

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

FACULTAD DE QUIMICAS

CARACTERISTICAS TERMODINAMICAS Y CINETICAS
DE LOS PROCESOS DE REDUCCION ELECTRODICA
DE SULFUROS ORGANICOS



MEMORIA que presenta la Lcda.
M^a del Carmen AREVALO MORALES ante
la Facultad de Química de la Uni-
versidad de La Laguna, para optar
al Grado de Doctora en Ciencias.

La Laguna, 15 de Abril de 1985

M^e Carmen Arevalo



UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
FACULTAD DE QUIMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-FÍSICA

LA LAGUNA

AGUSTIN AREVALO MEDINA, CATEDRATICO Y DIRECTOR DEL
DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA DE LA UNIVERSIDAD
DE LA LAGUNA

CERTIFICA:

Que la presente Memoria realizada por la Lcda. Srta. M^a Carmen AREVALO MORALES para optar al Grado de Doctora en Ciencias Químicas, se ha realizado dentro de un marco de colaboración, sobre investigaciones en Electroquímica orgánica, entre el Instituto di Chimica Fisica de la Universidad de Padova (Italia) y este Departamento, bajo mi dirección.

La parte experimental se ha desarrollado en los laboratorios de ambos Centros, mayormente en el primero, a lo largo de tres Cursos académicos, habiendo orientado y supervisado el trabajo en el Instituto di Chimica Fisica de Padova, el Prof. Dr. Elio VIANELLO.

Y para que conste a los efectos formales de presentación ante la Facultad de Química, expido y firmo la presente certificación en La Laguna a dieciseis de Abril de mil novecientos ochenta y cinco

La realización de este Tesis ha sido posible gracias al apoyo económico del Ministerio de Educación y Ciencia al concederme, desde el Curso 1981-82 una Beca de Formación de Personal Investigador. Conste aquí mi testimonio de agradecimiento como beneficiaria.

Mi reconocimiento de gratitud al Prof. AREVALO por su dirección y por tantas cosas. También al Prof. VIANELLO por su cordial acogida en el Instituto di Chimica Fisica de Padova y por sus orientaciones y permanente estímulo a lo largo de estos años de investigación.

De modo muy especial deseo hacer patente mi agradecimiento a la Dra.M. Gabriella SEVERIN por su colaboración y tutela en la realización del trabajo y en mi formación electroquímica.

Me complace también manifestar mi afecto inolvidable a los excelentes amigos del Instituto que me ofrecieron su trato sincero y fraterno: Dra.GRIGGIO, Drs. SANDONA, MARAN, GENARO, FARNIA, CAPOBIANCO ... a Nives, siempre eficaz, y a Beatrice y Luciana.

Finalmente mi reconocimiento a todos los compañeros del Departamento y en especial al Dr.S.GONZALEZ por su inestimable ayuda.

A mis padres y hermanos

INDICE

1.- INTRODUCCION	1
2.- CONSIDERACIONES DE CARACTER GENERAL Y ASPECTOS TEORICOS	
2.1 - Características termodinámicas y cinéticas de los procesos electroódicos orgánicos	4
2.2 - Técnicas electroquímicas con control del potencial	7
2.3 - Voltametría con variación lineal del potencial	9
a) Proceso electroódico reversible	
b) Proceso electroódico totalmente irreversible	
c) Proceso de transferencia electrónica heterogénea acoplados a reacciones químicas homogéneas	
d) Proceso $E_r C_i$	
e) Proceso $E_q C_i$	
f) Procesos ECE	
g) Procesos con autoprotónación	
h) Electrocatálisis redox homogénea	
3.- APARATOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	
3.1 - Instrumentos	42
a) Instrumentación voltamétrica	
b) Potenciostato-culombímetro	
c) Cromatógrafo de fase líquida	
d) Ordenador	
3.2 - Productos químicos	46
a) Catalizadores	
b) Sulfuros	
c) Otros productos	
3.3 - Electroodos	50
a) Electroodos de trabajo	
b) Electroodos de referencia	
c) Contraelectrodo	
3.4 - Disolvente	52
a) N,N'-dimetilformamida	
b) Eliminación de trazas de humedad	
3.5 - Técnicas operatorias	55
a) Preparación de la célula y de las disoluciones	
b) Medidas del área electroódica	
c) Medidas de catálisis homogénea	

d) Electrolisis a potencial controlado	
e) Análisis mediante cromatografía en fase líquida	
4.- RESULTADOS Y DISCUSION	
4.1 - Comportamiento voltamétrico	65
a) Medidas preliminares	
b) Características voltamétricas	
c) Efecto de donadores de protón	
4.2 - Electrolisis a potencial controlado	83
4.3 - Mecanismo de reducción	88
4.4 - Catálisis redox homogénea	89
a) Determinación de los parámetros de transferencia electrónica homogénea	
b) Reducción a potencial controlado mediante catalizadores homogéneos	
c) Determinación de las constantes de velocidad de ruptura del enlace C-S	
4.5 - Medidas auxiliares	126
a) Area del electrodo	
b) Potencial de la doble capa	
c) Coeficiente de difusión	
4.6 - Determinación de las constantes standard de transferencia electrónica en el electrodo: Ph_3CSPh y PhCH_2Ph	136
a) Variación de E_p con v	
b) Relación $i_p - E_p$	
c) Medidas al pie de la onda	
4.7 - Análisis cinético de un mecanismo $E_i C_i E_r C_i$ con etapa final de autoprotonación	144
a) Resolución del sistema de ecuaciones diferenciales	
b) Determinación de la constante de velocidad de autoprotonación del Ph_2CHSPH	
c) Determinación de la constante standard de transferencia electrónica del Ph_2CHSPH	
4.8 - Síntesis de los resultados del estudio de los tres sulfuros	156
a) Trifenilmetilfenilsulfuro: Ph_3CSPH	
b) Fenilmetilfenilsulfuro : PhCH_2SPH	
c) Difenilmetilfenilsulfuro : Ph_2CHSPH	
5.- CONCLUSIONES	168
6.- BIBLIOGRAFIA	173

7.- APENDICES

- 7.1 - Análisis matemático del mecanismo de catálisis redox homogénea de un proceso bielectrónico 177
- 7.2 - Análisis matemático del mecanismo de catálisis redox homogénea en presencia de autoprotónación 188
- 7.3 - Resolución de las ecuaciones diferenciales por el método de las diferencias finitas 190

1.- INTRODUCCION

Hasta hace pocos años, en el ya amplio panorama de la literatura electroquímica orgánica, eran muy escasas las referencias acerca de la reducción electroquímica de sulfuros orgánicos del tipo tioéteres, probablemente a causa del valor muy negativo de los potenciales requeridos que impiden el uso de disolventes acuosos.

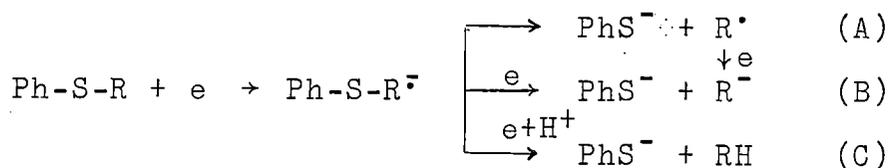
Los primeros resultados sistemáticos sobre la reducción de tioéteres que contienen al menos un grupo fenílico (Ph-S-R), se han obtenido de hecho en disolventes dipolares apróticos [1,2].

De modo general el proceso global de reducción es bi-electrónico e irreversible, con ruptura del enlace C-S. El mecanismo propuesto postula una etapa inicial, monoelectrónica, con formación de un radical anión primario el cual evoluciona por alguna de las siguientes vías:

A) Ruptura del enlace C-S dando tiofenato y un radical neutro reducible a carbanión en el potencial de formación

B) Reducción directa en el potencial de reducción, seguida de ruptura del enlace con formación de tiofenato y un carbanión

C) Reducción asistida por protones a tiofenato y un carbanión



Sin embargo, debido a la inestabilidad de las especies radicalarias y carbaniónicas, las pruebas suministradas sobre su existencia como intermediatos del proceso de reducción, son más bien indirectas y la importancia relativa de los tres mecanismos propuestos no ha sido todavía determinada.

En efecto, evidencias directas acerca de la naturaleza

de los intermedios sólo puede obtenerse en condiciones en las que se amortigüe su reactividad, por ejemplo operando a bajas temperaturas en disolventes que minimicen los procesos de transferencia protónica o, también, utilizando sustituyentes que estabilicen las especies radicalarias.

Se ha comprobado así, que los radicales aniones formados por transferencia monoeléctronica a partir de sulfuros análogos a aquellos que constituyen el objeto de esta Tesis, resultan fuertemente estabilizados por nitro-sustitución [3]. La evolución del radical bencil-p-nitrofenil sulfuro, es tan lenta que su cinética pudo ser estudiada con técnicas analíticas convencionales [3]. En el caso del bencil-dril derivado, la estructura del radical anión se determinó mediante resonancia paramagnética electrónica (EPR) a baja temperatura y la cinética de su transformación pudo seguirse electroquímicamente, por voltametría cíclica [4]. En el caso del radical anión trifenil-p-nitrofenil sulfuro, la ruptura del enlace C-S es tan rápida, que para determinar su constante de velocidad hubo de recurrirse a la electrocatálisis redox homogénea [5]. Una estabilización análoga del radical anión primario se da, probablemente, también en otros sulfuros nitrosustituídos [6-8]: 4-feniltionaftaleno; p-tiofenilbenzofenona y p-tiofenilbenzonitrilo [9], si bien en estos casos no se ha efectuado una investigación minuciosa sobre el mecanismo de reducción y la naturaleza de los intermedios.

Por lo que respecta al radical neutro y al carbanión intermedio, su naturaleza pudo demostrarse de modo directo en el caso del trifenilmetil-p-nitrofenil sulfuro [5] e indirectamente, a través del producto de dimerización, con el bencil-dril-p-nitrofenil sulfuro [4].

En todos los sulfuros sustituidos hasta aquí citados, la estabilización del radical anión primario permite que en el proceso de reducción se pueda individualizar la etapa monoeléctronica relativa a su formación y que su cinética de transformación, mediante la ruptura del enlace C-S, haya sido estudiada [3,4,5] en algunos casos. El mecanismo que mejor concuerda en estos casos con los datos experimentales es el (A).

Por lo que respecta a los sulfuros no sustituidos, en los cuales el proceso global es bielectrónico e irreversible, los datos disponibles indican que también en el difenilsulfuro, estudiado mediante electrocatalisis redox homogénea, el mecanismo de reducción es del tipo (A) [10].

En el caso del trifenilmetilfenil sulfuro, ha sido posible poner en evidencia el carbanión que se forma, como producto del proceso bielectrónico en ambiente fuertemente anhidro; determinar el potencial standard de la pareja carbanión/radical neutro y comprobar la identidad de este último mediante espectrometría EPR [11].

Sin embargo, el problema del mecanismo de reducción de los sulfuros no sustituidos y la caracterización termodinámica y cinética del proceso queda abierta.

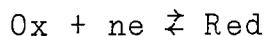
Con esta Tesis se pretende llevar a cabo una contribución al esclarecimiento de este problema. A tal fin se ha sometido a estudio el comportamiento voltamétrico de tres sulfuros no sustituidos: trifenilmetil, bencidril y bencilfenil sulfuro. De estos compuestos se han determinado los principales parámetros termodinámicos y cinéticos relativos a los procesos de transferencia electrónica y la constante de velocidad de ruptura del enlace C-S en los radicales aniones primarios, utilizando también la técnica de electrocatalisis redox homogénea. En particular, en el caso del bencidril derivado, se ha puesto en evidencia una reacción de transferencia protónica (autoprotonación) desde la molécula "parent", de partida, al carbanión y se ha elaborado la teoría de las curvas voltamétricas para este tipo de mecanismo.

El conjunto de los resultados conseguidos permite dar una primera respuesta a la cuestión: "Es el radical anión primario, efectivamente, un intermedio de la reacción o es la ruptura del enlace C-S concertada con la aceptación del segundo electrón?".

2.- CONSIDERACIONES DE CARACTER GENERAL
Y ASPECTOS TEORICOS.

2.1 - Características termodinámicas y cinéticas de los procesos electroquímicos orgánicos

Como se sabe, un proceso electroquímico global del tipo:



en el que una especie orgánica Ox, estable en disolución, se convierte en la especie Red, también estable en disolución, se describe en términos de la siguiente serie de etapas o procesos concurrentes:

i) Transferencia de Ox, o "transporte de masa" (TM), desde la disolución al electrodo y de Red en sentido contrario.

ii) Transferencia electrónica (TE) o intercambio de carga en la superficie del electrodo.

iii) Reacciones químicas que preceden o siguen a la TE. es el caso de:

a) reacciones que transcurren en fase homogénea, como transferencia de protones, isomerización, ruptura de enlaces, dimerización, etc., a expensas del reactivo y/o del producto de la TE

b) reacciones heterogéneas, como procesos de adsorción en el electrodo, descomposiciones catalíticas superficiales o auténticas reacciones químicas entre los reactivos y/o los productos de la TE y del propio material electroquímico.

Cada una de éstas etapas está controlada, de acuerdo con las condiciones experimentales, por su cinética y, en consecuencia, la velocidad del proceso global resulta ser, en general, una función compleja de la de las etapas simples. En condiciones en las cuales una de las etapas concurrentes tenga una velocidad muy inferior a la de las otras, la velocidad del proceso global coincide con la del proceso lento, considerando a éste como "rate determining step" o "rds".

La velocidad del proceso global referida a la unidad de

área electródica se mide a partir de la densidad de corriente j , o corriente por unidad de área, mediante la relación: $\tau = i/nFA = j/nF$. El parámetro cinético j y el parámetro energético E (potencial aplicado al electrodo) están ligados, en general, por una relación funcional. El valor de E depende a su vez de las características del proceso electródico, de acuerdo con el potencial de equilibrio de Nernst, y de sus características cinéticas. La diferencia $E - E_{eq} = \eta_{tot}$ define, de hecho, la "sobretensión" electródica, es decir, el exceso de energía necesario para que la reacción proceda a una determinada velocidad y totaliza la suma de los términos η_i asociados a la velocidad de las etapas que concurren en el proceso electródico global: $\eta_{tot} = \sum \eta_i$. Cuando el proceso está controlado por una "rds" su sobretensión coincide con la de dicha etapa.

Para el estudio completo de un proceso electródico es necesario por tanto:

- i) determinar la estequiometría de la reacción global, el rendimiento relativo a los productos y el coeficiente coulombimétrico (número de Faradays por mol de reactivo transformado)
- ii) definir las características de la relación funcional $i = f(E)$.

El objetivo consiste en:

- i) formular el mecanismo del proceso electródico, individualizando y caracterizando, cuando sea posible, los intermediatos de la reacción global
- ii) determinar los parámetros termodinámicos y cinéticos: Potencial standard, E^0 , coeficiente de transferencia α , constante de velocidad de la TE, constantes de velocidad y de equilibrio de las reacciones químicas que preceden o siguen la TE.

Los procesos electroquímicos que implican compuestos orgánicos, siguen, en general, mecanismos mucho más complicados que los relativos a especies inorgánicas. Si bien los procesos de TE transcurren en general en etapas monoelectr-

nicas (la Electroquímica orgánica es fundamentalmente una química de un electrón), las especies que se forman experimentan a menudo transformaciones muy rápidas que modifican su naturaleza y afinidad electrónica, dando lugar a procesos formalmente plurielectrónicos. Basta considerar que los productos de la primera TE son especies radicalarias, muy reactivas en general, que dan lugar a procesos de TE homogéneos (dismutaciones), de apareamiento (dimerizaciones), de ruptura de enlaces, etc.. Si se considera, además, que la reducción electroquímica de sustancias orgánicas (razonamiento también válido y extensible a procesos de oxidación) están en general asociados con la formación de especies básicas (radicales aniones, aniones, dianiones) que pueden experimentar procesos de transferencia protónica (TP) por parte de las sustancias ácidas presentes en disolución (disolvente, electrolito base, impurezas varias, etc.).

