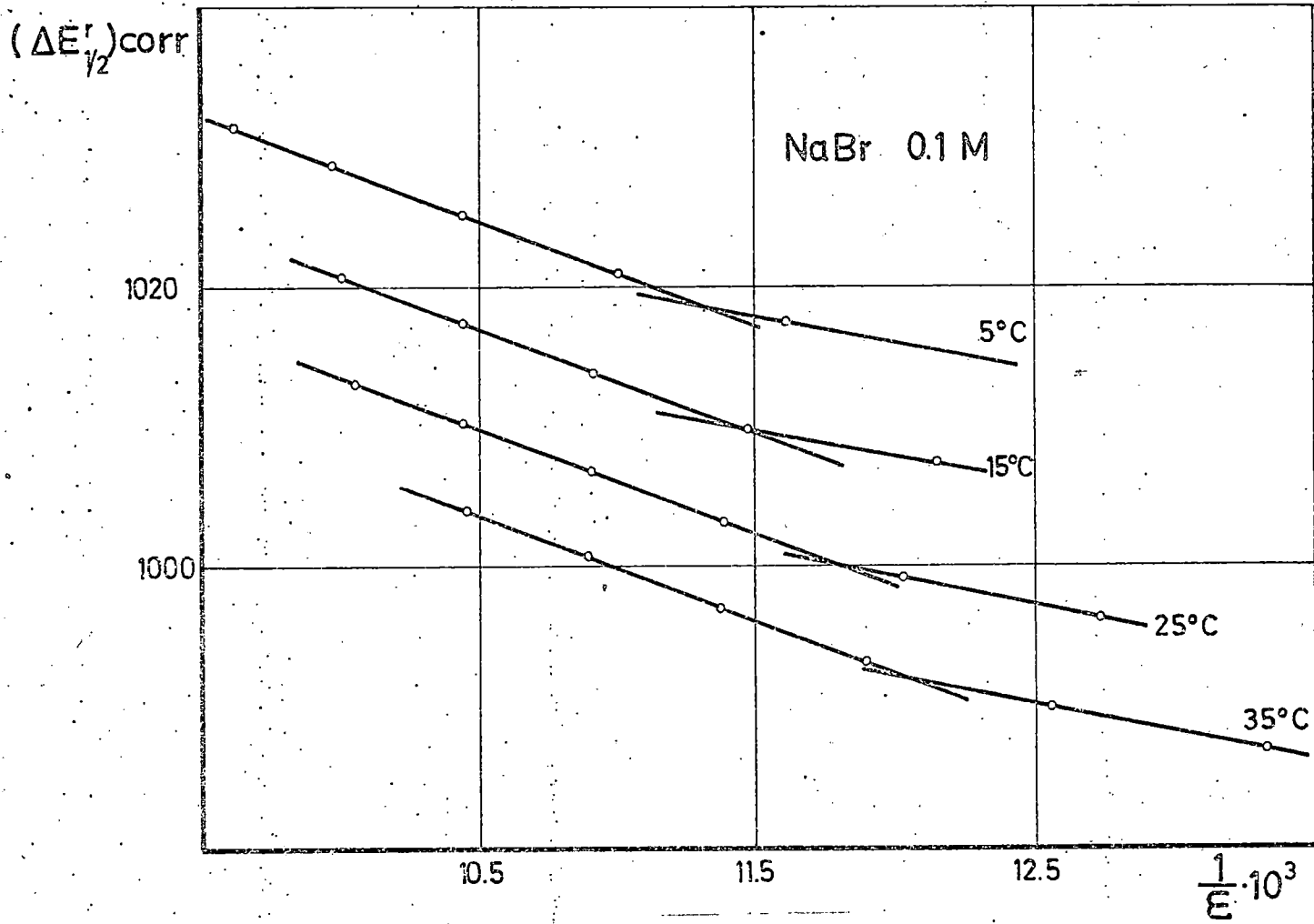


fig. 4.19

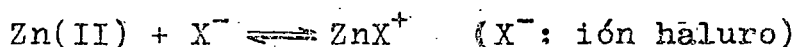
para calcular la energía libre de transferencia de algunas sales entre H_2O y D_2O , y conduce a buenos resultados respecto a los datos experimentales de medidas de solubilidad. Su aplicación no siempre es factible, de una parte el valor del radio iónico no queda siempre definido y de otra, falta información de la saturación dieléctrica en medios mixtos. Sin embargo, se trata de una aproximación mas real, en la que cabe esperar nuevos desarrollos teóricos.

Debe añadirse tambien que en nuestro análisis se ha omitido toda referencia al potencial de unión de líquidos E_j -siempre se ha operado frente a E.C.S. aq.-. De no ser constante, en todas las mezclas aparecieran desviaciones, en mayor o menor grado, de la linealidad, o bien, si $E_j \propto 1/\epsilon$, cambios en la pendiente teórica, lo que afectara al valor de r_i calculado.

Tampoco debe desestimarse, al juzgar la interacción específica del electrolito, su diferente capacidad de adsorción y las implicaciones de ésta en la estructura de la doble capa y en definitiva sobre el potencial de descarga de los iones $Zn(II)$. Desde este punto de vista es significativo señalar que los iones F^- y ClO_4^- tienen una muy escasa o nula tendencia a la adsorción específica sobre el electrodo de gotas, en especial en el intervalo de potenciales negativos en el que se descarga el $Zn(II)$.

Respecto a la interacción electrolito de fondo- $Zn(II)$ -disolvente, manifiesta en la separación de las curvas (diferentes $E_{1/2}^r$) y en su variación (distinta curvatura), fig. 4.14, ha de tomarse en consideración, como se ha sugerido al discutir las magnitudes difusivas, la posible formación de especies coordinadas $Zn(II)$ -Anión y la influencia del medio en el desplazamiento de tales equilibrios.

A partir de las constantes de estabilidad de los equilibrios:



en medio acuoso a 25°C (SILLEN (1964) y VAVRICKA y KORYTA (1967)) se puede estimar aproximadamente la fracción $C_{Zn^{2+}}^{aq.} / C_{ZnX^+}$ en presencia de los distintos haluros cuando $C_X^- = 0,1$. Se obtiene (F^-): 0,12; (Cl^-): 15; (Br^-): 40 y (I^-): 200, lo que indica que solo en el caso del F^- es importante la participación de especies distintas a la Zn_{solv}^{2+} . Ya que al aumentar el contenido de urea aumenta la constante dieléctrica del medio la estabilidad de las especies complejas disminuye siendo por tanto menor su participación en el medio en el caso del F^- y mucho menos probable con los restantes haluros en las mezclas con mayor porcentaje de urea.

El orden de magnitud de los $E_{\frac{1}{2}}^r$ responde en las mezclas menos concentradas en urea a la existencia de tales equilibrios. Así, la descarga a potencial más negativo ocurre en presencia de NaF y con unos pocos mV de diferencia en las disoluciones de NaCl no existiendo diferencia significativa al operar con los restantes electrolitos de fondo lo que indica la escasa o nula tendencia de sus aniones a coordinar con el Zn^{2+} .

4.3 Parámetros cinéticos.

Los resultados del tratamiento de Ruzic al analizar las curvas $i-E$ en las condiciones en las que el proceso de descarga se aparta de la reversibilidad figuran en la tabla 3.19.

Se observa que el coeficiente de transferencia α no es muy sensible al cambio de temperatura ni al contenido de urea, al menos en el intervalo 0 al 20%. Su valor es ligeramente inferior a 0,5 al operar con $NaClO_4$ y con NaF, y se aproxima a 0,4 al operar con NaCl lo que indica que la barrera de activación puede considerarse simétrica.

Sin embargo, la constante de velocidad k_s sí muestra

variaciones apreciables al cambiar tanto la temperatura como el % de urea en el medio así como el electrolito de fondo. La magnitud y signo de tales variaciones pueden apreciarse bien en las gráficas de la figura 4.20 al representar pk_s frente al recíproco de la constante dieléctrica.

En igualdad de T^a y X_{urea} , la desviación de la reversibilidad es mas acentuada en presencia de NaF mejorando ésta en el orden $NaClO_4$ y NaCl. El aumento de k_s en medio acuoso al pasar del Cl^- al Br^- y al I^- ha sido interpretado por TAMAMUSHI y cols (1962) por la acción catalítica creciente de estos iones en la descarga del Zn(II) al ser adsorbidos en el electrodo de gotas facilitando la transferencia de carga.

Es tambien interesante la comprobación del aumento de k_s , es decir del caracter reversible de la descarga, al incrementar el contenido de urea. Nuestra representación constata la dependencia sensiblemente lineal de dicho parámetro frente a $1/\epsilon$ en el caso del NaF y la equivalencia manifiesta de la pendiente $dpk_s/d(1/\epsilon)$ en todos los electrolitos de fondo manifestandose con ello un mecanismo comun en el control que ejerce la naturaleza del medio. El aumento de irreversibilidad al disminuir la constante dielectrica del medio queda reforzado con estos resultados en agua-urea si se comparan con los obtenidos en este Departamento sobre la descarga del Zn(II) en mezclas agua-etanol y agua-dioxano. Como puede comprobarse en la fig. 4.21, los datos en agua-urea, con las salvedades que impone la diferencia de catión y de temperatura, encajan perfectamente en los valores previsibles.

La influencia de la temperatura es la previsible para este tipo de procesos vinculados a una barrera de activación: k_s aumenta apreciablemente al aumentar la temperatura. Solo con caracter aproximado ya que unicamente se

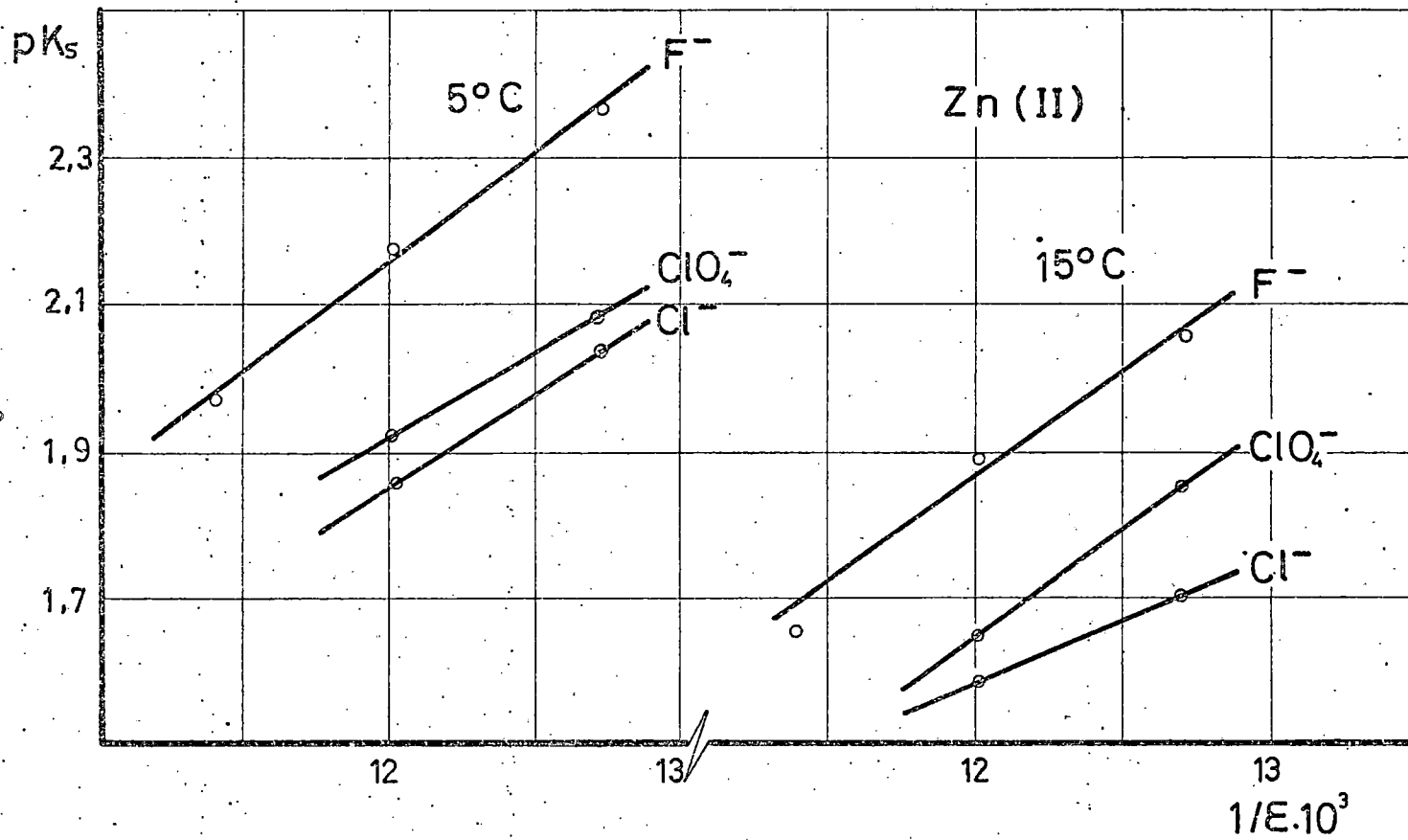


fig. 4.20

dispone de valores de k_s a dos temperaturas hemos intentado la estimación del calor de activación, ΔH^\ddagger , a partir de $d \log k_s / d(1/T)$. Los valores que se encuentran, 11 Kcal/mol en NaF y 9,6 Kcal/mol en NaClO_4 y NaCl, corresponden a los obtenidos en la reducción del Zn(II) en medio acuoso.

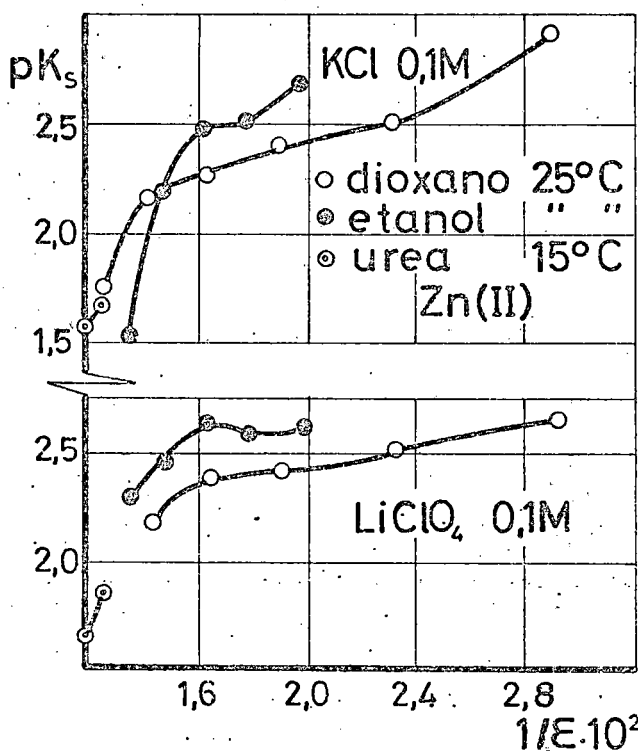


fig. 4.21

PARTE V.- C O N C L U S I O N E S

Ha sido objeto de este trabajo aportar datos cuantitativos que contribuyan a un conocimiento mas amplio de la polarografía en disolventes mixtos y de las propiedades de estas mezclas.