El uso generalizado de disolventes dipolares apróticos (dimetilformamida, acetonitrilo, dimetilsulfóxido, hexametilfosforamida, carbonato de propileno, etc.) en electroquímica orgánica responde, precisamente, al intento de anular o al menos minimizar, las complicaciones derivadas de los procesos de TP. Debe tenerse en cuenta también el notable poder disolvente de estos medios dipolares apróticos respecto a los compuestos orgánicos y a los intermediatos de reacción. Además, es interesante que los procesos de adsorción resultan notablemente disminuidos en estos ambientes.

Se justifica pues, la elección de la N,N-dimetilformamida (DMF) anhidra como disolvente en los estudios realizados en la presente Tesis. La adición controlada de donador de protón ha servido, en algunos casos, para caracterizar los procesos de TP.

Una ulterior simplificación del esquema cinético global se realiza de manera que:

- i) el proceso de TM de la especie electroactiva tenga lugar sólo por difusión
- ii) el paso de corriente no altere, apreciablemente, la

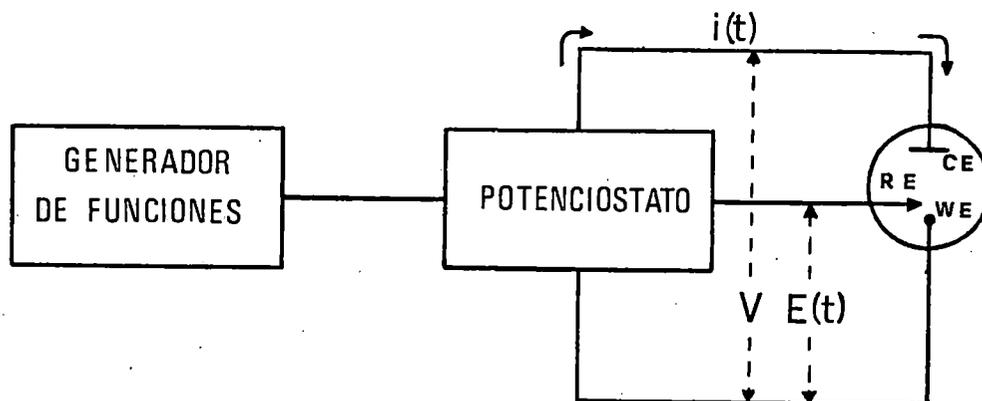
concentración de la especie electroactiva en la disolución.

Estas condiciones se realizan fácilmente en presencia de un electrolito de fondo, utilizando volúmenes de disolución relativamente grandes y electrodos de trabajo de pequeñas dimensiones ("microelectrodos") estacionarios respecto a la disolución. Al contrario, en los experimentos de electrolysis, realizados para determinar la estequiometría del proceso, se opera con macroelectrodos y disoluciones agitadas de modo que la transferencia de masa tenga lugar por convección.

2.2 - Técnicas electroquímicas con control del potencial

El estudio de las características cinéticas de un proceso electroódico en condiciones de TM controlada por difusión, se realiza, por lo general, perturbando uno de los parámetros electroquímicos del sistema (E ó i) y observando la relajación del sistema en las condiciones impuestas a partir de la variación en el tiempo del otro parámetro (i ó E), respectivamente. En los métodos más comunes, utilizados también en esta Tesis, la magnitud controlada (perturbada) es el potencial E , que constituye, por tanto, la variable independiente, mientras la función $i(t)$ es el observable experimental. La figura 2.1 ilustra el esquema eléctrico fundamental.

La función del potenciostato es la de garantizar que el potencial del WE, medido potenciometricamente respecto al RE con un circuito de alta impedancia, coincida en todo momento con el valor $E(t)$ programado mediante el generador de funciones. Es decir, se consigue que el potenciostato imponga entre el CE y el WE una tensión V suficiente para vencer la caída ohmica en la disolución (relativamente elevada en disolventes dipolares apróticos) y que el proceso electroódico discorra a un cierto valor de i . Dicho valor de i es el que corresponde, de acuerdo con la relación funcional $i=f(E)$ característica del proceso que ocurre en el WE, al aplicarle potencial $E(t)$ programado.



WE=ELECTRODO DE TRABAJO (WORKING ELECTRODE)
 RE=ELECTRODO DE REFERENCIA (REFERENCE ELECTRODE)
 CE=CONTRA-ELECTRODO (COUNTER ELECTRODE)

Figura 2.1

En las medidas descritas en ésta Tésis se han aplicado tres tipos de programas (o perturbaciones) del potencial $E(t)$:

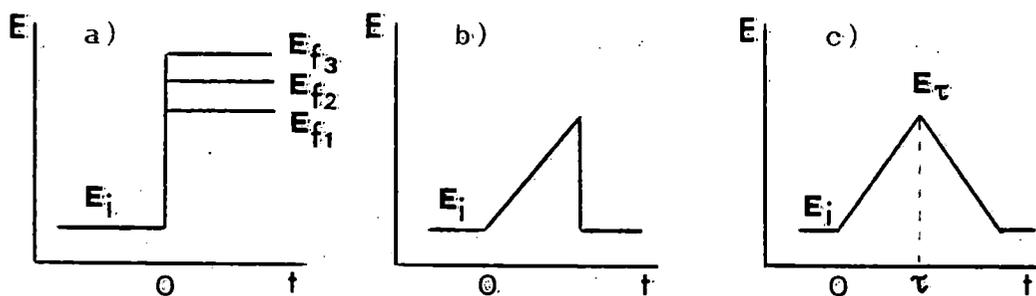


Fig.2.2

i) Escalón o salto de potencial (Figura 2.2a)

El programa de potencial está definido por las relaciones:

$$E = E_i \quad t=0 \quad (2.1)$$

$$E = E_f \quad t>0 \quad (2.2)$$

Ya que la cantidad medida es la corriente en función del tiempo $i(t)$, la técnica se define como "cronoamperometría con escalón de potencial" (potential step chronoamperometry: PSCA).

ii) Variación lineal del potencial (figura 2.2b)

El programa de potencial para el proceso de reducción de Ox, se expresa:

$$E = E_i + vt \quad (2.3)$$

E_i representa el potencial inicial y v su velocidad de variación ($v=cte$). También en este caso la variable medida es $i(t)$. Sin embargo, dada la relación lineal entre E y t , debe coincidir también con $i=f(E)$. La técnica se define por "voltametría con variación lineal del potencial" (linear sweep voltammetry: LSV).

iii) Variación lineal cíclica del potencial (Fig.2.2c) El programa del potencial está definido por las relaciones:

$$E = E_i - vt \quad 0 < t < \tau \quad (2.3)$$

$$E = E_i - 2v\tau - vt \quad t > \tau \quad (2.4)$$

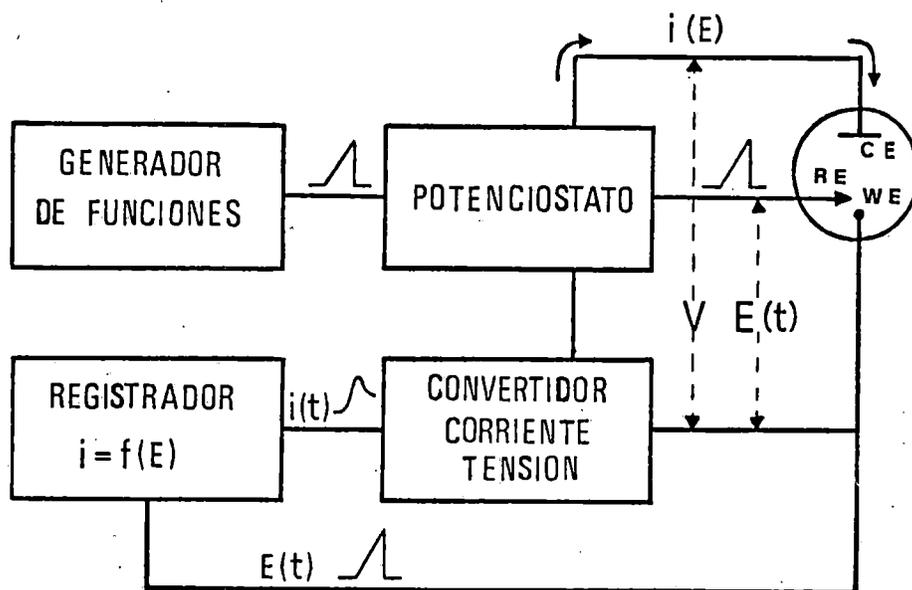
También aquí, la magnitud medida es del tipo $i=f(E)$ y la técnica se define abreviadamente como "voltametría cíclica" (cyclic voltammetry: CV).

Es evidente la ventaja de las técnicas con variación lineal del potencial, respecto a aquellas con escalón o salto de potencial. Con las primeras la relación $i=f(E)$ se extiende de hecho a todo el intervalo de potencial explorado en un sólo experimento. Con la segunda, sin embargo, la relación $i=f(E)$ debe ser construida a partir de $i=f(t)$ obtenida a intervalos discontinuos de potencial (valor de $|E_i - E_f|$) sucesivamente crecientes.

La mayoría de las medidas de éste Tesis se han efectuado mediante LSV y CV. La técnica PSCA se ha utilizado exclusivamente en medidas de coeficientes de difusión e indirectamente para conocer el área del electrodo.

2.3 - Voltametría con variación lineal del potencial

El esquema básico del método, derivado del de la figura 2.1, se representa en la Figura 2.3. El eje horizontal del registrador está alimentado con la señal $E=f(t)$ y el eje vertical con una tensión correspondiente a la respues-



WE = ELECTRODO DE TRABAJO (WORKING ELECTRODE)
 RE = ELECTRODO DE REFERENCIA (REFERENCE ELECTRODE)
 CE = CONTRA ELECTRODO (COUNTER ELECTRODE)

Figura 2.3

ta $i(t)$, de modo que la curva registrada es del tipo $i=f(E)$. Tanto la forma como las propiedades de la función $i=f(E)$ dependen de las características termodinámicas y cinéticas del proceso electroquímico.

A continuación se expone, de manera necesariamente resumida, la teoría de las curvas voltamétricas en orden a fundamentar los esquemas cinéticos relevantes a los fines de ésta Tesis.

a) Proceso electroquímico reversible

El tipo de proceso electroquímico más simple, es aquel en el cual la cinética de la TE es mucho más rápida que la de TM por difusión y las eventuales reacciones químicas, asociadas a la TE, son reversibles y muy rápidas de modo que se mantienen en todo momento las condiciones de equilibrio.

En estas condiciones, la concentración en la superficie electroquímica de las especies implicadas en la TE están ligadas al potencial del electrodo por la ecuación de Nernst.

Un proceso de este tipo se denomina "nernstiano" o, con menos propiedad, "reversible".

La difusión de Ox hacia el electrodo así como la de la especie Red, que se forma, hacia la disolución, está regida por la ecuación diferencial lineal de Fick. En condiciones en las que el proceso de difusión tiene lugar sólo en la dirección perpendicular a la superficie plana del WE (difusión lineal "semiinfinita"), las ecuaciones de Fick para ambas especies son:

$$\partial C_{Ox}(x,t)/\partial t = D_O \partial^2 C_{Ox}(x,t)/\partial x^2 \quad (2.5)$$

$$\partial C_{Red}(x,t)/\partial t = D_R \partial^2 C_{Red}(x,t)/\partial x^2 \quad (2.6)$$

dónde $C_{Ox}(x,t)$ y $C_{Red}(x,t)$ representan la concentración de Ox y Red, respectivamente, en función de la distancia x al electrodo y del tiempo t y D_O y D_R los correspondientes coeficientes de difusión.

La solución de tales ecuaciones, bajo la forma de relaciones del tipo: $C=f(x,t)$, de las cuales se deduce la corriente i , mediante la expresión

$$i = nFAD_O (\partial C_{Ox}/\partial x)_{x=0} \quad (2.7)$$

exige que se definan las condiciones iniciales y de contorno del proceso. Para el caso que se considera tales condiciones son las siguientes:

-Condiciones iniciales: $t=0$ y $x>0$

$$C_{Ox}(x,0) = C_{Ox}^* \quad (2.8)$$

$$C_{Red}(x,0) = 0 \quad (2.9)$$

C_{Ox}^* representa la concentración analítica de Ox y se supone que es la única especie electroactiva presente inicialmente.

-Condiciones de contorno: $t>0$ y $x \rightarrow \infty$

$$C_{Ox}(\infty,t) = C_{Ox}^* \quad (2.10)$$

$$C_{Red}(\infty,t) = 0 \quad (2.11)$$

para $t>0$ y $x=0$

$$D_O (\partial C_{Ox}(0,t)/\partial x) + D_R (\partial C_{Red}(0,t)/\partial x) = 0 \quad (2.12)$$

dónde (2.12) establece la condición de "conservación del flujo". Finalmente, la ecuación de Nernst, válida con las concentraciones en la superficie del electrodo, puede expresarse como sigue, teniendo también en cuenta la variación temporal de E, según (2.3):

$$\theta = C_{Ox}(0,t)/C_{Red}(0,t) = \exp[nF(E-E^0)/RT] = \exp[nF(E_i - vt - E^0)/RT] \quad (2.13)$$

La dependencia de E con el tiempo, complica el problema desde el punto de vista matemático por lo que no es posible obtener la solución en forma cerrada. La solución numérica del problema [12] consiste en obtener $i=f(E)$ en la forma:

$$i = nFAC_{Ox}^* (\pi D_0 \sigma)^{1/2} \chi(\sigma t) \quad (2.14)$$

dónde σt es un parámetro adimensional definido por:

$$\sigma t = nF \cdot vt / RT = nF(E_i - E_t) / RT \quad (2.15)$$

$\chi(\sigma t)$ es la función calculada numéricamente y su representación puede verse en la Figura 2.4. Es evidente que i es proporcional a $C_{Ox}^* v^{1/2}$ a todos los valores de E. La corriente tiene un máximo o "corriente de pico" i_p , definido por:

$$i_p = 0.4463 nFAC_{Ox}^* (nF/RT)^{1/2} v^{1/2} D_0^{1/2} \quad (2.16)$$

expresando A en cm^2 ; C_{Ox}^* en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$; v en $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ y D_0 en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, el valor de i_p en Amperios a 25°C viene dado por:

$$i_p = 2.69 \cdot 10^{-5} n^{3/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_{Ox}^* \quad (2.17)$$

resulta también, a 25°C , que

$$E_{p/2} (\text{mV}) = E_{1/2} + 1.09RT/nF = E_{1/2} + 28/n \quad (2.18)$$

siendo $E_{1/2} = E^0 + (RT/nF)(D_0/D_R)^{1/2} \approx E^0$ si $D_0 \approx D_R$ (2.19)

$$y \quad E_p - E_{p/2} = 2.2RT/nF = 56.5/n \text{ (mV)} \quad (2.20)$$

Estas relaciones indican que E_p es independiente de v en tanto que $i_p \propto v^{1/2}$. Sin embargo, la relación $i_p/C_{Ox}^* v^{1/2}$, denominada "función de corriente", es independiente tanto de v como de C_{Ox}^* .

El cálculo de la curva $i=f(E)$ en CV de un proceso reversible, se efectúa a partir de las mismas ecuaciones diferenciales y condiciones iniciales válidas para LSV. La única diferencia es en la condición de contorno (2.13): se utiliza (2.4) en vez de (2.3) para $t > \tau$. El parámetro τ (algunos Autores lo representan por λ) es el tiempo de inversión al cabo del cual se invierte el signo de v . Este tiempo τ , está asociado al potencial de inversión E_τ .

También en este caso no se puede obtener $i=f(E)$, matemáticamente, de forma cerrada por lo que se recurre al cálculo numérico para su determinación. El desarrollo de las curvas puede verse en la figura 2.5 en las que se representa $i=f(t)$. En la práctica experimental corresponden a la respuesta de un instrumento registrador del tipo X-t. Con mayor frecuencia, las curvas se representan como $i=f(E)$, como se vé en la figura 2.6, así se obtienen experimentalmente al utilizar un registrador del tipo X-Y.

La ventaja de la CV consiste en la posibilidad de observar, cuando las condiciones y el mecanismo del proceso electroquímico lo permiten, la curva de oxidación de la especie Red producida junto al electrodo en la primera fase de reducción. Como muestra la figura 2.5 y 2.6 se individualizan, en este caso, dos valores de la corriente de pico: i_{pc} e i_{pa} , correspondientes a los procesos catódico (reducción de Ox) y anódico (oxidación de Red), respectivamente, así como dos valores del potencial de pico: E_{pc} y E_{pa} ligados a dichos procesos (también se simbolizan estos parámetros i_p^c , i_p^a , E_p^c y E_p^a).

La forma de la curva anódica depende, en general, de E_τ , en cuanto este parámetro condiciona los valores y perfiles de concentración de Ox y de Red en la zona de difusión. Sin embargo, cuando $E_\tau < E_p^c - 35/n$ (mV), las curvas anódicas tienen formas prácticamente constantes.

Los parámetros característicos de las curvas voltamétricas cíclicas, son, además de los indicados en el método LSV, los siguientes:

i) la relación i_p^a/i_p^c resulta muy próxima a 1 y es in-

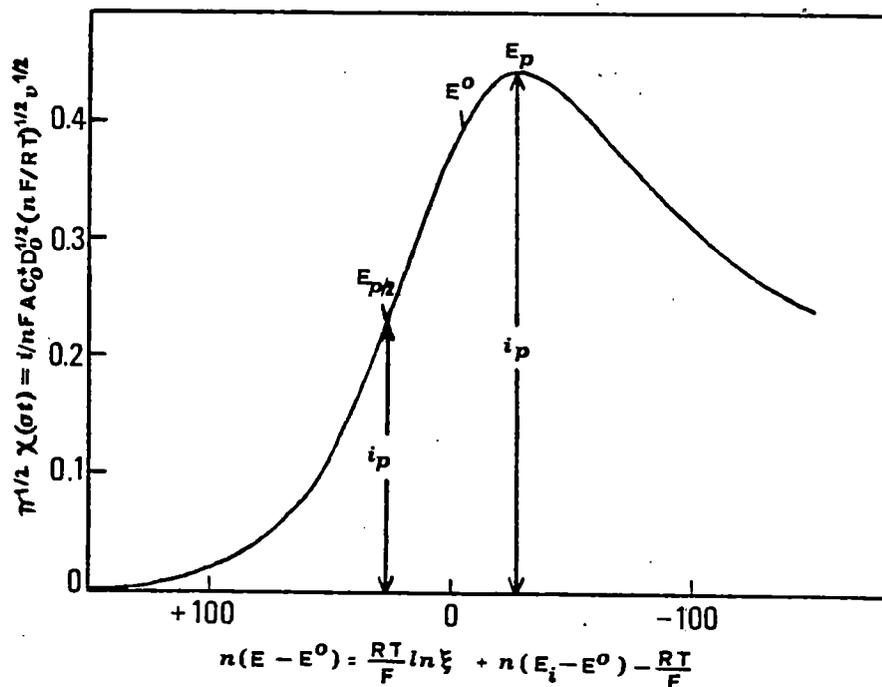


Fig.2.4

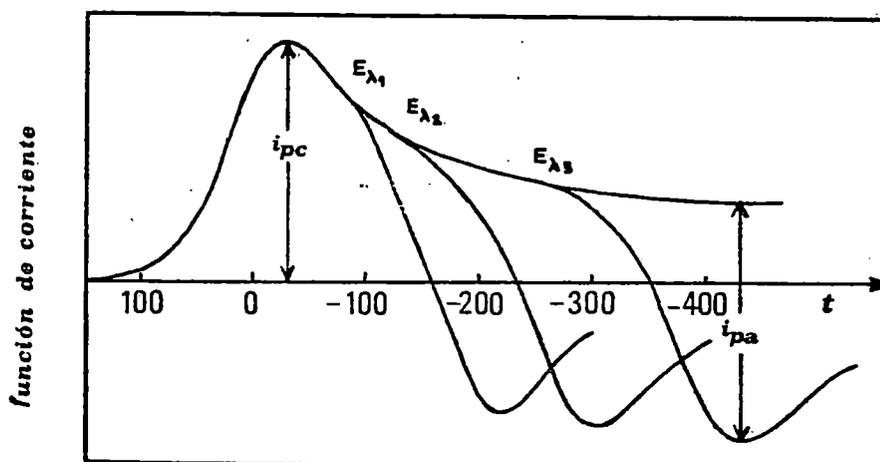


Fig.2.5

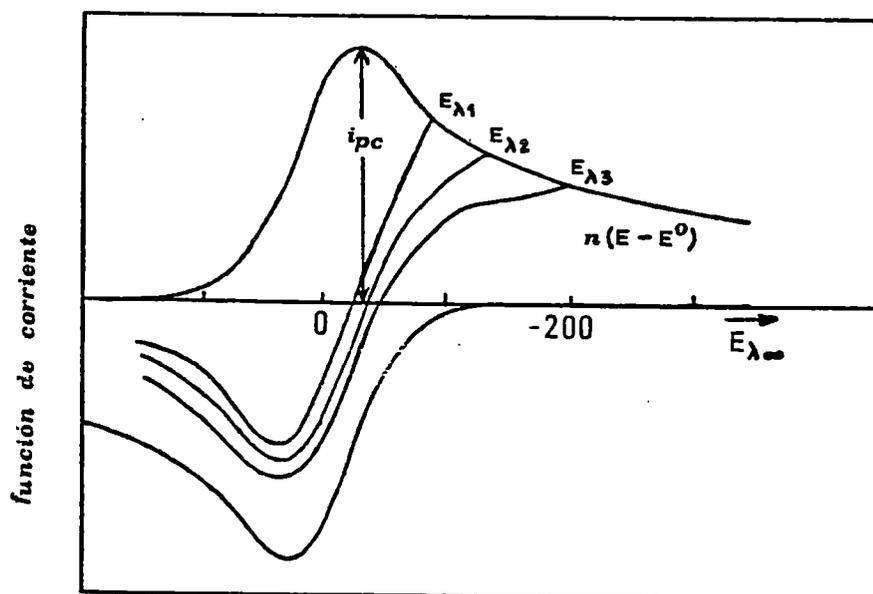


Fig.2.6

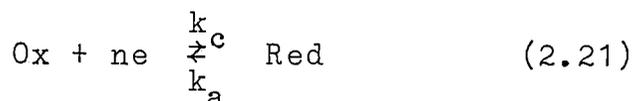
dependiente tanto de C_{Ox}^* como de v supuesto que $E_\tau < E_p^c - 35/n$ (mV)

ii) La diferencia $\Delta E_p = E_p^a - E_p^c$, en las mismas condiciones de E_τ , toma el valor: $\Delta E_p = 2.3RT/nF = 59/n$ (mV) a 25°C.

Particular atención debe ponerse en la determinación de i_p^a la cual debe medirse respecto al valor que la corriente catódica tendría al mismo valor de t en el cual aparece. Los valores de i_p^a/i_p^c y de ΔE_p , constituyen un criterio de diagnóstico útil para confirmar si el proceso en examen es de tipo nernstiano. En particular, la desviación de i_p^a/i_p^c respecto a la unidad es una indicación muy valiosa sobre la existencia de reacciones químicas asociadas a la TE.

b) Proceso electroódico totalmente irreversible

Consideramos ahora un proceso no nernstiano, para el cual las velocidades del proceso heterogéneo de TE en la superficie del electrodo



condicionan la velocidad de la reacción electroódica global. La velocidad del proceso de reducción (catódico) τ_c y del de oxidación (anódico) τ_a , están definidas por las relaciones:

$$\tau_c = k_c C_{Ox}(0, t) = i_c / nFA \quad (2.22a)$$

$$\tau_a = k_a C_{Red}(0, t) = i_a / nFA \quad (2.22b)$$

por lo que la velocidad neta del proceso que efectivamente tiene lugar en tales condiciones, viene dada por

$$\tau_{tot} = \tau_c - \tau_a = k_c C_{Ox}(0, t) - k_a C_{Red}(0, t) = i / nFA \quad (2.23)$$

Cuando el proceso de TE es la "rds", el valor de i se expresa según:

$$i = i_c - i_a = nFA |k_c C_{Ox}(0, t) - k_a C_{Red}(0, t)| \quad (2.24)$$

Las velocidades de los procesos heterogéneos se refieren, en general, a la unidad de área electródica y por tanto se expresan en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, por lo que las constantes de velocidad k_c y k_a tienen dimensiones de $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Estas constantes son función del potencial E aplicado al electrodo, según la bien conocida ecuación de Butler-Volmer

$$k_c = k_{el}^0 \exp[-\alpha n f (E - E^0)] \quad (2.25a)$$

$$k_a = k_{el}^0 \exp[(1-\alpha) n f (E - E^0)] \quad (2.25b)$$

dónde $f = F/RT$; α es el coeficiente de transferencia (expresión de la simetría de la barrera de energía asociada a la reacción (2.21) y k_{el}^0 (k_s en otras formulaciones) es la constante de velocidad standard, es decir el valor común de k_c y k_a cuando $E = E^0$. Combinando (2.24) y las (2.25), se tiene

$$i = nFAk_{el}^0 \{ C_{Ox}(0, t) \exp[-\alpha n f (E - E^0)] - C_{Red}(0, t) \exp[(1-\alpha) n f (E - E^0)] \} \quad (2.26)$$

k_{el}^0 es una medida de la velocidad con la cual el sistema accede a las condiciones de equilibrio en el electrodo, definidas por la ecuación de Nernst.

Los valores más altos obtenidos para k_{el}^0 van de 1 a 10 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$, corresponden a sistemas que tienen una gran tendencia a comportarse reversiblemente (procesos nernstianos). Las ecuaciones (2.25) muestran que ambas k_c o k_a , pueden alcanzar valores elevados aún con k_{el}^0 pequeñas con tal que el potencial aplicado E esté suficientemente separado de E^0 . Sin embargo, las condiciones que favorecen p.ej. la reacción catódica, desfavorecen fuertemente la anódica y es en este sentido que sistemas caracterizados por valores bajos de k_{el}^0 ($k_{el}^0 < 10 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$) se comporten como totalmente irreversibles.

Para el cálculo de las curvas $i=f(E)$ correspondientes a un proceso de este tipo en las condiciones de LSV, se utilizan las ecuaciones diferenciales con las condiciones iniciales y de contorno adecuadas a un proceso irreversible. Así, la ecuación (2.13), que se refiere a la condición de equilibrio de Nernst, se sustituye por:

$$D_0 \left| \frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = k_c(t) C_{Ox}(0,t) = i/nFA \quad (2.27)$$

que muestra como el flujo de Ox al electrodo y por tanto i , dependen de la velocidad de la TE

$$k_c(t) = k_{el}^0 \exp\{-\alpha n_a f |E(t) - E^0|\} \quad (2.28)$$

y expresando $E(t)$ en función de (2.3)

$$k_c(t) = k_{el}^0 \exp\{-\alpha n_a f (E_i - E^0)\} \exp(\alpha n_a f v t) = k_{ci} \exp b \quad (2.29)$$

dónde k_{ci} representa el valor de k_c cuando $E = E_i$.

La solución numérica del problema [12] proporciona $i = f(E)$ de acuerdo con:

$$i = nFA C_{Ox}^* D_0^{1/2} v^{1/2} (\alpha n_a F / RT)^{1/2} \pi^{1/2} \chi(bt) \quad (2.30)$$

siendo $\chi(bt)$ la función calculada numericamente. Tal función, distinta de $\chi(\sigma t)$, del caso precedente, muestra que $i = f(E)$ tiene también en este caso un comportamiento con pico siendo el máximo $\pi^{1/2} \chi(bt) = 0.4958$. Introduciendo este valor en la (2.30) se obtiene la corriente de pico en Amperios (a 25°C)

$$i_p = 2.99 \cdot 10^5 n (\alpha n_a)^{1/2} A C_{Ox}^* D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (2.31)$$

Los valores característicos de E se expresan por las siguientes relaciones:

$$E_p = E^0 - (RT/\alpha n_a F) |0.780 + \ln(D_0^{1/2}/k_{el}^0) + \ln(\alpha n_a F v / RT)^{1/2}| \quad (2.32)$$

$$(E_p - E_{p/2}) = 1.857 RT / \alpha n_a F = 47.7 / \alpha n_a \quad (\text{mV}, 25^\circ\text{C}) \quad (2.33)$$

Resulta pues, que también en el caso de un proceso totalmente irreversible i_p es proporcional a C_{Ox}^* y a $v^{1/2}$. Sin embargo, E_p no es independiente de v , como en el caso anterior, sino que varía en $30/\alpha n_a$ (mV) al aumentar v en un factor de 10. La diferencia, o separación, $E_p - E^0$, depende además del valor de k_{el}^0 .

Una expresión muy útil para encontrar parámetros cinéticos del sistema, se obtiene combinando (2.31) y (2.32):

$$i_p = 0.227nFAC_{Ox}^*k_{el}^0 \exp -\alpha n_a F(E_p - E^0)/RT \quad (2.34)$$

Al representar valores de $\ln(i_p)$ frente a $E_p - E^0$, para diversos valores de v , se obtiene, si el proceso es totalmente irreversible, una recta cuya pendiente es proporcional a αn_a y su ordenada en el origen proporcional a k_{el}^0 .

Otra vía para obtener los parámetros cinéticos de la TE se basa en el hecho de que la corriente al pié de la curva $i=f(E)$ es decir para $i < i_p/10$ es, con buena aproximación, en procesos totalmente irreversibles, independiente de v . En estas condiciones se obtiene:

$$i = \alpha n F A C_{Ox}^* k_{el}^0 \exp | -\alpha n_a F(E - E^0)/RT | \quad (2.35)$$

Conviene señalar por último, que el estudio de procesos totalmente irreversibles en las condiciones de CV no aporta ninguna contribución adicional ya que la especie Red, por definición, no se reoxida y por tanto no aparece en el voltagrama componente anódica alguna.

c) Procesos de transferencia electrónica heterogénea acoplados a reacciones química homogéneas.

Como ya se ha indicado, las reacciones electroquímicas de sustancias orgánicas están, en general, asociadas a reacciones químicas en las que intervienen los productos y, en algún caso, también los reactivos del proceso TE. Cuando tales reacciones son suficientemente veloces y tienen lugar en una capa de poco espesor adyacente a la superficie electroquímica, (capa de reacción), perturban los gradientes de concentración originados por la difusión de Red y/o de Ox.

Por consiguiente, dependiendo del tipo particular de mecanismo, pueden resultar modificados los valores de los parámetros característicos de las curvas voltamétricas: i_p , E_p , i_p^a/i_p^c , etc., respecto a los que corresponden a las condiciones de difusión no perturbadas. La magnitud de la perturbación depende de la velocidad de la reacción química respecto a la del proceso de TE es decir, de cuanto avanza

esta reacción durante el tiempo de electrolisis τ , característico de la técnica utilizada.

Si se considera p.ej., la desaparición de un radical anión producido por la transferencia de un electrón a una sustancia orgánica neutra, y se toma como tiempo de vida del radical su periodo de semitransformación $t_{1/2}$, resulta, si la cinética de desaparición es de primer orden (p.ej. la ruptura de un enlace) $t_{1/2} = \ln 2/k$, ó de seguir un proceso de segundo orden (p.ej. la dimerización) $t_{1/2} = 1/kC$. En cualquier caso si $\tau \ll t_{1/2}$ el proceso electroódico no estará substancialmente perturbado por la reacción química. Si al contrario $\tau \gg t_{1/2}$ la perturbación será sensible.

En las condiciones de la LSV el valor de τ puede variarse en cinco órdenes de magnitud cambiando v de 10 mVs^{-1} a 1000 Vs^{-1} . Por tanto, ésta técnica resulta muy adecuada para el estudio de reacciones químicas cuyo $t_{1/2}$ varíe entre 1 y 10^{-4} s.

La comparación de las curvas voltamétricas experimentales con las relaciones $i=f(E)$ calculadas, proporciona, en general, valiosas indicaciones sobre el mecanismo del proceso electroódico y permiten obtener los parámetros termodinámicos y cinéticos de las reacciones químicas acopladas al proceso de TE.