Se han utilizado mezclas agua-urea con 0, 10, 20, 30, 40 y 50% de urea, centrando el estudio en el proceso de reducción del Zn(II) en el electrodo de gotas. Hemos operado con los electrolitos de fondo NaClO_4 , NaNO_3 , NaF , NaCl , NaBr y NaI , todos a concentración 0,1M, en el intervalo de temperaturas, 5 a 35°C.

Como resumen de los resultados conseguidos pueden establecerse las siguientes conclusiones:

1.- La reducción del Zn(II) en el electrodo de gotas, mediante el proceso $\text{Zn(II)} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn(Hg)}$, transcurre reversiblemente ($k_s^0 > 10^{-2}$ cm/seg) en casi todas las condiciones ensayadas. En ciertos electrolitos de fondo y a temperaturas bajas la transferencia de carga es menos rápida y el sistema puede ser tratado como "casi reversible".

2.- La corriente límite polarográfica puede ser tratada con la ecuación teórica de Ilkovic, o con la mas exacta de Koutecky, valida para procesos controlados por la velocidad de difusión.

3.- Se ha calculado la constante de la corriente de difusión I_d y el coeficiente de difusión " D_M " del Zn(II) en todas las condiciones del estudio.

4.- El análisis del parámetro adimensional ($D\eta$) rel. presenta desviaciones negativas cuya magnitud está condicionada a la fracción molar de urea en el medio y a la naturaleza del electrolito de fondo.

La interpretación de tales desviaciones puede basarse en términos de las características estructurales

de las mezclas agua-urea y de la interacción anión-disolvente, que regulan el mecanismo de transporte del Zn(II), así como a cambios estructurales del Zn(II) por formación de especies coordinadas con los iones F^- y en menor grado con los iones Cl^- .

5.- Del análisis comparativo de las magnitudes difusivas del Zn(II) en las mezclas agua-urea, con las correspondientes a las mezclas agua-etanol y agua-dioxano, obtenidas en anteriores trabajos de este Departamento, se deduce inequívocamente la menor estructuración de los medios agua-urea por el carácter "s.b" aparente de este compuesto orgánico.

6.- Se ha calculado el coeficiente de temperatura de la corriente de difusión y la energía de activación del proceso difusivo en todas las condiciones del estudio.

7.- El análisis de la corriente límite prueba la ausencia de procesos de adsorción importantes con independencia del contenido de urea y del electrolito de fondo.

8.- Aportamos un programa verificado para el análisis en ordenador de las características de las curvas $i-E$ polarográficas aplicable a procesos reversibles y casi-reversibles cuyas características principales son:

- a) Entrada de datos por fichas
- b) Ajuste por aproximaciones sucesivas (30 vueltas) de las rectas asintóticas que, de acuerdo con el método gráfico de Ruzic, permiten el análisis de la curva $i-E$.
- c) Salida de datos con los valores de las magnitudes difusivas i_d , I_d y los coeficientes de difusión según la ecuación de Ilkovic y sus modificadas.

- d) Salida de datos con los valores de las magnitudes y parámetros cinéticos α , $E_{1/2}^r$, $E_{1/2}^i$ y k_s .
- e) Se propone un ordinograma para el mismo cálculo con ayuda de "plotter".

9.- Se ha determinado el potencial de semionda reversible $E_{1/2}^r$ de la reducción del Zn(II) en todas las condiciones experimentales citadas, siendo de destacar su desplazamiento hacia valores mas negativos al incrementar el contenido de urea

10.- El desplazamiento de $E_{1/2}^r$ puede interpretarse en términos del aumento que experimentan la constante dieléctrica del medio al aumentar el contenido de urea, así como a cambios en la estabilidad de especies complejas con los iones F^- y Cl^- .

11.- La corrección de $E_{1/2}^r$ por el cambio de los coeficientes de difusión de actividad del Zn(II) conduce a una correlación lineal entre dichos $(E_{1/2}^r)_{corr.}$ y el recíproco de la constante dieléctrica del medio de la que puede obtenerse información sobre el tamaño y solvatación de los iones Zn(II).

12.- La descarga del Zn(II) pierde su carácter "reversible" al descender la temperatura y el porcentaje de urea en la mezcla pudiéndose estimar los parámetros cinéticos de la descarga a partir de la curva $i-E$ en el caso de los electrolitos de fondo NaF, $NaClO_4$ y NaCl. El análisis de dichos parámetros y de su variación pone de manifiesto:

- a) una cierta simetría de la barrera de activación en el proceso de transferencia electrónica
- b) Una disminución de la constante de velocidad k_s , en igualdad de condiciones, al cambiar el electrolito de fondo en el orden $NaCl > NaClO_4 > NaF$. y
- c) Una correlación entre pk_s y $1/\epsilon$ en buena concordancia con los datos conocidos de esta descarga en medios agua-etanol y agua-dioxano.

B I B L I O G R A F I A

- ABU-HAMDIYYAH, M.; *The S. of Phys. Chem.*, 69, 2720 (1965).
- ALBRIGHT, J. G., MILLS R.; *J. Phys. Chem.*, 69, 3120 (1965).
- AREVALO, A.; "Fundamento y posibilidades del método polarográfico", *Publ. Univ. La Laguna*. (1958)
- AREVALO, A. y ACOSTA, J.; *Anal. R. S. E. Fis. y Quim.* 70, 478 (1974).
- AREVALO, A., TEJERA, E. y VIVO, A.; *Anal. R. S. E. Fis. y Quim.* 70, 7 (1974).
- BARONE, G., RIZZO, E. y VITAGLIANO, V.; *J. Phys. Chem.* 74, 2230 (1970).
- BEAUREGARD, D. V., BARRET, R. E.; *J. Chem. Phys.* 49, 5241 (1968)
- BEURKENS, P. T. y JEFFREY, G. A.; *J. Chem. Phys.* 40, 906 (1964).
- BONNER, O. D. y WOOLSEY, G. B.; *J. Phys. Chem.* 72, 899 (1968).
- BORN, M.; *Z. Physik.* 1, 45 (1920).
- BOWER, V. E. y ROBINSON, R. A.; *J. Phys. Chem.* 67, 1524 (1963).
- BRESLAU, B. R. y MILLER, I. F.; *J. Phys. Chem.* 74, 1056 (1969).
- BRUNNING, W. y HOLTZER, A.; *J. Am. Chem. Soc.* 83, 4865 (1961).
- COX, W. M. y WOLFENDEN, J. F.; *Proc. Roy. Soc. (London)*, A. 145, 475 (1934).
- CRICKARD, K. y SKINNER, J. F.; *J. Phys. Chem.* 73, 2060 (1969).
- DERYAGIN, B. V.; *Disc. Faraday Soc.* 42, 109 (1966).
- DESNOYERS, J. E., PELLETIER, G. E. y JOLICOEUR, C.; *Can. J. Chem.* 43, 3232 (1965).
- EINSTEIN, A.; *Ann. Physik.* 19, 289 (1906).
- ESTESO, M. A.; *Tesis Doctoral, Univ. La Laguna*. (1974).
- FALKENHAGEN, H.; *Phys.* 2, 32.745 (1931).
- FALKENHAGEN, H. y VERNON, E. L.; *Phil. Mag.* 14, 537 (1932).
- FRANK, H. S.; "Chemical Physics of Ionic Solutions", Ed. Conway B. E. y Barradas R. G., *Electrochem. Soc.* (1966)