El simbolismo empleado para indicar las diversas posibilidades de combinación entre procesos de TE en fase heterogénea y reacciones químicas en fase homogénea, utiliza el término " E_x " para indicar cualquier proceso de TE al electrodo (E_r , E_q , E_i , especifican si la transferencia de carga es reversible, cuasi-reversible o irreversible) y el término " C_x " para indicar cualquier reacción química (C_r y C_i especifican reacción reversible e irreversible).

d) Procesos $E_r C_i$

Este proceso corresponde al esquema cinético:



Z, representa una o más especies no electroactivas en la zona de potencial en la que produce la reducción de Ox. Un mecanismo de este tipo tiene lugar, p.ej., en la reducción de sulfuros análogos a los estudiados en ésta Tesis, cuando el anillo fenílico, unido al átomo de azufre, es p-nitro sustituido | 5 |.

Las ecuaciones diferenciales de la difusión de Ox y las condiciones iniciales y de contorno, coinciden con las de un proceso reversible (E_r). Respecto a la especie Red, la ecuación de Fick se modifica, dado que tal especie está implicada además de en el proceso de difusión en la reacción química. Ya que la velocidad de variación de C_{Red} , causada por la reacción en cualquier punto de la disolución a $t > 0$ viene dada por:

$$\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial t} = -kC_{Red}(x,t) \quad (2.37)$$

la ecuación de difusión de Red se modifica de acuerdo con:

$$\frac{\partial C_{Red}(x,t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_{Red}(x,t)}{\partial x^2} - kC_{Red}(x,t) \quad (2.38)$$

No es necesario escribir ecuación alguna para Z, pues en el caso de una reacción química irreversible (C_i) ésta especie no entra en la definición ni de la corriente i ni del potencial.

Las curvas voltamétricas, tanto lineales como cíclicas |13,12| han sido calculadas para distintos valores del parámetro adimensional $\lambda = kRT/vnF$ que es el parámetro de competición entre la reacción química y el proceso de difusión |14 |

Tanto la forma de las curvas catódicas como la función de corriente relativa en el pico ψ_p , varían muy poco al variar λ ($\psi_p = 0.446$ cuando $\lambda \rightarrow 0$ y $\psi_p = 0.496$ cuando $\lambda \rightarrow \infty$), como es razonable esperar dado que la reacción química sólo influye en la concentración de la especie reducida. Por la misma razón, tanto el valor de E_p como la relación i_p^a/i_p^c , son mucho más sensibles que ψ_p a la variación de λ .

Al variar λ se pueden individualizar tres tipos de comportamiento:

i) Cinética pura (KP)

A valores altos de λ , es decir valores altos de k y/o valores bajos de v , se establece en la capa delgada de reacción, adyacente al electrodo, un estado estacionario derivado de la mutua compensación entre la reacción química y el proceso de difusión, por lo cual C_{Red} es función de la distancia al electrodo e independiente del tiempo. En éstas condiciones el parámetro ψ_p resulta igual a 0.496, como en el caso de un proceso electroódico irreversible y el valor de i_p es proporcional a $v^{1/2}$. El potencial E_p que, a causa de la perturbación de C_{Red} debida a la reacción química, está desplazada a valores positivos respecto a los característicos de un proceso reversible (E_r), se desplaza hacia valores negativos al aumentar v , de acuerdo con:

$$E_p = E^0 - 0.780RT/nF + RT \ln \lambda / 2nF \quad (2.39)$$

A 25°C este desplazamiento es de 29.6/n mV por cada década de aumento de v . ($\partial E_p / \partial \log v = 29.6/n$ mV).

En CV el voltagrama aparece irreversible, ya que en estas condiciones el pico anódico debido a la reoxidación de Red no puede formarse.

ii) Difusión ordinaria (DO)

A valores bajos de λ , es decir $\lambda \rightarrow 0$, el efecto de la reacción química es despreciable, por lo que el proceso está controlado por la difusión. De hecho $\psi_p = 0.446$; i_p es proporcional a $v^{1/2}$ y E_p , cuyo valor coincide con el que corresponde a un proceso reversible, se hace independiente de v . También la forma de la curva, caracterizada por la diferencia $E_p - E_{p/2}$ resulta igual a la de un proceso reversible (E_r). Por análogas razones en CV se observa el pico anódico de reoxidación de Red con i_p^a / i_p^c tendiendo a 1.

iii) Cinética ordinaria (KO)

Con valores intermedios de λ el proceso electroódico

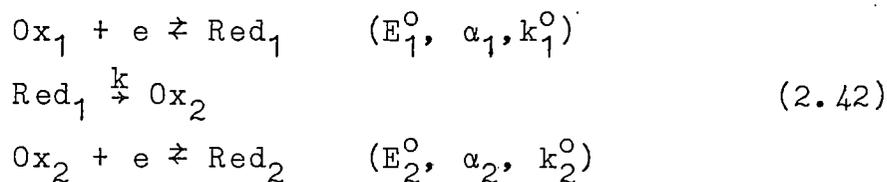
-- Supongamos el caso en el que $\lambda \rightarrow 0$ (cuasireversible, QR). Con valores de $\Lambda \rightarrow \infty$ (DO), el comportamiento del sistema será nernstiano y corresponde al caso visto anteriormente. Cuando $\Lambda \rightarrow 0$, se obtendrá un comportamiento totalmente irreversible (IR). La función de corriente $\psi_p = 0.496 \cdot \alpha^{1/2}$, la $i_p \propto v^{1/2}$ y E_p varía de forma lineal con $\log v$ con una pendiente de $29.6/\alpha n$ mV (a 25°C); que equivale a un desplazamiento de $59.1/n$ mV (cuando $\alpha=0.5$) en la dirección catódica, por incremento de 10 en v . Es decir, su comportamiento equivale a una TE totalmente irreversible, no complicada por reacción química.

-- Cuando el parámetro cinético $\lambda \rightarrow \infty$ (KI), la curva voltamétrica tiene siempre un comportamiento totalmente irreversible. A valores altos de Λ se está en el caso KP de un mecanismo $E_r C_i$. O bien cuando $\Lambda \rightarrow 0$ el comportamiento que resulta es IR, caracterizado por los parámetros ya descritos.

La zona en la que el comportamiento es mixto, es decir se manifiestan los efectos de la transferencia electrónica y de la reacción química sucesiva, irreversible, corresponde a valores de Λ y de λ , que cumplen: $-0.7 < \log \Lambda < 1.3$ y $-1.2 < \log \lambda < 0.8$, respectivamente.

f) Proceso ECE

Un proceso de reducción del tipo:



que implica dos etapas de transferencia electrónica en el electrodo separadas por reacciones químicas, se encuentra con gran frecuencia en electroquímica orgánica. Puede corresponder a comportamientos diferentes según los valores relativos de los diversos parámetros que se indican en (2.42).

Una primera clasificación se basa en el valor de la diferencia de potenciales $(E_1^0 - E_2^0)$, característico de ambos pro-

cesos de TE.

Nos limitamos al caso en el cual Ox_2 se reduce a potenciales mucho más positivos que Ox_1 y que la etapa química sea una reacción de primer orden.

La velocidad del proceso electroquímico global y por tanto el valor de la corriente, viene dada por la suma de las velocidades de ambas transferencias electrónicas

$$i = FA \left[D_{O1} \left(\frac{\partial C_{Ox1}}{\partial x} \right)_{x=0} + D_{O2} \left(\frac{\partial C_{Ox2}}{\partial x} \right)_{x=0} \right] \quad (2.43)$$

Como consecuencia, la descripción del sistema debe considerar también la contribución de las especies Ox_2 y Red_2 . Además de las ecuaciones diferenciales y condiciones de contorno ya indicadas para Ox_1 y Red_1 , que caracterizan el mecanismo EC, el sistema incluye también las ecuaciones que expresan la difusión y la formación -vía reacción química- de Ox_2 y las ecuaciones de difusión de Red_2 :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{Ox2}}{\partial t} &= D_{O2} \left(\frac{\partial^2 C_{Ox2}}{\partial x^2} \right) + kC_{Red1} \\ \frac{\partial C_{Red2}}{\partial t} &= D_{R2} \left(\frac{\partial^2 C_{Red2}}{\partial x^2} \right) \end{aligned} \quad (2.44)$$

Las condiciones iniciales y de contorno, esencialmente análogas a las del par $Ox1/Red1$, expresan el hecho que solo la especie $Ox1$ está presente inicialmente en disolución y caracterizan la segunda TE como nernstiana o dotada de una constante de velocidad elevada. Ya que en un mecanismo ECE resulta a veces útil hacer barridos de potencial que comprendan más de un ciclo, la relación potencial-tiempo vendrá dada por las expresiones:

$$E = E_1 - vt + (\eta-1)vt \quad (\text{para } \eta=1,3,5..) \text{ barrido cat.}$$

$$E = E_1 + vt - \eta vt \quad (\text{para } \eta=2,4,6..) \text{ barrido anod.}$$

El comportamiento del sistema está condicionado por los mismos parámetros que caracterizan el mecanismo EC además de los que caracterizan a la segunda TE. Se pueden distinguir fundamentalmente tres casos (además del obvio en el cual la reacción química no tiene lugar):

i) Las dos transferencias electrónicas, o al menos la primera, son reversibles.

Las variaciones se deben esencialmente al valor del parámetro cinético $\lambda = k/\sigma$. En general, en el primer barrido catódico se observa una sola onda voltamétrica. Si el valor de λ no es muy alto, en el barrido inverso tiene lugar la reoxidación de Red_1 y se observa un pico anódico a potenciales correspondientes al pico catódico (comparar con EC). Si el barrido se extiende hasta potenciales característicos del par Ox_2/Red_2 y si la segunda reducción es reversible, es posible observar un segundo pico anódico debido a la reoxidación de Red_2 a Ox_2 y un pico catódico. Debe indicarse que la observación o no de esta última pareja de picos está condicionada, en realidad, no solo por los propios parámetros de transferencia sino también por el sistema de reacciones químicas que sustraen p.ej. Red_2 . La altura relativa de los diversos picos y su localización en el eje de potenciales, depende asimismo del valor del parámetro λ ; en particular las ondas debidas al sistema Ox_2/Red_2 se observan sólo a valores no demasiado bajos de λ . A valores elevados de λ el primer pico catódico resulta sin componente anódica, la pareja de picos característica de Ox_2/Red_2 está totalmente desarrollada y la altura del primer pico catódico viene dada por:

$$i_p = 0.496 \cdot 2FAC (FDv/RT)^{1/2} \quad (2.45)$$

es decir, se sigue manteniendo la proporcionalidad con $v^{1/2}$ pero con una altura doble de la situación análoga del mecanismo EC. El potencial de pico es función del parámetro λ según:

$$E_p = E^0 + (RT \cdot \ln 10 / 2F) \log \lambda - 0.780RT/F \quad (2.46)$$

igual a la del mecanismo EC. También el valor límite de la "amplitud del potencial de semipico" $E_p - E_{p/2}$ es el mismo que se ha discutido anteriormente.

A valores intermedios de λ la corriente total será la suma de las contribuciones de Ox_1 y de Ox_2 , la primera es esencialmente la misma que se ha calculado en el caso

EC ya visto.

Los valores del parámetro λ que caracterizan las dos situaciones límites: transferencia electrónica pura y reacción química extremadamente rápida (condiciones "cinéticas puras" KP), estimados con un error no superior a 2mV en el potencial de pico, son $\lambda < 1.07$ y $\lambda > 20.4$, respectivamente. Si la estimación se hace con un error del 5% en la función de corriente $i_p/v^{1/2}$, los límites resultan ser, aproximadamente, $\lambda < 0.03$ y $\lambda > 30$, respectivamente.

ii) Las dos transferencias electrónicas, o al menos la primera, son irreversibles.

El parámetro que caracteriza al sistema es también, en este caso, λ' , al igual que sucede en el mecanismo E₁C.

Como en el caso precedente, no se observa nunca el pico anódico correspondiente a la reoxidación de Red₁. La observación del par Ox₂/Red₂ depende también aquí del valor del parámetro $\lambda' = \alpha k / \sigma$ y de sus parámetros de transferencia. Se puede observar de cualquier manera que, por lo que concierne al primer pico catódico, la contribución de la segunda TE no depende de la reversibilidad o irreversibilidad de esta última, al menos hasta que el potencial, en el cual aparece el pico es suficientemente negativo respecto a E₂⁰ y por tanto que la concentración de Ox₂ junto al electrodo sea prácticamente nula.

Al aumentar el parámetro λ' , es decir, al disminuir v , el pico catódico varía también, en este caso en altura llegando incluso a duplicar el valor de la corriente. A valores bajos de λ' el comportamiento de la corriente, E_p y $E_p = E_p^0/2$ es el característico de una transferencia mono-electrónica irreversible, no complicada e igual ocurre para valores muy altos de λ . Sin embargo, en este último caso la función de corriente ψ_p viene dada por:

$$i_p / \{FAC^* (FvD\alpha/RT)^{1/2}\} = 0.992$$

es decir, el doble respecto a la situación de λ' bajos.

Con valores intermedios $0.03 < \lambda' < 110$ y estimando un error de 2mV en el potencial, el potencial de pico, la

amplitud de semipico y la corriente de pico, no varían linealmente con el logaritmo del parámetro cinético ni por tanto, con la velocidad.

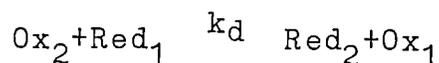
iii) Una tercera situación límite es cuando el parámetro cinético es muy elevado siempre.

La onda voltamétrica carece siempre de componente anódica, sin embargo una variación de la velocidad de barrido puede llevar a variaciones no lineales en las magnitudes de pico características en voltametría y también, para valores relativamente elevados de las constantes standard de la TE, el proceso global puede resultar, al menos parcialmente, controlado por la velocidad de la TE.

La situación es, en efecto, análoga a lo que sucede en un mecanismo EC: El efecto de la reacción química hace que el proceso de reducción ocurra siempre a potenciales más positivos respecto al potencial standard y, al ser más lenta la transferencia electrónica comienza así a adquirir importancia en el control cinético del proceso global.

El comportamiento del sistema en estas condiciones es como el de un mecanismo E_qC : La única diferencia consiste en que, a causa de la segunda TE, la corriente (en tanto el parámetro λ' permanezca suficientemente alto) resulta siempre doble respecto a la primera.

Es necesario, finalmente, señalar que un mecanismo ECE del tipo descrito, es decir, con $E_2^0 > E_1^0$, está siempre en competición con el proceso en el cual la segunda TE tiene lugar en disolución (ECDisp), según una pseudodesproporción:



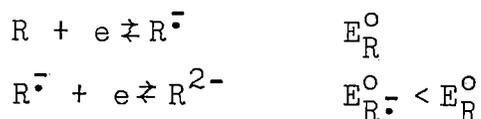
Siempre que $E_2^0 - E_1^0 \gg 0$, la reacción resulta muy favorecida termodinámicamente y su velocidad está controlada por la difusión de las dos especies, una hacia la otra. Se puede demostrar que, al menos en las condiciones cinéticas puras, la competición entre los dos mecanismos (ECDisp y ECE) depende del parámetro $(k_d C^* / k^{3/2}) (Fv/RT)^{1/2}$ si la primera TE es reversible [13] o del $(k_d C^* / k^{3/2}) (\alpha v F/RT)^{1/2}$ si dicha TE es irre-

versible. Un mecanismo de tipo ECE que ocurre a valores bajos del parámetro estará por lo tanto favorecido cuanto mayor sea la constante de la etapa química intermedia, es decir, cuanto más próxima al electrodo se forme la especie Ox_2 .

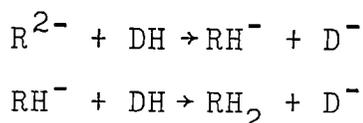
g) Procesos con autoprotonación

Como anteriormente se ha señalado, los intermediatos (productos intermedios) y los productos de la reducción electroquímica de sustancias orgánicas (radicales aniones, carbaniones, etc) son, en sentido general especies básicas. Tienen por tanto tendencia a reaccionar con las especies ácidas presentes en el medio, bien sean ácidos de Lewis (p.ej CO_2 , iones tetraalquilamonio) o de Brönsted (especialmente H_3O^+ , impurezas ácidas o el mismo disolvente).

Los procesos de transferencia protónica (TP) juegan un papel fundamental al definir el mecanismo del proceso de reducción. Cuando el medio de reacción tiene escasa tendencia a liberar protones, caso de disolventes dipolares apróticos completamente anhidros y exentos de impurezas ácidas, los intermediatos básicos son, con frecuencia, relativamente estables. Un ejemplo es la reducción del antraceno en DMF, que tiene lugar en dos etapas monoelectrónicas reversibles:

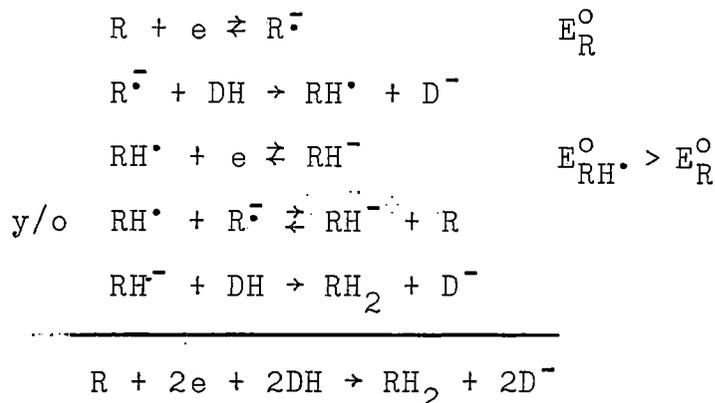


En presencia de donadores débiles de protón (DH) como, p.ej trazas de agua, sólo la especie más básica, el dianión, participa en la TP:

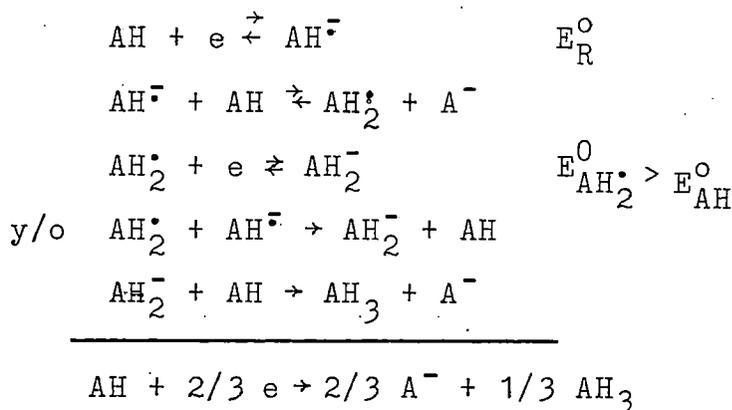


como indica el hecho de que el segundo proceso se vuelve químicamente irreversible, mientras el primero conserva su reversibilidad. En presencia de donadores de protón más fuertes, como el fenol, también el primer proceso se vuelve ir-

reversible y corresponde a una estequiometría global de 2 electrones por molécula, mediante un proceso ECE del tipo:



Una estequiometría de este tipo se realiza si la molécula de partida R, es un ácido netamente más débil que los otros ácidos ya presentes en el medio. Cuando por el contrario, el sustrato es el ácido más fuerte presente en la disolución, pueden producirse procesos de TP por parte del sustrato, o moléculas R a las especies básicas producidas en el curso de la reducción, mediante un mecanismo de autoprotónación:



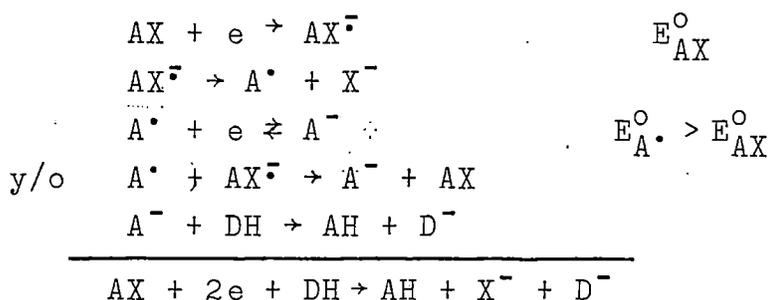
Un mecanismo de este tipo se puede confirmar mediante electrolisis a potencial controlado por los siguientes hechos: i) la base conjugada del sustrato está presente entre los productos de electrolisis y ii) el valor del coeficiente coulombimétrico aparente, n_{ap} , es más bajo de lo previsto atendiendo a la estequiometría de los procesos de TE.

Si los procesos de TP son suficientemente veloces, pueden además modificar el comportamiento voltamétrico del sustrato.

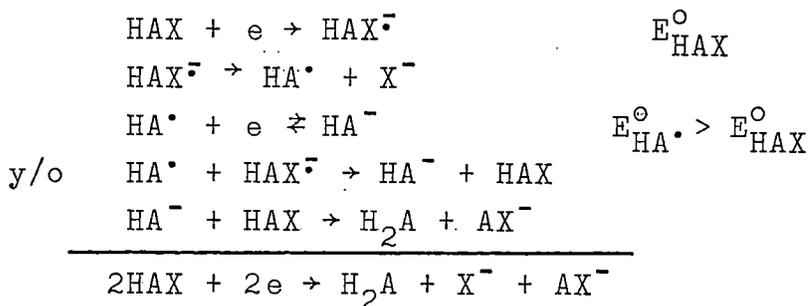
El análisis cinético de estos procesos, caracterizados

por TE rápidas y TP de la molécula de partida (substrato) al radical anión primario y a sus productos de reducción, han sido descritos recientemente [15] que deberá consultarse de interesar información más detallada.

Más interesante, en relación con el mecanismo de reducción de los sulfuros que se estudian en ésta Tesis, es el caso en el cual la molécula de partida contiene un grupo nucleofílico X (en nuestro caso Ph-S⁻). En este caso el radical anión primario experimenta una transformación rápida, con ruptura del enlace (en nuestro caso C-S) según el esquema:



Si la molécula de partida es un ácido más fuerte que las especies DH presentes en la disolución, el proceso resulta modificado en la forma:



En este caso, el 50% de la base conjugada del substrato estará presente entre los productos de la electrolisis a escala preparativa junto al 50% del producto de reducción bioelectrónica. Ya que la mitad del producto se consume en un proceso no faradaico, n_{ap} resulta próximo a la unidad.

El análisis cinético de este tipo de mecanismo ECEC y la teoría de las curvas voltamétricas correspondientes, no se describen aquí sino en el capítulo de resultados ya que dicho análisis forma parte de las aportaciones realizadas a lo largo de la Tesis.

h) Electrocatalisis redox homogénea

El objetivo de la electrocatalisis es minimizar la sobretensión de los procesos electroquímicos a igualdad de densidad de corriente o, lo que es igual, a maximizar la densidad de corriente a igualdad de potencial aplicado.

Se distinguen tres tipos de electrocatalisis:

i) electrocatalisis de la doble capa: Cuando la variación de velocidad de la reacción electroquímica se debe a modificaciones estructurales de la doble capa por parte de la disolución.

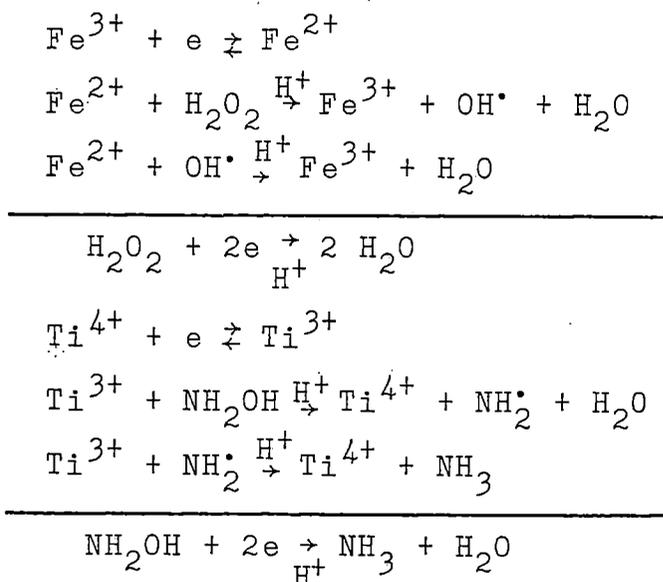
ii) electrocatalisis heterogénea: Cuando la modificación la experimenta el material electroquímico, en particular sus características superficiales, y se acelera la velocidad de la reacción.

iii) electrocatalisis homogénea: Cuando la reacción directa del sustrato en el electrodo es substituida por una reacción rápida en fase homogénea, entre el sustrato y un catalizador adecuado, que al reaccionar en el electrodo, con una menor sobretensión, funciona de transportador de carga entre el electrodo y el sustrato. Entre catalizador y sustrato se puede formar un verdadero aducto que se descompone sucesivamente dando los productos de la reacción y regenerando el catalizador (electrocatalisis química). Si por el contrario la pareja redox del catalizador opera únicamente como transportador de carga entre el electrodo y el sustrato, substituyendo la TE heterogénea al sustrato por una TE en fase homogénea, se habla de electrocatalisis redox homogénea (homogeneous redox electrocatalysis: HRE).

Es precisamente este último tipo de electrocatalisis el que se considera en esta Tesis, en cuanto que facilita el modo de determinar las características termodinámicas y cinéticas de los procesos de TE homogénea, de individualizar las relaciones existentes entre TE homogénea y heterogénea y finalmente determinar las constantes de velocidad

de reacciones químicas rápidas (p.ej. reacciones de ruptura de enlaces) no accesibles con las técnicas electroquímicas habituales.

Históricamente, el primer ejemplo de HRE lo suministra el empleo de mediadores de potenciales en la determinación potenciométrica del valor de E° de moléculas biológicas. No obstante las reacciones más clásicas, en las cuales se puso en evidencia procesos HRE, fueron la reducción electroquímica de H_2O_2 catalizada por la pareja Fe^{3+}/Fe^{2+} [16] y de NH_2OH con intervención del par redox Ti^{4+}/Ti^{3+} [17]. Estos sistemas son ejemplos bien conocidos de corrientes catalíticas:

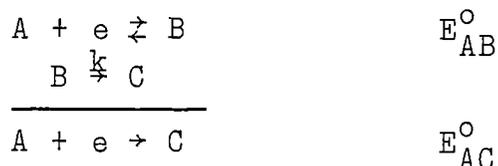


También los llamados procesos de "electrocatalisis indirecta" realizados a escala industrial, como p.ej. la oxidación del antraceno a antraquinona mediante iones cromato y la reoxidación sucesiva de los iones crómico en el mismo reactor o en una célula separada, pueden considerarse ejemplos de HRE.

Más recientemente, han sido citados numerosos ejemplos de procesos electroquímicos relativos a substratos orgánicos catalizados por pares redox orgánicos, como p.ej. la reducción de derivados arílicos halogenados catalizada por radicales aniones o dianiones de hidrocarburos aromáticos [18].

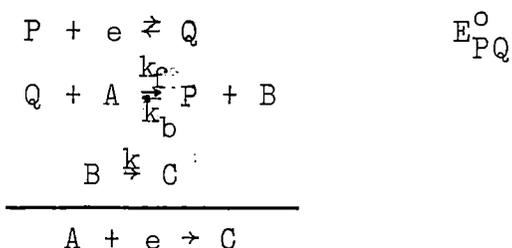
Para ilustrar los aspectos termodinámicos y cinéticos

de la HRE consideramos un proceso de reducción no catalizado, de tipo EC, p.ej. en condiciones polarográficas:



Los valores de E_{AB}° y de E_{AC}° son en general desconocidos, mientras la magnitud que se determina experimentalmente es el potencial de semionda de la reducción de A, $E_A^{1/2}$. Dicho valor es función de las características tanto termodinámicas como cinéticas del proceso global, para el cual la rds puede ser o la TE o la reacción química. La sobretensión total corresponde con la diferencia $\eta = E_{AC}^{\circ} - E_A^{1/2}$.

Consideremos ahora el mismo proceso en condiciones de HRE con el par redox P/Q el cual se reduce reversiblemente en el electrodo y actúa como transportador de carga.



$$\begin{aligned} \text{Con } -\Delta G^{\circ} = F(E_{AB}^{\circ} - E_{PQ}^{\circ}); \quad K_{eq} = k_f/k_b = \exp(-\Delta G^{\circ}/RT) = \\ = \exp\{F(E_{AB}^{\circ} - E_{PQ}^{\circ})/RT\} \end{aligned}$$

El requisito termodinámico fundamental que debe cumplirse para que tenga lugar la catálisis es que $E_{AC}^{\circ} > E_{PQ}^{\circ}$, es decir que el par redox P/Q se reduzca a un potencial más negativo que el potencial standard (en general no conocido) correspondiente al proceso global A→C. Cumplida esta condición, pueden ocurrir tres casos según el orden que sigan los potenciales, el cual depende del tipo de "rds" de la reacción catalizada.

$$i) E_{AC}^{\circ} > E_{AB}^{\circ} > E_{PQ}^{\circ} > E_A^{1/2}$$

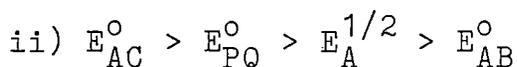
La "rds" de la reacción no catalizada es la TE al electrodo, lo que hace desplazarse el proceso de reducción de A a potenciales ($E_A^{1/2}$) negativos respecto a E_{AB}° . Por otra

parte siendo $E_{AB}^0 > E_{PQ}^0$, $K_{eq} > 1$, por lo que el proceso de TE homogénea es termodinámicamente favorecido.

La corriente debida a la reducción de P, en presencia de A, es una corriente catalítica i_c (ver Figura 2.7) que puede ser notablemente más elevada que la corriente de difusión i_d , correspondiente a la reducción de P en ausencia de A.

Esta situación se dá, en general, cuando A es una molécula pequeña o un ión, por lo que vá acompañada de un cambio importante en la solvatación en el paso de la especie oxidada a la especie reducida.

Un ejemplo de corriente catalítica de este tipo ocurre en la reducción de NH_2OH en presencia de iones Ti^{4+} [19]. Una situación análoga puede darse cuando A es una molécula grande (moléculas biológicas, enzimas), en las cuales el centro electroactivo no es fácilmente accesible a los electrones que provienen del electrodo.



En este caso la "rds" de la reducción no catalizada, puede ser la reacción $B \rightarrow C$ que hace que se desplace el proceso de reducción ($E_A^{1/2}$) a potenciales más positivos que E_{AC}^0 (como es de esperar para un proceso EC), manteniéndose asimismo rápida la TE heterogénea. Siendo en este caso $E_{AB}^0 < E_{PQ}^0$, $K_{eq} < 1$ por lo que la reacción de TE homogénea está desfavorecida termodinámicamente. Ella puede proceder de izquierda a derecha, en la medida en que la reacción $B \rightarrow C$ sustrae la especie B del equilibrio. Esta situación se dá en general con moléculas aromáticas grandes en las cuales es pequeño el cambio en la solvatación como consecuencia del proceso de TE y éste último resulta, por tanto, muy rápido.

El primer ejemplo recogido en la literatura de un proceso de este tipo es el de la reducción del trifenilmetil p-nitrofenil sulfuro catalizada por el tetracianobenceno [5].