- FRANK, H.S. y EVANS, M.W.; J.Chem.Phys. 13,507 (1945).
- FRANK, H.S. y FRANKS, F.; J.Chem.Phys. 48,4746 (1968).
- FRANK, H.S. y WEN, W.Y.; Disc.Faraday Soc. 24,133 (1957).
- FRANKS, F. e YVES, D.J.G.; Quart.Rev., Chem.Soc. 20,1 (1966).
- FUOSS, R.M.; Proc.Natl.Acad.Sci.U.S. 45,807 (1959).
- GELLINGS, P.J.; Z.Elektrochem.Ber Bunsenges.Phys.Chem. 66,477,481,799 (1962); 67,167 (1963).
- GONZALEZ, S.; Tesis Doctoral. Univ. La Laguna (1971).
- GRUNEISEN, E.; Wiss.Abh.phys.-tech.Reichsanst 4,151,237 (1905).
- GURNEY, R.W.; "Ionic Processes in Solution", Mc Graw-Hill Book Co.Inc., N.Y. (1953).
- HAGGIS, G.H., HASTED, J.B. y BUCHANAN, T.J.; J.Chem.Phys. 20,1452 (1952).
- HARGRAVES, W.A. y KRESHECK, G.C.; J.Phys.Chem. 73,3249 (1969).
- HEPLER, L.; Aust.J.Chem. 17,587 (1964).
- HERSKOVITS, T.T., SINGER, S.J. y GEIDUSCHEK, E.P.; Arch.Biochem. Biophys. 94,99 (1961).
- HERSKOVITS, T.T.; Arch.Biochem.Biophys. 97,474 (1962).
- HERSKOVITS, T.T.; Biochemistry 2,335 (1963).
- HERSKOVITS, T.T., JAILLET, H. y DESENA, A.T.; J.Biol.Chem. 243,6511 (1970).
- HERSKOVITS, T.T. y KELLY, T.M.; J.Phys.Chem. 77,381 (1973).
- HERZ, H.G. y ZEIDLER, M.D.; Ber.Bunsenges.Physik.Chem. 68,821 (1964).
- HEYROVSKY, J. e ILKOVIC, D.; Collection Czechoslov.Chem. Commun. 7,198 (1935).
- HEYROVSKY, J. y KUTA, J.; "Principles of Polarography", Pub. Czechoslovak Academy of Sciences, Academic Press, N.Y. (1966).
- HILLS, G.J. e IVES, D.G.J.; "References Electrodes", Ed.D.J.G. Ives y G.J.Janz, Academic Press Inc., London (1961).

- HOLTZER, A. y EMERSON, M.F.; J. Phys. Chem. 73, 26 (1969).
- HORNE, R.A.; "Water and aqueous Solutions", Wiley Interscience, N.Y. (1972).
- ILKOVIC, D.; Coll. Czech. Chem. Commun. 6, 498 (1934).
- ILKOVIC, D.; J. Chem. Phys. 35, 129 (1938).
- INTERNATIONAL CRITICAL TABLES; Publ. National Research Council, Ed. McGraw-Hill Book Co. Inc., London; vols.: 3, 4, 5, 6. (1926-1933).
- JONES, G. y DOLE, M.; J. Am. Chem. Soc. 51, 2950 (1929).
- KAMINSKY, M.; Disc. Faraday Soc. 24, 171 (1957).
- KAVANAUGH, J.L.; "Water and Solute-water Interactions", Holden-Day, San Francisco, Calif. (1964).
- KAY, R.L. y BROADWATER, T.L.; Electrochim. Acta 16, 667 (1971).
- KAY, R.L. y EVANS, D.F.; J. Phys. Chem. 70, 4216 (1965).
- KAY, R.L. y EVANS, D.F.; J. Phys. Chem. 70, 2325 (1966).
- KAY, R.L., VITUCCIO, T., ZAWOYSKI, C. y EVANS, D.F.; J. Phys. Chem. 70, 2336 (1966).
- KIELLAND, J.; J. Am. Chem. Soc. 59, 1675 (1937).
- KOLTHOFF, I.M. y LINGANE, J.J.; "Polarography", vol. I, 2ª ed., Interscience Publ.; N.Y. (1952).
- KORYTA, J.; Electrochim. Acta. 6, 67 (1962).
- KOUTECKY, J.; Ceskoslov. Cas. Fys. 2, 117 (1952).
- KOUTECKY, J.; Czechoslov. J. Phys. 2, 50 (1953).
- KRESHECK, G.C. y BENJAMIN, L.; J. Phys. Chem. 68, 2476 (1964).
- KRESHECK, G.C. y SCHERAGA, H.A.; J. Phys. Chem. 69, 1704 (1965).
- KUTA, J. y SMOLER, I.; "Progress in Polarography", vol. I, Ed. P. Zuman y I.M. Kolthoff, Interscience Publ., London; (1962).
- LINGANE, J.J.; Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 583 (1943).
- LINGANE, J.J. y LOVERIDGE, B.A.; J. Am. Chem. Soc. 66, 1425 (1944).

- LINGANE, J.J. y LOVERIDGE, B.A.; J. Am. Chem. Soc. 72, 438 (1950).
- MAC DONALD, J.C. y GUERRERA, J.J.; J. Chem. Eng. Data 15, 546 (1970).
- MAC DONALD, J.C., SERPHILLIPS, J. y GUERRERA, J.J.; J. Phys. Chem. 77, 370 (1973).
- MAIRANOVSKII, S.G.; "Catalytic and Kinetic Waves in Polarography", Ed. P. Zuman, Plenum Press, N.Y., pg. 75 (1968).
- MATSUDA, H.; Bull. Chem. Soc. Japan 36, 342 (1953).
- MATSUDA, H.; Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. 61, 489 (1957).
- MATSUDA, H. y AYABE, Y.; Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. 63, 1164 (1959).
- MUKERJEE, P. y GHOSH, A.K.; J. Phys. Chem. 67, 193 (1963).
- MUKERJEE, P. y RAY, A.; J. Phys. Chem. 67, 190 (1963).
- MÜLLER, G.T.A. y STOKES, R.H.; Trans. Faraday Soc. 53, 642 (1957).
- NEMETHY, G. y SHERAGA, H.A.; J. Chem. Phys. 36, 3382, 3401 (1962).
- NIGHTINGALE, I.; J. Phys. Chem. 63, 742 (1959).
- NOZAKI, Y. y TANFORD, C.; J. Biol. Chem. 238, 4074 (1963).
- OLSZTAJN, M., TURQ, P. y CHEMLA, M.; J. Chim. Phys. 67, 217 (1970).
- PAPOFF, P., CALIUMI, M. y FERRARI, E.; Supl. La Ricerca Scientifica, a. 26^o, 251 (1956).
- PEREZ CEBALLOS, J.M.; Tesis Doctoral. Univ. La Laguna (1974).
- PIMENTEL, G.C. y Mc CLELLAN, A.L.; "The Hydrogen Bond", W.H. Freeman and Co., San Francisco, Calif. (1960).
- ROBINSON, R.A. y STOKES, R.H.; "Electrolytic Solutions", 2^a ed., Ed. Butterworth, London, (1959).
- RUPLEY, J.A.; J. Chem. Phys. 68, 2002 (1964).
- RUZIC, I., BARIC, A. y BRANICA, M.; J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 29, 411 (1971).
- SAMOILOV, O.Ya.; Disc. Faraday Soc. 5, 141 (1957).

- SANDERSON, R.T.; J.Chem.Educ. 43,584 (1966).
- SCATCHARD, G., HAMER, W.J. y WOOD, S.E.; J.Am.Chem.Soc. 60, 3061 (1938).
- SCHELLMAN, J.A.; Comp.Rend.Trav.Lab.Carlsberg, Ser.Chim., 29,223 (1955).
- SCHICK, M.J.; J.Phys.Chem. 68,3585 (1964).
- SCHRIER, E.E., INGWALL, R.T. y SCHERAGA, H.A.; J.Phys.Chem. 69,298 (1965).
- SEGURA, J.; Tesis Doctoral. Univ. La Laguna (1974).
- SILGO, C.D.; Comunicación privada. (1974).
- SILLEN, L.G.; "Stability Constants of Metal-ions Complexes", The Chemical Society, London (1964).
- SMOLER, I.; J.Electroanal.Chem. 6,465 (1963).
- STACKELBERG, M.v., PILGRAM, M. y TOOME, V.; Z.Elektrochem. 57,342 (1953).
- STOKES, R.H.; J.Phys.Chem. 69,4012 (1965).
- STOKES, R.H. y MILLS, R.; "Viscosity of Electrolytes and Related Properties", Pergamon Press., Oxford, (1965).
- SUBRAMANIAN, S., BALASUBRAMANIAN, D. y AHLUWALIA, J.C.; J. Phys.Chem. 73,266 (1969).
- TAMAMUSHI, R., ISHIBASHI, K. y TANAKA, N.; Z.Phys.Chem.Neue Folge, 35,209 (1962).
- TAMAMUSHI, R. y TANAKA, N.; Z.Phys.Chem.Neue Folge, 39,117 (1963).
- TANAKA, N., AOKI, Y. y YAMADA, A.; Electrochim.Acta 14,1155 (1969).
- TREADWELL, F.P.; "Tratado de Química Analítica", Ed.M.Marin, Barcelona (1945).
- TURNHAM, D.S.; J.Electroanal.Chem. 10,19 (1965).
- VAVRICKA, S. y KORYTA, J.; Coll.Czech.Chem.Comm. 29, 2551 (1964).
- VAVRICKA, S. y KORYTA, J.; Coll.Czech.Chem.Comm. 32,2346 (1967).

- VERDIER, E., BENNES, R. y BALETTE, B.; J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 31,463 (1971).
- VIDULICH, G.A., ANDRADE, J.R., BLANCHETTE, P.P. y GILLIGAN, T.J.; The S. of Phys. Chem. 73,1621 (1969).
- VOLD, R.L., DANIEL, E.S. y CHAN, S.O.; J. Am. Chem. Soc. 92,6771 (1970).
- Von HIPPEL, P.H. y WONG, K.Y.; J. Biol. Chem. 240,3909 (1965).
- WEBER, J. y KOUTECKY, J.; Chem. Listy 49,562 (1955).
- WETLAUFER, D.B., MALIK, S.K., STOLLER, L. y COFFIN, R.L.; J. Am. Chem. Soc. 86,508 (1964).
- WU, Y.C. y FRIEDMAN, H.L.; J. Phys. Chem. 70,166,814 (1966).
- ZWANZIG, R.; J. Chem. Phys. 38,1603 (1963).

A P E N D I C E

INSTRUCCIONES

Registro 1		Registro 2		Registro F		Registro E		Registro D	
1	AV	25		49		73		97	
2	S (i _d)	26		50		74		98	
3	B/↑	27		51		75		99	
4	S (a)	28		52		76		100	
5	B↑	29		53		77		101	
6	B/↓	30		54		78		102	
7	B:	31		55		79		103	
8	A ∅	32		56		80		104	
9	V	33		57		81		105	
10		34		58		82		106	
11		35		59		83		107	
12		36		60		84		108	
13		37		61		85		109	
14		38		62		86		110	
15		39		63		87		111	
16		40		64		88		112	
17		41		65		89		113	
18		42		66		90		114	
19		43		67		91		115	
20		44		68		92		116	
21		45		69		93		117	
22		46		70		94		118	
23		47		71		95		119	
24		48		72		96		120	

GRÁFICAS SIGU. - 8457b

Constantes en Tarjeta:

Descripción del Programa:

El programa calcula: $\frac{i_d}{a}$

donde "a" puede ser la concentracion o la altura, h, elevada a 2/3.

Se utiliza con 4 cifras decimales.

Ordenes:

- 1.- Pulsar V.
- 2.- Introducir i_d .
- 3.- Pulsar S.
- 4.- Introducir "a".
- 5.- Pulsar S.

Con A ϕ nos da la la relacion i_d/a .

Para nuevas parejas no es preciso pulsar V.

Datos a Registrar:

i_d , corriente de difusion en μA .

C, concentracion mM.

$h^{2/3}$, altura de mercurio en $cm^{2/3}$.

INSTRUCCIONES

Registro 1		Registro 2		Registro F		Registro E		Registro D	
1	AV	25		49		73		97	
2	S (D ₀)	26		50		74		98	
3	↓	27		51		75		99	
4	S (η ₀)	28		52		76		100	
5	x	29		53		77		101	
6	B/↑	30		54		78		102	
7	BV	31		55		79		103	
8	S (D _i)	32		56		80		104	
9	↓	33		57		81		105	
10	S (η _i)	34		58		82		106	
11	x	35		59		83		107	
12	B/:	36		60		84		108	
13	A∅	37		61		85		109	
14	CV	38		62		86		110	
15	V	39		63		87		111	
16		40		64		88		112	
17		41		65		89		113	
18		42		66		90		114	
19		43		67		91		115	
20		44		68		92		116	
21		45		69		93		117	
22		46		70		94		118	
23		47		71		95		119	
24		48		72		96		120	

GRÁFICAS SIGU. - 84570

Constantes en Tarjeta:

Descripción del Programa:

Calcula:

$$(D.\eta)_{rel.} = \frac{(D.\eta)_{H_2O}}{(D.\eta)_{\%urea}}$$

Se hace uso de la subrutina interna en un programa AV...BV.....CV...V.

Se utiliza con 4 cifras decimales.

Ordenes:

- 1-Pulsar V
- 2-Introducir "D" del agua.
- 3-Pulsar S.
- 4-Introducir "η" del agua.
- 5-Pulsar S.
- 6-Introducir "D" de un % determinado.
- 7-Pulsar S.
- 8-Introducir "η" correspondiente al último D.
- 9-Pulsar S.

En A◊ nos da el resultado.

Para los siguientes % no se puede pulsar V.

Datos a Registrar:

- | | | |
|----------------|---|------------|
| D ₀ | } | Para el 0% |
| η ₀ | | |
| D _i | } | |
| η _i | | |

INSTRUCCIONES

Registro 1		Registro 2		Registro F		Registro E		Registro D	
1	AV	25	D/+	49		73		97	
2	S (a)	26	A \diamond	50		74		98	
3	B/ \uparrow	27	CV	51		75		99	
4	S (b)	28	V	52		76		100	
5	B \uparrow	29		53		77		101	
6	B \downarrow	30		54		78		102	
7	B/-	31		55		79		103	
8	C \updownarrow	32		56		80		104	
9	S (c)	33		57		81		105	
10	C/ \uparrow	34		58		82		106	
11	BV	35		59		83		107	
12	S (d)	36		60		84		108	
13	D/ \uparrow	37		61		85		109	
14	D/ \downarrow	38		62		86		110	
15	S (e)	39		63		87		111	
16	-	40		64		88		112	
17	D \updownarrow	41		65		89		113	
18	D \downarrow	42		66		90		114	
19	C/x	43		67		91		115	
20	C:	44		68		92		116	
21	A \diamond	45		69		93		117	
22	D \downarrow	46		70		94		118	
23	B/x	47		71		95		119	
24	C:	48		72		96		120	

GRÁFICAS BIGU. - 84572

Constantes en Tarjeta:

Descripción del Programa:

El programa calcula Q_D y $\log D_0$ a partir de:

$$D = D_0 \cdot e^{Q_D/RT} \quad \equiv \quad \log D = \log D_0 + \frac{Q_D}{2,3RT}$$

Se hace uso de la subrutina del programa 2.

Si los puntos de referencia que se toman como abscisas a y b son los mismos, solo es preciso ir introduciendo los correspondientes valores de d y e, volviendo el programa, mediante la subrutina, a la orden nº 5. Si se cambia de abscisa(s) hay que volver a la orden nº 1.

Se utiliza con 4 cifras decimales.