La secuencia de potenciales anterior es también compa-

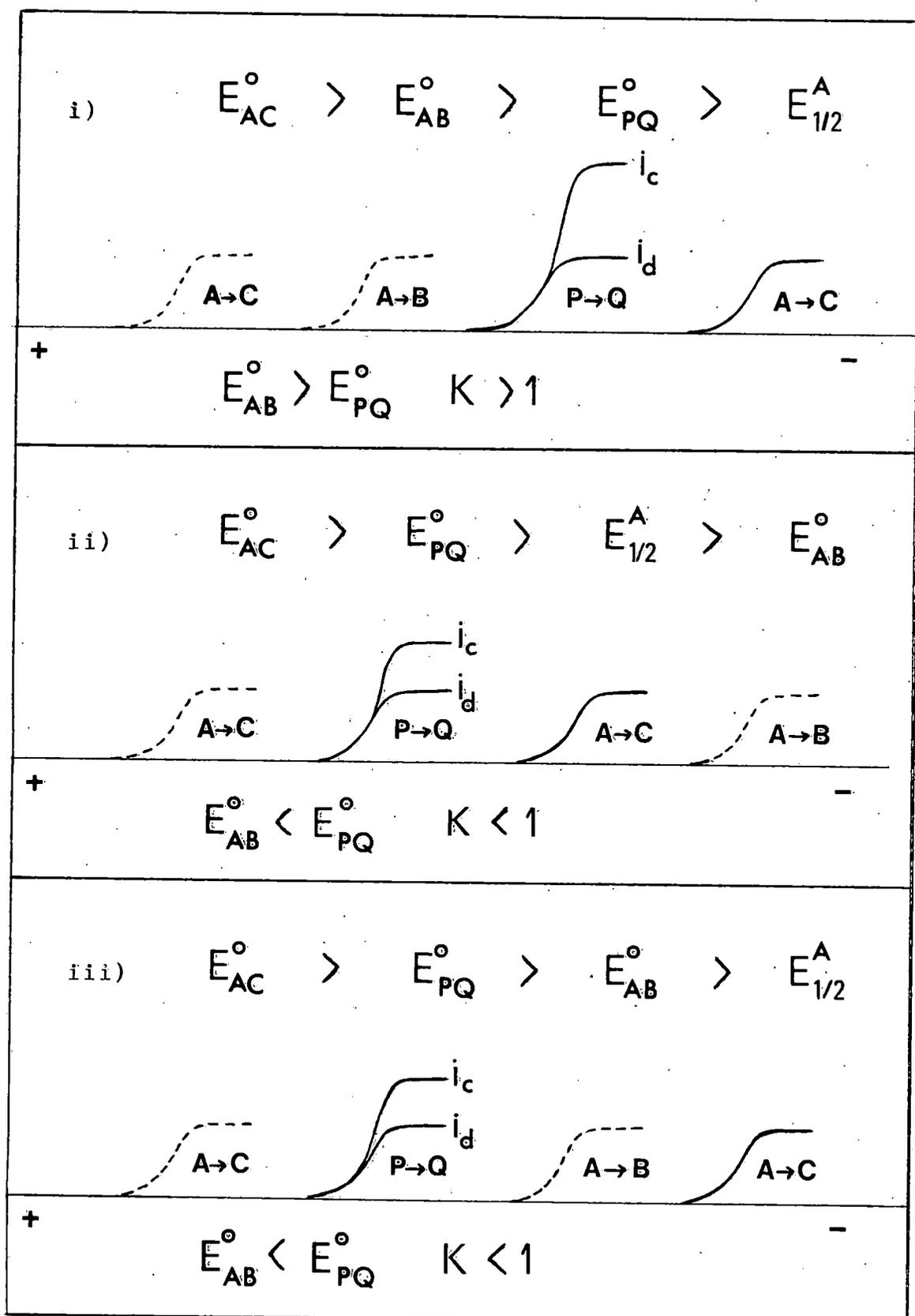


Figura 2.7

Casos de catálisis redox homogénea según la secuencia de los potenciales standard.

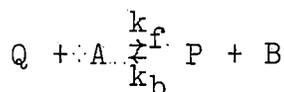
tible con una situación en la cual la etapa lenta de la reacción no catalizada es la TE heterogénea, es decir, puede producirse cuando la reacción $B \rightarrow C$ desplaza la reducción de A ($E_A^{1/2}$), a potenciales suficientemente positivos lo que ocasiona una disminución en la velocidad de TE en el electrodo, tanto que, aún siendo una reacción intrínsecamente rápida, llega a ser la "rds".

$$\text{iii) } E_{AC}^{\circ} > E_{PQ}^{\circ} > E_{AB}^{\circ} > E_A^{1/2}$$

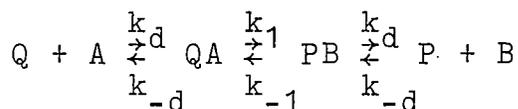
Para que se cumpla esta situación, a pesar del efecto de de la reacción $B \rightarrow C$ que es el de desplazar hacia valores positivos de potencial el proceso de reducción de A, se necesita que la "rds" de la reacción, no catalizada, sea la TE en el electrodo. También en este caso, siendo $E_{AB}^{\circ} < E_{PQ}^{\circ}$, $K_{eq} < 1$ y la reacción de TE homogénea resulta desfavorecida termodinámicamente, pero transcurrirá en la misma medida con la que la especie B va siendo sustraída del equilibrio por la reacción $B \rightarrow C$.

La mayor parte de los casos de HRE relativos a moléculas orgánicas citados en la literatura corresponden a una secuencia de potenciales de este tipo, siendo el proceso catalizado del tipo ECE más bien que del EC. También el mecanismo de reducción, tanto catalizado o no, de los sulfuros descritos en esta Tesis, sigue este esquema cinético.

Consideramos ahora, en particular, la reacción bimolecular de TE del catalizador en forma reducida Q al sustrato A:



Esta reacción puede ser descrita mediante la secuencia de etapas elementales:



La primera etapa representa la difusión de los reactivos para formar el "complejo de encuentro" QA, mientras en

la tercera etapa los productos P y B se difunden desde el "complejo de los productos" PB. La etapa intermedia representa el propio y verdadero proceso de transferencia electrónica.

Las constantes de velocidad k_f y k_b del proceso global de TE pueden expresarse en función de las velocidades de las etapas elementales. La velocidad de desaparición de los reactivos viene dada por:

$$-dC_A/dt = -dC_Q/dt = k_d C_A C_Q - k_{-d} C_{QA}$$

Admitiendo para las especies QA y PB la hipótesis del estado estacionario se obtiene mediante transformaciones sencillas:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_d k_1}{k_{-1} + k_{-d} + k_1} C_A C_Q - \frac{k_d k_{-1}}{k_{-1} + k_{-d} + k_1} C_P C_B$$

Si se expresa ahora la velocidad de desaparición de A en función de las concentraciones de los reactivos C_A y C_Q y de los productos C_B y C_P , y de las constantes de velocidad observadas experimentalmente, k_f y k_b , se tiene:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_f C_A C_Q - k_b C_P C_B$$

Comparando esta expresión con la precedente se deduce que:

$$k_f = \frac{k_d k_1}{k_{-1} + k_{-d} + k_1} \quad \text{y} \quad k_b = \frac{k_d k_{-1}}{k_{-1} + k_{-d} + k_1}$$

con $K_{eq} = \frac{k_f}{k_b} = \frac{k_d k_1}{k_d k_{-1}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$

Suponiendo ahora que $k_d \approx k_{-d}$, lo que se ha comprobado con buena aproximación, en general, se obtiene fácilmente:

$$k_f = \frac{k_1}{1 + \frac{k_1}{k_d} \left(1 + \frac{1}{K_{eq}}\right)}$$

y puesto que $K_{eq} = \exp\left\{F(E_{AB}^{\circ} - E_{PQ}^{\circ})/RT\right\} = \exp(F\Delta E^{\circ}/RT)$ se obtiene:

$$k_f = \frac{k_1}{1 + \frac{k_1}{k_d} \left[1 + \exp(-F\Delta E^{\circ}/RT)\right]}$$

Esta ecuación expresa de modo general, la dependencia de la constante de velocidad experimental del proceso de TE k_f , con la energía libre standard de la reacción $-\Delta E^0$. Consideramos ahora algunos casos particulares en los cuales la expresión se simplifica:

i) Si $K_{eq} \gg 1$, es decir $\Delta E^0 \gg 0$ ó $\Delta G^0 \ll 0$ (reacción de TE termodinámicamente favorecida), la expresión se reduce a:

$$k_f \approx \frac{k_1}{1 + \frac{k_1}{k_d}}$$

pudiendo considerar dos posibilidades

i-1) $k_1 \gg k_d$, es decir, la velocidad de la TE en el complejo de los reactivos es mucho mayor que la velocidad de difusión de los reactivos para formar el complejo de encuentro. En este caso resulta $k_f \approx k_d$, independientemente del valor de ΔE^0 .

i-2) $k_1 \ll k_d$, resulta entonces $k_f \approx k_1$, por lo cual la velocidad de la TE global se identifica con la velocidad de la TE en el complejo de encuentro.

ii) Si $K_{eq} \ll 1$, o bien $\Delta E^0 \ll 0$ ó $\Delta G^0 \gg 0$ (reacción no favorecida termodinámicamente -como en los casos considerados en esta Tesis-). En estas condiciones la expresión de k_f se reduce a:

$$k_f \approx \frac{k_1}{1 + \frac{k_1}{k_d} \frac{1}{K_{eq}}} = \frac{k_1}{1 + \frac{k_1}{k_d}}$$

también aquí se pueden considerar dos casos:

ii-1) $k_1 \gg k_d K_{eq}$, es decir $k_{-1} \gg k_d$. Resulta entonces:

$$k_f \approx k_d K_{eq} \text{ y tomando logaritmos}$$

$$\ln k_f \approx \ln k_d + \ln K_{eq} = \ln k_d + F\Delta E^0/RT$$

ii-2) $k_1 \ll k_d K_{eq}$, o bien $k_{-1} \ll k_d$ por lo cual se tiene:

$$k_f \approx k_1 \text{ como en el caso i-2}$$

En resumen, en los casos i-1 e ii-1, la velocidad del proceso global de TE está limitada por los procesos de di-

fusión para los cuales $\ln k_f = \ln k_d$ ó, respectivamente $\ln k_f = \ln k_d + F\Delta E^0/RT$, mientras en los otros dos casos la velocidad del proceso de TE global coincide con la velocidad de TE en el complejo de los reactivos ($\ln k_f \approx \ln k_1$).

Se trata ahora de expresar k_1 en función de ΔE^0 , utilizando una relación entre la energía libre de activación ΔG^\ddagger y la energía libre standard ΔG^0 , del proceso de TE (FER "free energy relationship").

La FER usada más frecuentemente es la propuesta por Marcus [47]. La constante de velocidad k_1 es expresable mediante:

$$k_1 = \kappa Z \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$$

dónde κ , probabilidad del efecto tunel, se toma como igual a la unidad en procesos de TE; Z representa el número de colisiones y ΔG^\ddagger se relaciona con ΔG^0 por la ecuación:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{w_r + (\lambda_0 + \Delta G^0 + w_p - w_r)^2}{4\lambda_0}$$

dónde w_r y w_p representan los trabajos electrostáticos que corresponden respectivamente a la aproximación de los reactivos y a la separación de los productos cuando las especies implicadas están cargadas; λ_0 representa la energía de reorganización de los enlaces y del disolvente en el proceso de TE. Desarrollando la expresión se obtiene:

$$\Delta G^\ddagger = w_r + \frac{\lambda_0}{4} + \frac{1}{2}(\Delta G^0 + w_p - w_r) + \frac{1}{4\lambda_0}(\Delta G^0 + w_p - w_r)^2$$

Para valores no muy elevados de ΔG^0 , el término cuadrático puede despreciarse, lo cual equivale a utilizar una FER lineal (ecuación de Polanyi) por lo cual:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda_0}{4} + \frac{1}{2}(w_p + w_r) + \frac{1}{2}\Delta G^0$$

Introduciendo esta última en la expresión de k_1 y sustituyendo $-\Delta G^\ddagger/RT$ por $F\Delta E^0/RT$, se obtiene:

$$k_1 = Z \exp \left[-\frac{1}{RT} \left(\frac{\lambda_0}{4} + \frac{w_p - w_r}{2} \right) \right] \exp \left(\frac{F\Delta E^0}{2RT} \right)$$

El primer factor del segundo miembro es el valor que toma k_1 para $E^0=0$ y representa por tanto la constante de velocidad standard k_s , por lo cual tomando logaritmos se ob-

tiene finalmente

$$\ln k_1 = \ln k_s + \frac{F\Delta E^0}{2RT}$$

La representación gráfica de $\log k_1$ en función de la diferencia entre el potencial standard del catalizador y del substrato ($-\Delta E^0$) se ilustra en la Figura 2.8 . Pueden individualizarse dos zonas extremas en las cuales el proceso de TE global está controlado por la difusión, con una pendiente de 0 y 1/59 mV (a 25°C) y una zona intermedia en la cual la velocidad del proceso global está controlada por la velocidad de la etapa de TE, con una pendiente de 1/118 mV, también a 25°C.

La determinación experimental del valor de k_f se ha realizado en esta Tesis utilizando el método de Saveant y colbs., basado en la medida de las corrientes de reducción del catalizador en presencia del substrato (corriente catalítica) en las condiciones de voltametría cíclica. La ilustración detallada del método figura en los Resultados y Discusión y también en los Apéndices.

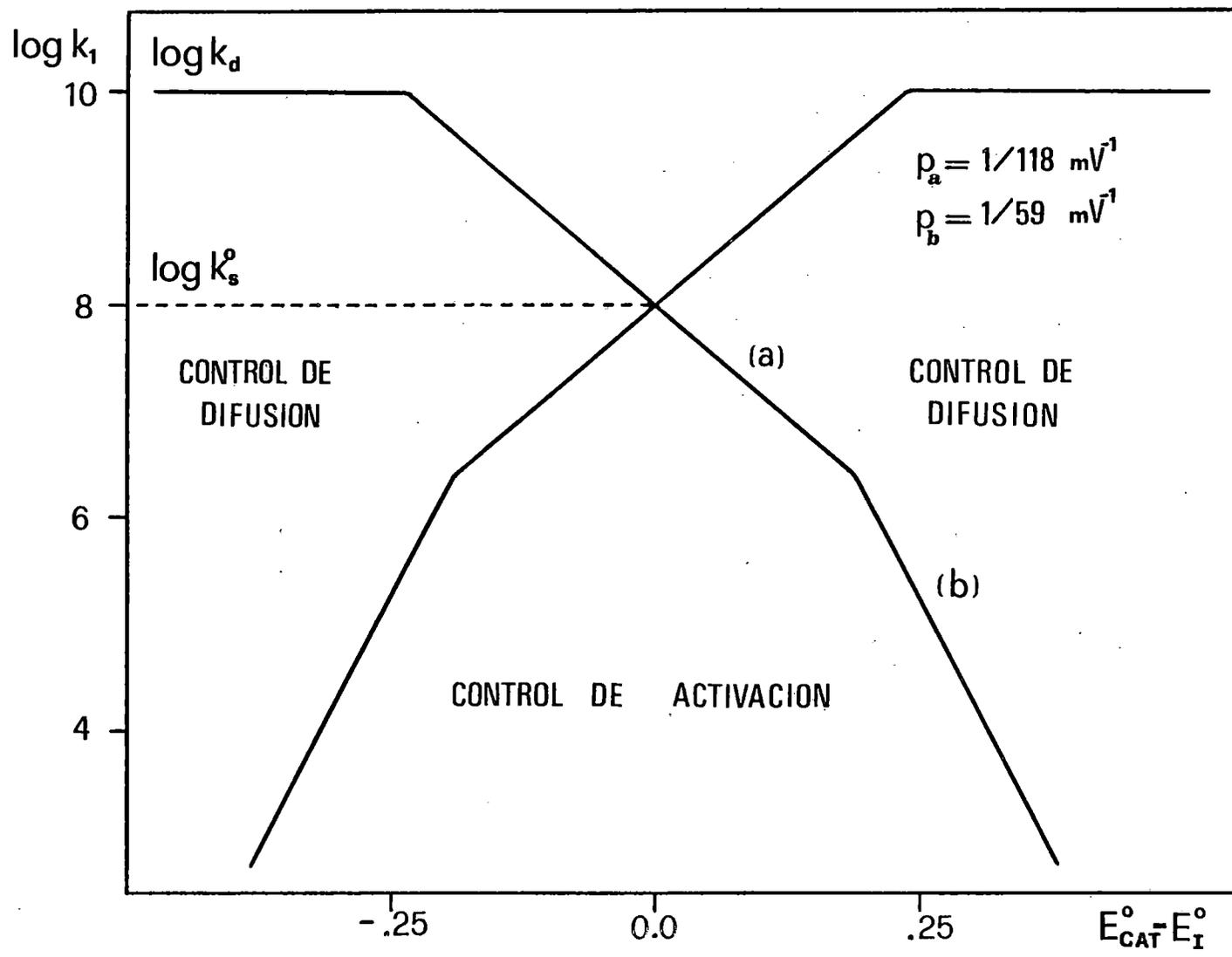


Figura 2.8

3.- APARATOS Y
PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

3.1 - Instrumentos

a) Instrumentación voltamétrica

El registro de las curvas i-E polarográficas y voltamétricas en las medidas de electrocatalisis homogénea, se ha efectuado con un equipo Mod. 448/A de la casa AMEL, al que se le ha acoplado un Recorder X-Y y Y-t, Mod. 862/A de la misma casa.