Ordenes:

- 1.- Pulsar V.
- 2.- Introducir a y pulsar S.
- 3.- " b " " "
- 4.- " c " " "
- 5.- " d " " "
- 6.- " e " " "

Los resultados saldrán impresos en el orden:

$$A \diamond = Q_D$$
$$A \diamond = \log D_0$$

Datos a Registrar:

- $1/T_1 \equiv a$ $T_1 > T_2$
 $1/T_2 \equiv b$
 $2,3R \equiv c$
 $\log D_{T_1} \equiv d$
 $\log D_{T_2} \equiv e$

INSTRUCCIONES

Registro 1		Registro 2		Registro F		Registro E		Registro D	
1	AV	25		49		73		97	
2	S (n)	26		50		74		98	
3	B/↑	27		51		75		99	
4	S (B")	28		52		76		100	
5	B↑	29		53		77		101	
6	BV	30		54		78		102	
7	S (ε)	31		55		79		103	
8	C/↑	32		56		80		104	
9	C/↓	33		57		81		105	
10	A√	34		58		82		106	
11	B+	35		59		83		107	
12	C/x	36		60		84		108	
13	D↓	37		61		85		109	
14	B/↓	38		62		86		110	
15	D:	39		63		87		111	
16	A ∅	40		64		88		112	
17	CV	41		65		89		113	
18	V	42		66		90		114	
19		43		67		91		115	
20		44		68		92		116	
21		45		69		93		117	
22		46		70		94		118	
23		47		71		95		119	
24		48		72		96		120	

GRÁFICAS SIGU. - 04570

Constantes en Tarjeta:

Descripción del Programa:

El programa calcula la expresión:

$$29,58 \cdot \log f_s \cdot \frac{\epsilon_0 \cdot \sqrt{\epsilon_0 + B''}}{\epsilon \cdot \sqrt{\epsilon + B''}} \equiv \frac{n}{\epsilon (\sqrt{\epsilon + B''})}$$

Se hace uso de la subrutina del programa 2.

El subíndice cero indica que se está haciendo referencia al valor en agua. Solo se pulsa V al cambiar de temperatura.

Se utiliza con 4 cifras decimales.

Ordenes:

- 1.- Pulsar V.
- 2.- Introducir n y pulsar S
- 3.- " B'' "
- 4.- " ε "

Con A ◊ nos dará el valor 29,58 log f_s.

No se pulsa V hasta que se vaya a dar otra temperatura.

Datos a Registrar:

$$29,58 \log f_s \cdot \epsilon_0 (\sqrt{\epsilon_0 + B''}) \equiv n$$

B''

ε

Los valores de B'' son, para las distintas temperaturas:

- 3,2993 para 5°C
- 3,2415 para 15°C
- 3,1867 para 25°C
- 3,1346 para 35°C

INSTRUCCIONES

Registro 1		Registro 2		Registro F		Registro E		Registro D	
1	AV	25		49		73		97	
2	S (D _{S0})	26		50		74		98	
3	B/↑	27		51		75		99	
4	S (f _{S0})	28		52		76		100	
5	B↑	29		53		77		101	
6	B↓	30		54		78		102	
7	B/+	31		55		79		103	
8	A◇	32		56		80		104	
9	D/↓	33		57		81		105	
10	BV	34		58		82		106	
11	S (D _S)	35		59		83		107	
12	C/↑	36		60		84		108	
13	S (f _S)	37		61		85		109	
14	↓	38		62		86		110	
15	C/+	39		63		87		111	
16	A◇	40		64		88		112	
17	D/-	41		65		89		113	
18	A◇	42		66		90		114	
19	CV	43		67		91		115	
20	V	44		68		92		116	
21		45		69		93		117	
22		46		70		94		118	
23		47		71		95		119	
24		48		72		96		120	

Constantes en Tarjeta:

Descripción del Programa:

Se calcula la expresión:

$$\frac{e}{2n} \log D_s - \frac{e}{n} \log f_s \equiv \Delta E_{\frac{1}{2}}^r$$

Se hace uso de la subrutina expuesta en el programa número 2.

El subíndice cero, indica que se está haciendo referencia al 0%. La subrutina nos permite introducir nuevas parejas de valores, D_s-f_s , para los demás % en el mismo electrolito, volviendo a la orden número 4.

Al cambiar de electrolito es únicamente cuando se pulsa de nuevo V.

Se utiliza con 4 cifras decimales.

Ordenes:

- 1.- Pulsar V.
- 2.- Introducir D_{s_0} y pulsar S.
- 3.- " f_{s_0} " " "

Con A nos da:

A = $E_{\frac{1}{2}}$ del ión X^- al 0%

- 4.- Introducir D_s y pulsar S.
- 5.- " f_s " " "

Los resultados serán:

A = $E_{\frac{1}{2}}$ del ión X^- a otro tanto por ciento

A = $E_{\frac{1}{2}}$ del ión X^- respecto al 0%

Datos a Registrar:

$$\frac{e}{2n} \log D_s \equiv D_s$$

$$\frac{e}{n} \log f_s \equiv f_s$$

INSTRUCCIONES

Registro 1		Registro 2		Registro F		Registro E		Registro D	
1	AV	25		49		73		97	
2	S (a)	26		50		74		98	
3	B/↑	27		51		75		99	
4	S (b)	28		52		76		100	
5	B↑	29		53		77		101	
6	B/↓	30		54		78		102	
7	B-	31		55		79		103	
8	A∅	32		56		80		104	
9	BV	33		57		81		105	
10	S (c)	34		58		82		106	
11	C/↑	35		59		83		107	
12	S (d)	36		60		84		108	
13	C↑	37		61		85		109	
14	C/↓	38		62		86		110	
15	C-	39		63		87		111	
16	A∅	40		64		88		112	
17	C/↓	41		65		89		113	
18	B/-	42		66		90		114	
19	A∅	43		67		91		115	
20	CV	44		68		92		116	
21	V	45		69		93		117	
22		46		70		94		118	
23		47		71		95		119	
24		48		72		96		120	

GRÁFICAS SIGU. - 8457b

Constantes en Tarjeta:

Descripción del Programa:

Calcula:

$$\left(E_{\frac{1}{2}}^r\right)_{\text{corr.}} \quad \text{y} \quad \left(\Delta E_{\frac{1}{2}}^r\right)_{\text{NaNO}_3}$$

Se hace uso de la subrutina del programa nº 2

La subrutina nos permite obtener además los $E_{\frac{1}{2}}^r$ referidos al NaNO_3 .

Se utiliza con 3 cifras decimales.

Ordenes:

- 1.- Pulsar V.
- 2.- Introducir "a" y pulsar S.
- 3.- " " "b" y pulsar S.
Con A \diamond nos da el $\left(E_{\frac{1}{2}}\right)_{\text{corr.}}$

para el NaNO_3 .

- 4.- Introducir "c" y pulsar S.
- 5.- Introducir "d" y pulsar S.
Con A \diamond nos da los siguientes resultados:

A \diamond $\left(E_{\frac{1}{2}}\right)_{\text{corr.}}$ para el Na^+X^- .

A \diamond $\left(\Delta E_{\frac{1}{2}}\right)_{\text{NaNO}_3}$ para Na^+X^- .

Datos a Registrar:

$$\left(E_{\frac{1}{2}}\right)_{\text{NO}_3^-} \equiv a$$

$$\left(\Delta E_{\frac{1}{2}}\right)_{\text{NO}_3^-} \equiv b$$

$$\left(E_{\frac{1}{2}}\right)_{\text{X}^-} \equiv c$$

$$\left(\Delta E_{\frac{1}{2}}\right)_{\text{X}^-} \equiv d$$

INSTRUCCIONES

Registro 1		Registro 2		Registro F		Registro E		Registro D	
1	AV	25		49		73		97	
2	S (a)	26		50		74		98	
3	B/↑	27		51		75		99	
4	S (b)	28		52		76		100	
5	B↑	29		53		77		101	
6	BV	30		54		78		102	
7	S (α)	31		55		79		103	
8	C/↑	32		56		80		104	
9	S (E ₂ ^F)	33		57		81		105	
10	C↑	34		58		82		106	
11	S (E ₃ ^F)	35		59		83		107	
12	↓	36		60		84		108	
13	C-	37		61		85		109	
14	D/↑↓	38		62		86		110	
15	C/↓	39		63		87		111	
16	B/x	40		64		88		112	
17	D/x	41		65		89		113	
18	B+	42		66		90		114	
19	A◇	43		67		91		115	
20	CV	44		68		92		116	
21	V	45		69		93		117	
22		46		70		94		118	
23		47		71		95		119	
24		48		72		96		120	

GRÁFICAS SIGÜ. - 8457b

Constantes en Tarjeta:

Descripción del Programa:

Se calcula la expresión:

$$\log \Delta = \frac{nF}{2,3RT} (E_{\frac{1}{2}}^i - E_{\frac{1}{2}}^r) - \frac{1}{2} \log \tau + 0,053$$

Se hace uso de la subrutina del programa nº 2.

Se utiliza con 7 cifras decimales.

Ordenes:

- 1.- Pulsar V.
- 2.- Introducir "a" y pulsar S.
- 3.- " " "b" " " "
- 4.- " " α " " "
- 5.- " " $E_{\frac{1}{2}}^i$ " " "
- 6.- " " $E_{\frac{1}{2}}^r$ " " "

En A \diamond nos da el resultado.

El registro V no lo pulsaremos hasta que vayamos a cambiar de temperatura y/o de vida de gota.

Datos a Registrar:

$$\frac{nF}{2,3RT} \equiv a$$
$$- \frac{1}{2} \log \tau + 0,053 \equiv b$$

α

$E_{\frac{1}{2}}^i$

$E_{\frac{1}{2}}^r$

INSTRUCCIONES

Registro 1		Registro 2		Registro F		Registro E		Registro D	
1	AV	25	A/Y	49	V	73		97	
2	E/κ	26	A+	50		74		98	
3	S(Δ)	27	/↕	51		75		99	
4	E↑	28	D↑	52		76		100	
5	AW	29	-	53		77		101	
6	S $\begin{pmatrix} x \\ x' \end{pmatrix}$	30	/V	54		78		102	
7	D↑	31	Y	55		79		103	
8	S $\begin{pmatrix} b \\ b' \end{pmatrix}$	32	A/V	56		80		104	
9	B↑	33	B↓	57		81		105	
10	A/↑	34	CX	58		82		106	
11	D/↓	35	C↓	59		83		107	
12	C↑	36	Y	60		84		108	
13	AY	37	AZ	61		85		109	
14	B↓	38	C↓	62		86		110	
15	A√	39	E/↕	63		87		111	
16	B↓	40	A+	64		88		112	
17	B-	41	/W	65		89		113	
18	A↓	42	W	66		90		114	
19	/Z	43	A/W	67		91		115	
20	Z	44	↓	68		92		116	
21	A/Z	45	E/X	69		93		117	
22	D↓	46	A√	70		94		118	
23	/Y	47	EX	71		95		119	
24	Z	48	A◇	72		96		120	

Constantes en Tarjeta:

Descripción del Programa:

Calcula la expresión:

$$k_s = \Delta \cdot (D_o^{1-\alpha} \cdot D_r^\alpha)^{\frac{1}{2}} \equiv \Delta (b^x \cdot b^{x'})^{\frac{1}{2}}$$

que da la constante específica de velocidad de procesos "casi-reversibles".

Se hace uso de la subrutina de exponenciales, b^x , ($0 \leq x < 1$, $b \geq 0$). El salto condicionado, /W, permite utilizarla por dos veces. Calcula en primer lugar b^x y, en segunda vuelta, $b^{x'}$.

Se utiliza con 10 cifras decimales.

Ordenes:

- 1-Pulsar V
- 2-Introducir Δ y pulsar S
- 3- " x " "
- 4- " b " "

(el cálculo se prolonga aproximadamente minuto y medio).

- 5-Introducir x' y pulsar S
- 6- " b' " "

El resultado queda inscrito en A \diamond

Pulsando V puede iniciarse un nuevo cálculo

Datos a Registrar:

$$\begin{aligned} \Delta & \\ 1 - \alpha & \equiv x \\ D_o & \equiv b \\ \hline \alpha & \equiv x' \\ D_r & \equiv b' \end{aligned}$$

Puntos de referencia:
AY, AW, aZ, aY, aV, aW.

Constante generada: 1

Registros de trabajo:

C, D, B, E, e.