El equipo consta de un osciloscopio y dos módulos extraíbles:

El Mod. 448/XA, incluye: un generador de funciones; generador de marca móvil; temporizador para controlar el martillo mecánico y amplificador horizontal para el osciloscopio. La velocidad de barrido puede variar en el rango de 0.1 V/min a 40 V/s y el potencial inicial entre 0 y ± 5 V con una amplitud máxima del barrido de 5 V.

El Mod. 448/YA, incluye: un sistema de compensación total de la resistencia de la célula; compensación de la corriente residual y amplificador vertical del osciloscopio. Este sistema sirve principalmente para medidas polarográficas y voltamétricas.

Las medidas de voltametría cíclica y cronoamperometría se han realizado con un equipo formado por los siguientes módulos:

i) Generador de señales, "Universal Programmer" Mod. 175 de la casa EG&G PARC. Es una unidad muy versátil, entre sus características más señaladas indicamos:

Selector de potenciales: pueden ajustarse cuatro niveles de potencial por barrido para obtener bien sea saltos o rampas. Los niveles de potencial pueden seleccionarse entre ± 10 V en forma continua. pudiendo realizar el barrido en uno u otro sentido. El tiempo de "pulso" puede seleccionarse entre 0.1 y 100 en escala de ms o de s. La velocidad del barrido entre 0 y 1000 en escalas de mV/s y V/s.

Genera una señal de "Trigger" que permite sincronizar la señal de salida del generador con un registro en el osciloscopio.

ii) Potenciostato, "Potentiostat/Galvanostat" Mod.173 de la casa EG&G PARC. Es una unidad con doble función. Puede actuar como potenciostato, manteniendo el potencial constante entre los electrodos, o bien cambiarlo de forma muy específica y controlada. Y también como galvanostato manteniendo fija la corriente en la célula o haciéndola variar de forma controlada.

Posee un voltaje y una corriente de salida de 100 V y de 1 A, respectivamente. Incorpora además dos fuentes de potencial/corriente independientes, ambas ajustables en un rango de 0 a ± 4.999 V y con un panel muy amplio para su control directo o a través de "trigger" externos. Dispone además de dos programas de señales externas de potencial/corriente que pueden sumarse a las generadas por la propia unidad.

Este modelo va siempre provisto de un "Electrometer Probe" Mod.178 (Reference electrode).

Dispone asimismo de otro módulo accesorio "Digital Coulometer" Mod.179.

iii) Osciloscopio digital, "Digital Oscilloscope" Mod. 3091 de NICOLET INSTRUMENTS CORP. Sus características principales son: Dos canales de entrada, pudiéndose representar una función frente a la otra o ambas en función del tiempo; se puede seleccionar el número de puntos por registro; cada canal puede dividirse en dos partes tomando la mitad de puntos en cada una de ellas lo cual permite el registro de dos señales por canal.

Por intersección de los ejes permite leer digitalmente el valor de las coordenadas de un registro punto a punto.

Los datos pueden procesarse directamente, con un ordenador, a través de la interfase.

iv) Un registrador, "X-Y & Y-Time RECORDER" Mod.863 de la casa AMEL.

b) Potenciostato-Culombimetro

Las electrolisis a potencial controlado se han realizado con el Potenciostato-Galvanostato, Mod.552 de AMEL. Sus principales características son:

Dispone de un "feed-back" positivo; puede ajustarse la polaridad del WE; el potencial del WE o la corriente que pasa a través de la célula, se selecciona por medio de un sistema digital provisto de una expansión de 1, 2 ó 5 cuando se usa como potenciostato. y un selector que permite variar el rango de corriente entre $1\mu\text{A}$ y 1 A.

El output del voltaje y de la corriente es, respectivamente, ± 200 V y ± 1 A.

El potenciostato se conecta a un "Integrador electrónico" Mod.558 AMEL. Contiene un sistema de inversión de polaridad; escala dónde se lee directamente el valor de la integral con precisión de $\pm 1\%$; un selector de corriente que permite ajustar su valor entre $5\mu\text{A}$ y 5A y un selector de constante de tiempo, para adaptar la duración de la integración al valor previsto, el cual dispone de 11 posiciones y dos rangos de 1 y 100.

c) Cromatógrafo de fase líquida

Es un equipo modular de la casa PERKIN-ELMER formado por tres componentes:

i) "Microprocesor controlled pump module", Series 3 Liquid Chromatograph: Consta de:

a- Sistema que contiene las bombas de impulsión de los disolventes. Está constituido por dos bombas que impulsan los disolventes, o una mezcla de ellos, a través de la columna. Se cargan exteriormente aspirando por tubos provistos con microfiltros.

b- Sistema de inyección por medio de microjeringa.

c- Columna externa intercambiable.

d- Panel de control desde el cual pueden seleccio-

nar tres tipos de operaciones:

"Solvent Program":

Programa las condiciones de porcentaje de los disolventes. Puede trabajar de forma isocrática es decir, cuando los porcentajes de ambos disolventes se mantiene constante durante el tiempo seleccionado ó en gradiente es decir, el porcentaje cambia en un tiempo fijado siguiendo unas curvas de tarado interno ya programadas. El flujo de entrada de los disolventes en la columna es, en este caso, fijo.

"Flow Program":

Permite cambiar el flujo de los disolventes manteniendo constante el porcentaje de ambos. Este cambio se hace siempre mediante los cuatro tiempos (T1, T2, T3 y T4) de que se dispone. El incremento del flujo sólo se puede hacer de forma lineal.

"Independent":

Sólo trabaja una de las bombas en condiciones isocráticas y flujo constante.

El pánel de control dispone de otros dos grupos de mando. El primero controla el sistema, inicia el programa e indica su desarrollo, puede interrumpirse durante un tiempo determinado, envía el sistema a la posición de equilibrio o a la de purga, etc.. El segundo grupo de mandos incluye las variables que se introducen (T1-T4; T purge; T equil; T end, Pmax; Pmin; Flow; %; Curve; tiempo trascurrido, etc).

ii) "Autocontrol" LC-75. y "Spectrophotometric Detector" LC-75. Está compuesto de:

a- Detector LC-75. Fundamentalmente es un espectrofotómetro constituido por:

"Detector"

Con un rango de detección de absorbancia desde el UV al visible (190 a 600 nm), flexible en función del disolvente que se utilice

"Microcélula de 8 μ l"

"Selector de sensibilidad"

b- Autocontrol LC-75. Basicamente es un "Digital Scanner" que controla al Detector. Es posible así:

Cambiar la longitud de onda; hacer un espectro UV mediante barrido en un intervalo de 200nm; corregir la línea de base; determinar la pureza del pico, etc.

iii) "Recorder" 561"

Es la unidad de registro gráfico de los cromatogramas. La velocidad del papel puede variar entre 5-160 mm/min. Esta última velocidad se utiliza en los cromatogramas que han de ser analizados.

Las áreas bajo los picos se han medido con un Planímetro digital "Planix" TAMAYA.

d) Ordenador

Los cálculos han sido procesados con un ordenador "DIGITAL" PDP 11/23, con programación en Fortran IV.

e) Termostato

Mod.E2 de la casa HAAKE. Provisto de bomba de impulsión para recircular el agua por la doble pared de la célula. La temperatura se mantuvo a 25 ± 0.1 °C.

3.2 - Productos químicos

a) Catalizadores

<u>Nombre</u>	<u>Origen</u>	<u>Pureza</u>
9:10-Difenilantraceno	ALDRICH-EUROPE (Janssen Pharmaceutica)	99%
Fluoranteno	EGA-CHEMIE	98-99%
Peryleno	ICN. K&K LABORATORIES INC.	
Terftalonitrilo	EASTMAN	
Benzo(c)cinolina	JANSSEN-CHIMICA	99%

<u>Nombre</u>	<u>Origen</u>	<u>Pureza</u>
1-Pyrenocarboxaldehido	EGA-CHEMIE	>98%
Fenantridina (benzo (c) quinolina)	FLUKA AG (CH-9470 Buchs)	purum 98%
Pyreno	" "	puriss. 99%
9.10-Dimetilantraceno	EGA-CHEMIE	99%
Antraceno	CARLO ERBA	RP
9-Fenilantraceno	JANSSEN-CHIMICA	98%
Benzonitrilo	FLUKA AG. BUCHS SG	puriss. 99%
Criseno	ALDRICH CHEMICAL Company, Inc.	95%
Benzo (h) quinolina	FLUKA AG. BUCHS SG	purum 99%
Benzo (f) quinolina	" "	pururiss. p. a 99%
p-Terfenil	EGA-CHEMIE	99%
Naftaceno	"	se sometió a sublimación
Nafto 1'2'7,8-isoquinolina	Preparado por fotociclación del naftilpiridiletileno 20	
Nafto 1'2'5,6-quinolina	" "	
Metilcinamato	Preparado según 21	
N-metilftalimida	" " 22	
Ftalonitrilo	JANSSEN-CHIMICA	98%

b) Sulfuros

- "Trifenil metil fenil sulfuro" (benceno 1,1',1'' - |phenilthio)metilidyne |Tris

Se partió de 3 g de trifenilmetanol (Fluka Ag, Buchs SG. purum 98%) que se disolvieron en 40 ml de ácido acético glacial por calentamiento. Se añadieron luego 1.3 g de tiofenol (Janssen-Chimica >99%) y 3 ml de ácido sulfúrico concentrado. La disolución se colorea del amarillo al rojo-marrón. Al enfriar precipita una masa blanca. Pasadas unas horas se filtra y se lava abundantemente con ácido acético y se deja secar en un desecador a vacío. El producto se cristalizó tres veces con etanol en caliente. P.f.: 106-107 °C.

- "Difenil metil fenil sulfuro" (benceno, 1,1'-|(fenilthio)metileno|bis)

Se preparó según [23]. Se disuelve difenil metanol (Fluka AG, Buchs, purum 99%) previamente destilado, en una cantidad suficiente de ácido acético glacial calentando lentamente. Se añade luego a la disolución la cantidad calculada de tiofenol (equimolecular) y ácido sulfúrico concentrado en la proporción 1:3 en peso respecto al ácido acético utilizado. Se calienta la mezcla con agitación apareciendo un color amarillo rojizo. El calentamiento se prolonga hasta alcanzarse un aspecto lechoso, separándose después un producto oleoso. Se deja enfriar luego agitando hasta su cristalización. Se filtra y lava con ácido acético glacial. El producto se recristaliza por tres veces con etanol. P.f. 78°C.

- "Fenil metil fenil sulfuro" (benceno|(fenilmetil)thio|)

Una disolución de 11.02 g de tiofenol, en 100 ml de metanol (Carlo Erba RPE), se neutralizó con una disolución concentrada (aprox. 20%) de KOH en metanol utilizando de indicador fenolftaleína. Se añade luego, gota a gota, con agitación, una disolución de 12.66 g de cloruro de bencilo (Carlo Erba RPE 99%) en 300 ml de metanol. Terminada la adición se deja durante una hora con agitación. Se filtra después el KCl precipitado y se elimina la mayor parte del metanol con un rotaevaporador. El residuo se trató con éter etílico y la disolución, después de lavar rápidamente dos veces con 10 ml de NaOH acuoso al 10% se lava con agua destilada varias veces y se seca con CaCl₂. Eliminado el disolvente se cristaliza el residuo con etanol al 95%. La cristalización se repite tres veces. P.f. 42-43 °C.

c) Otros productos

- "Perclorato de tetrabutyl amonio" (TBAP)

Se ha obtenido por reacción del hidróxido de tetrabutyl amonio (Fluka AG, Buchs) (40% de agua) con ácido perclórico (Carlo Erba RPE ACS 70%), en cantidades estequio-

métrica con el fin de obtener la sal neutra. La sal precipitada se lava con agua bidestilada varias veces hasta que las aguas de lavado son neutras. La purificación de la sal se hizo por triple recristalización a partir de una mezcla agua-etanol, usando en la primera cristalización carbón activo. La sal se seca en estufa a vacío a 60-70°C

- "Cloruro de tetrametilamonio"

Se usa directamente el producto comercial (EGA-CHEMIE KG. 97%). Previamente se desecó en estufa a vacío a 60-70°C conservandolo en desecador a vacío con P₂O₅.

- "Agar para puentes salinos"

Se prepara a partir de 100 ml de dimetilformamida (Carlo Erba RP) y 5 g de Tylosa (metilcelulosa) (Fluka AG Buchs SG purum), calentando a baño de maría a temperatura inferior a la de ebullición de la DMF. Se añade luego la sal (TBAP) hasta la saturación. El calentamiento se prolonga hasta conseguir un líquido homogéneo gelatinoso y se deja enfriar lentamente.

- "Alúmina"

Se ha empleado:

Alúmina 90 activa, neutra, 0.063-0.200 mm, 70-230 mesh ASTM para cromatografía sobre columna de la casa Merck.

Alúmina activada neutra 95% de la casa Ega-Chemie.

La activación de la alúmina se logra calentandola a vacío (figura 3.1) durante 24 horas a una temperatura próxima a 370°C.

Otro tipo de alúmina usada para la limpieza y pulido de los electrodos, es:

γ-Alúmina de 0.075μ y α-Alúmina de 0.015μ, ambas de la casa BDH Chemicals Ltd. (altamente pura).

- "Mercurio"

Después de eliminar impurezas mayores lavando con agua corriente y decantando, se somete, en presencia de ácido

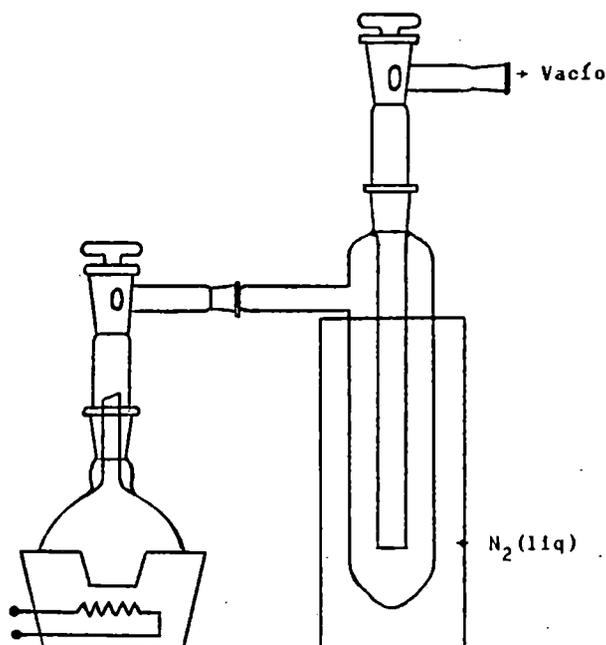


Figura 3.1

nítrico al 5% a un barboteo con aire. Posteriormente se lava con agua destilada varias veces para eliminar las trazas de ácido. El secado se logra haciendo pasar el Hg por papel de filtro, finamente agujereado, en un embudo, dos o tres veces. Finalmente se destila vacío.

- "Patrones de referencia en los estudios de electrolysis"

- | | |
|----------------|----------------------------------|
| Trifenilmetano | (Fluka AG, BUCHS S.G. purum 97%) |
| Difenilmetano | (" " " 99%) |
| Tolueno | (Carlo Erba RPE-ACS 99.5%) |
| Tiofenol | (Janssen-Chemica >99%) |

3.3 - Electrodos

a) Electrodos de trabajo

i) Electrodo de mercurio

Consiste en una pequeña esfera de platino fundida y soldada a un tubo de vidrio, recubierta electrolíticamente con una capa fina de plata, que se amalgama por inmersión rápida en mercurio, cuando se utiliza.

ii) Electrodo de platino

Es una pequeña esfera de platino soldada en el extremo de un tubo de vidrio estirado. Antes de utilizarse se pule mecánicamente con γ -alúmina y se introduce en agua regia durante 5 minutos. Después de lavar se desengrasa manteniéndola a reflujo con acetona durante varias horas y por último se lava con agua bidestilada. La activación del electrodo se efectúa ciclándolo en un intervalo de potencial de 0.05 a 1.5 V en ácido sulfúrico 0.5M hasta que los picos y "hombros" del voltograma son reproducibles y coherentes con los citados en la bibliografía [24]. El electrodo se extrae de la disolución a un potencial, dentro de la zona de la doble capa, es decir, donde el platino es estable. Se conserva en agua tridestilada.