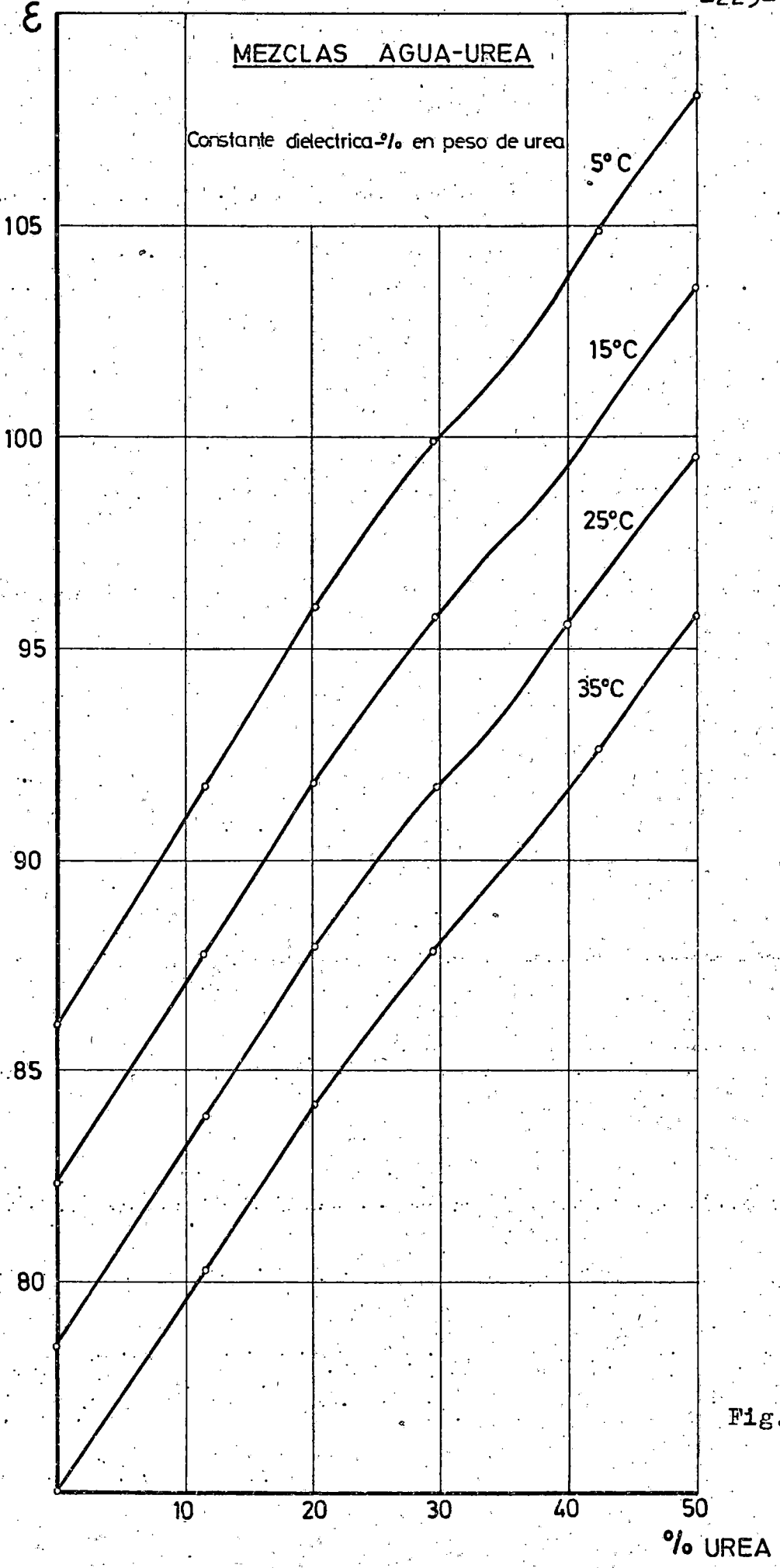


Fig. 1

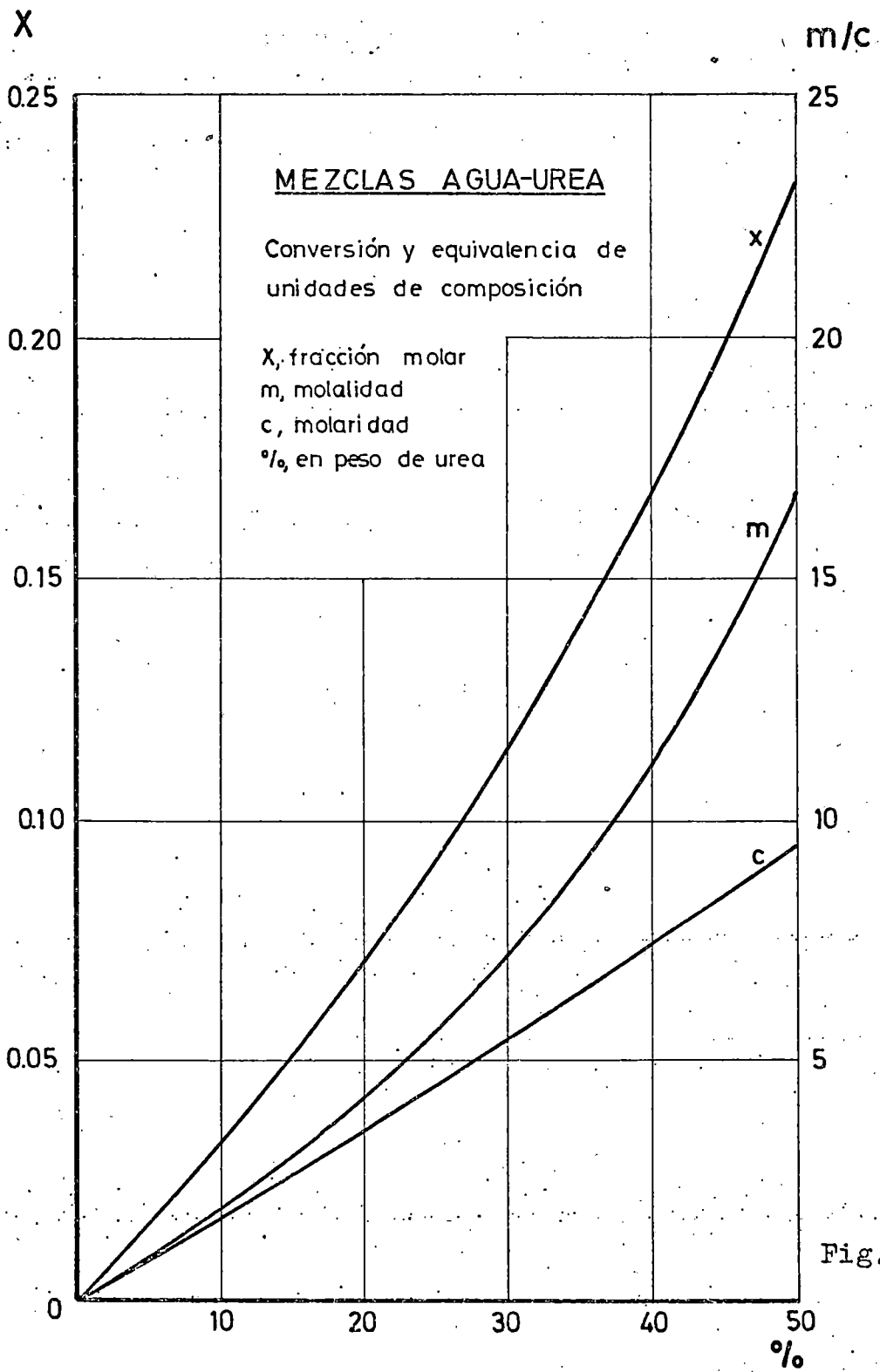


Fig. 2

I N D I C E

Contenido

Página

PARTE I.	INTRODUCCION	1
PARTE II.	APARATOS Y TECNICAS OPERATORIAS	
2.1	Aparatos, productos y disoluciones ..	7
2.1.1	Aparatos	7
2.1.2	Productos	9
2.1.3	Disoluciones	10
2.2	Métodos experimentales	11
2.2.1	Técnicas operatorias	11
2.2.2	Estudios a concentración variable	13
2.2.3	Variación de la presión de flujo	13
2.2.4	Influencia de la temperatura .	14
2.3	Obtención y análisis de datos	14
PARTE III.	RESULTADOS EXPERIMENTALES	
3.1	Morfología de las ondas	17
3.2	Magnitudes difusivas	17
3.2.1	Naturaleza difusiva de la descarga de Zn(II)	23
3.2.2	Coefficiente de temperatura de i_d	27
3.2.3	Constante y coeficiente de difusión	27
3.2.4	Parámetros de activación	37
3.3	Potenciales de semionda y parámetros cinéticos	37
3.3.1	Consideraciones generales ...	37
3.3.2	Descripción de un programa para el análisis de un pro- ceso "casi-reversible"	72

ContenidoPágina

a) Parte experimental	72
b) Proceso de cálculo	72
c) Listado del programa	77
d) Formatos de E/S	81
e) Explicación de símbolos ...	84
f) Ordinograma	86
g) Programa particular	90
h) Observaciones	92
i). Organigrama para un programa usando salida por "plotter"	94
3.3.3 Resultados	95
a) Potenciales de semionda ...	95
b) Parámetros cinéticos	95
3.4 Fenómenos de adsorción interfacial .	123

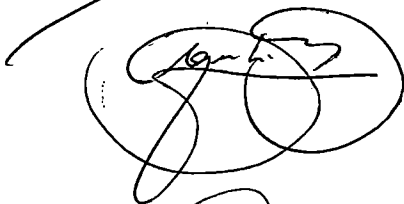
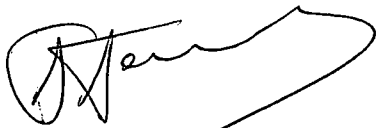
PARTE IV. DISCUSION DE RESULTADOS

4.1 Magnitudes difusivas	127
4.1.1 Consideraciones previas	127
a) Parámetros de transporte ...	127
b) Aplicación de la ecuación de Stokes y afines	132
c) Estructura del agua	134
d) Solvatación y transporte iónico	135
e) Solvatación y viscosidad ..	147
f). Efecto de la urea sobre la estructura del agua	151
4.1.2 Influencia del contenido de urea y del electrolito de fondo	158
4.1.3 Influencia de la temperatura..	176

<u>Contenido</u>	<u>Página</u>
4.2 Potenciales de semionda	179
4.3 Parámetros cinéticos	194
PARTE V. CONCLUSIONES	198
BIBLIOGRAFIA	201
APENDICE	207

La presente Tesis fué leída en La Laguna ante el Tribunal formado
Dr. Sauro Gómez (Presidente), Dr. Arenal Medina,
Dr. Rodríguez Ríos, Dr. Canache Rubio, Dra.
Sánchez-Pedraza Martínez.

Mercediendo la calificación de SOBRESALIENTE - CUM LAUDE por
La Laguna, 29 de Noviembre de 1974 unanimitad



Sánchez-Pedraza