Antes de realizar las medidas se lava con acetona, se seca y se somete a ciclado en la disolución (DMF+TBAP 0.1M) varias veces aplicando un barrido de potencial amplio (0 a -2.4 V).

iii) Electrodo de carbón vítreo

Es la sección de una barrita cilíndrica de carbón vítreo (diámetro aproximado 3 mm) recubierta con teflón. El electrodo debe limpiarse cuidadosamente antes de cada experimento: Se pule la superficie con γ -alúmina húmeda apoyándose en una lámina de vidrio cubierta con tejido de seda natural. Después de enjuagar abundantemente con agua bidestilada, se lava con agua tridestilada en un baño ultrasónico. Las características que aseguran una buena limpieza son: superficie especular y repulsión del agua.

Al igual que con el electrodo de Pt, antes de comenzar las medidas debe someterse a una serie de barridos cíclicos.

iv) Lecho de mercurio

Utilizado en las electrolisis a gran escala. Es una capa de mercurio que cubre el fondo de la célula estableciendo el contacto un alambre o punta de platino.

v) Electrodo de vena de mercurio

Consiste en un tubo de vidrio de poco diametro con su extremo estirado en una punta muy fina, unido a un bulbo con mercurio sobre el cual puede ejercerse presión. En contacto con el mercurio hay una punta de Pt que establece la conexión para medir el potencial de carga cero respecto a un electrodo de referencia.

b) Electrodos de referencia

Se ha usado un electrodo de Ag/AgCl, preparado térmicamente [25], que se introduce en la disolución de DMF-acetonitrilo (1:3) saturada con cloruro de tetrametilamonio y cloruro de plata. El contacto con la disolución de trabajo se hace a través de un vidrio poroso (GIII) y el gel de metil celulosa.

El electrodo de calomelanos saturado es de la firma Ingold. Los potenciales se han referido siempre a este electrodo.

c) Contraelectrodos

En general, hemos empleado como contraelectrodo un anillo de platino (Ingold). En las electrolisis a gran escala se recurrió a un alambre de platino introducido en una disolución de DMF-TBAP separada de la disolución de trabajo como hemos indicado se hace con el electrodo de referencia.

3.4 - Disolvente

a) N,N²-Dimetilformamida

Ha sido el disolvente utilizado en todas las disoluciones.

Debido a sus características: se degrada por el calor, dando dimetilamida y monóxido de carbono, y por reacción fotoquímica, produciendo hidrógeno y cianuro de hidrógeno, pudiendo tambien experimentar, en presencia de agua, hidrólisis lenta:



su purificación y conservación requiere cuidados especiales.

Aunque el contenido de agua en la DMF comercial es bajo, debido a la hidrólisis (<1%), es fundamental en nuestro tipo de estudios la eliminación, al máximo posible, de trazas de humedad [26].

Previamente a la destilación, la DMF debe someterse a deshidratación. Se añade carbonato de sodio y se deja en la obscuridad al menos una semana, agitando periódicamente. Después de decantar se procede a la destilación. El aparato de destilación (figura 3.2) está provisto de una columna de 70 cm con elementos de reflujo. La destilación se hace a baja presión (17mm de Hg), cuidando que la temperatura no exceda de 50 a 60°C para evitar la polimerización y con flujo permanente de nitrógeno, que sirve para eliminar posibles gases disueltos (O₂, CO, CO₂) y mantener constante el ritmo de la destilación. Los primeros destilados no se utilizan, recogiendo la fracción intermedia sobre alúmina previamente activada. Se conserva en recipientes oscuros y en atmosfera de nitrógeno.

Debido a su fácil degradación, la preparación del disolvente ha de hacerse frecuentemente.

b) Eliminación de trazas de humedad

En muchos de los estudios realizados se exigía la eliminación exhaustiva de vestigios de agua en el disolvente. A este fin se hace pasar la disolución (DMF+TBAP 0.1M) antes de introducirla en la célula por alúmina activada.

Para ello se coloca en la célula un dispositivo (figura 3.3) que contiene la alúmina activada y está provisto de dos salidas (una para el nitrógeno y otra para la disolución) y de una entrada en contacto con la disolución dentro de la célula. Para efectuar esta operación es necesario un barbotador con dos llaves: una, de dos vías, que regula la entrada del nitrógeno en la célula (ya sea por la disolución

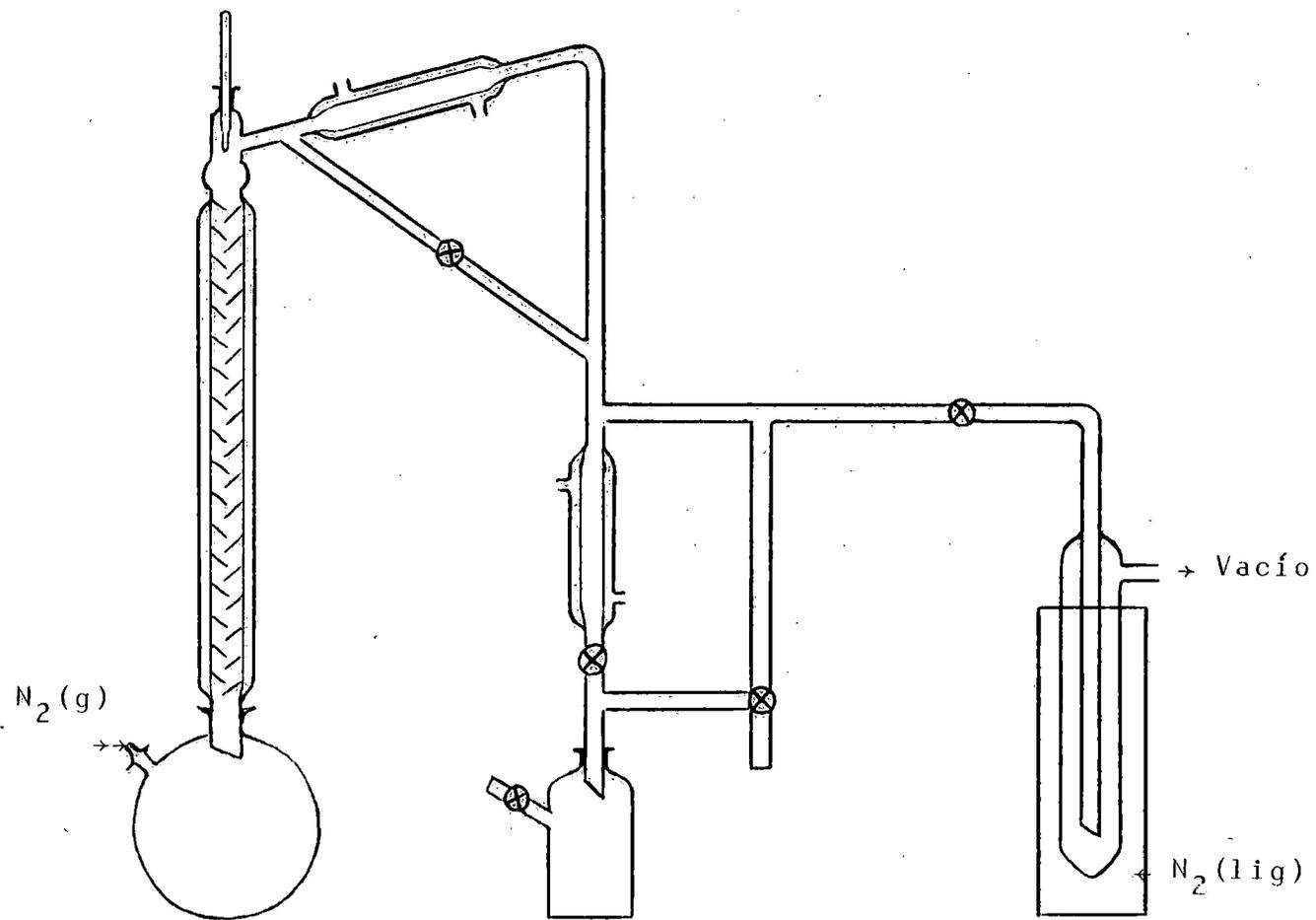


Figura 3.2

o por la parte superior de la célula) y otra, sencilla, que controla la salida de nitrógeno. Cerrando esta llave aumenta la presión en el interior de la célula forzando la subida de la disolución a través del dispositivo que contiene la alúmina: sube por el brazo lateral, pasa a través de la alúmina y cae de nuevo en la célula por el tubo de salida. Este ciclo, repetido al menos tres veces, asegura al máximo la eliminación de trazas de agua.

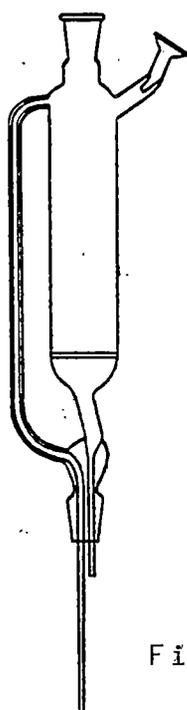
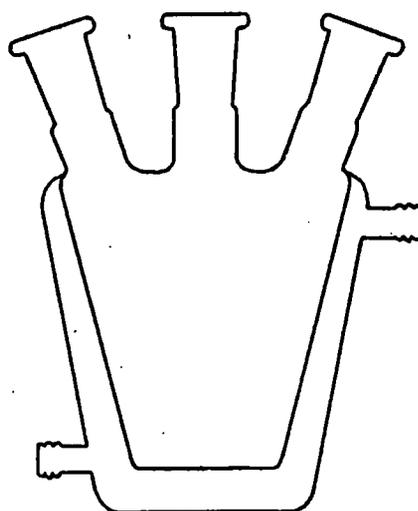


Fig. 3.3



Célula 7 bocas

El traspaso de la alúmina activada a la botella en que se recoge la DMF, o al dispositivo para secar la disolución, se hace siempre en atmosfera de nitrógeno por un sistema tipo "dry-box".

3.5 - Técnicas operatorias

a) Preparación de la célula y de las disoluciones

La célula, una vez lavada y secada en la estufa, se protege de la humedad cerrando las bocas con tapones de vidrio esmerilado y en una de ellas se coloca el barboteador haciendo pasar una corriente suave de nitrógeno has-

ta que la célula se enfríe. Para garantizar que la corriente de nitrógeno está perfectamente seca, se hace pasar previamente a través de una columna que contiene "molecular-sieves" y gel de sílice.

Una vez atemperada la célula, se conecta el termostato, se disponen los electrodos (WE, RE y CE), engrasando mínimamente los esmerilados para asegurar el cierre hermético, el termómetro y el ancla o elemento de agitación magnética.

Como se ha dicho, el disolvente utilizado en todas las disoluciones es la dimetilformamida (DMF). Debe mantenerse y trasvasarse siempre en atmosfera de nitrógeno. Para ello las botellas que lo contienen están provistas de una entrada lateral, con llave, que permite conectar la entrada de nitrógeno. Con una pipeta automática se toma un volumen entre 15 y 30 ml, según el estudio, se cierra la botella manteniendo la atmosfera de nitrógeno sobre la DMF y se pasa el contenido de la pipeta a la célula por una de las bocas destinada a las adiciones. Durante esta operación se mantiene el flujo de gas inerte en el interior de la célula.

Se pesa el electrolito de fondo (TBAP) para obtener una concentración 0.1M, y se introducen con cuidado en la célula. La disolución DMF+TBAP 0.1M, se desairea durante unos 20 minutos pasando nitrógeno.

Hechas las conexiones de los electrodos al potenciómetro se comprueba, en la pantalla del osciloscopio, la eliminación del oxígeno disuelto.

En los estudios que requieren la eliminación exhaustiva de trazas de humedad se hace uso del dispositivo de percolación con alúmina antes descrito. (3.4-b))

La sustancia a estudiar se pesa en capsulitas pequeñas que se introducen en la célula, a través de la boca, con ayuda de unas pinzas. A su disolución ayuda tanto el flujo de nitrógeno como la agitación magnética.

b) Medida del área electródica

Se han determinado por vía voltamétrica y cronoampero-

métrica, utilizando como compuesto de referencia antraceno, cuya reducción es reversible y su coeficiente de difusión en DMF es bien conocido [27], operando a tres concentraciones: 1, 2 y 3 mM.

i) Medidas voltamétricas

Se registraron voltagramas a velocidades de barrido entre 0.2 y 60 V/s. La corriente de pico i_p^c se leyó directamente en la pantalla del osciloscopio y multiplicada por los factores teóricos se llevan a una gráfica vs. al correspondiente $\log v$, de la cual puede determinarse el valor del área A. Las medidas se realizaron para todos los electrodos.

ii) Medidas cronoamperométricas

Dispuesto el generador de funciones en posición "pulse", con las condiciones adecuadas de "step" y de separación entre E_f y E_i , se registraron curvas $i-t$ en la pantalla del osciloscopio, siempre en las mismas condiciones, y se mide la corriente al tiempo que corresponde. Los tiempos se eligen de manera que en la representación gráfica los puntos resulten suficientemente espaciados. Igual que en el caso anterior, i), las lecturas de i se multiplican por los factores adecuados y se representan vs. $\log t$ ó vs. $t^{-1/2}$, pudiéndose obtener al analizar la gráfica el valor de A de cada electrodo.

c) Medidas de catálisis homogénea

i) Estudio del catalizador

Preparada la célula y la disolución se añade la cantidad pesada de catalizador, se regula el martillo mecánico (3.0 s), la sensibilidad, tanto del registrador como del potencióstato, la velocidad de barrido del potencial (0.2 V/min) y el potencial inicial E_i . Finalmente se interrumpe la agitación y el flujo de nitrógeno se deriva a la parte superior de la célula.

La primera medida que se hace es el registro del pola-

rograma con el fin de determinar el potencial standard. Ya que se trata de sistemas reversibles E_{cat}^O coincide de hecho con $E_{1/2}^R$ polarográfico ya que D_O y D_{Red} se toman como iguales.

Siguen después las medidas voltamétricas. La velocidad de barrido del potencial se hace variar entre 0.04 a 0.25 V/s al ser en este rango dónde se manifiestan más acusadamente los efectos de catálisis. Los voltogramas correspondientes a cada velocidad se registran sobre papel.

ii) Estudio del sistema catalizador-sulfuro

A la disolución anterior se añade el sulfuro para determinar la reacción de catálisis homogénea.

La adición de sulfuro a la célula se hace igual que se ha dicho con el catalizador. Se pesa una cantidad de sulfuro, de acuerdo con el catalizador en estudio, que puede variar en una proporción $\gamma^S = C_{sulfuro}/C_{cat.}$ de 1, 2, hasta 100 en algunos casos, (ver Tablas 4.2 a 4.4).

Introducido el sulfuro en la célula y disuelto, se efectúan una nueva serie de medidas, registrando el polarograma y la serie de voltogramas operando en las mismas condiciones del estudio del catalizador.

El efecto catalítico se pone de manifiesto por el aumento tanto de la corriente límite polarográfica como de la corriente de pico voltamétrica.

En muchas ocasiones se ha estudiado el efecto catalítico a distintos valores de γ^S , añadiendo cantidades de sulfuro correspondientes, y registrando, en cada caso, el polarograma y curvas voltamétricas.

Estas medidas se realizan con cada catalizador variando el rango de concentraciones (ver Tablas 4.2 a 4.4). Cada concentración supone una medida individual.

Al final de cada experimento se mide el potencial del RE enfrentándolo, en la célula, con el ECS, mediante un voltímetro de alta impedancia. El valor del potencial se veri-

ficaba usando electrodos de calomelanos diferentes. La medida del potencial del RE (Ag/AgCl) frente al ECS es interesante con vistas a referir todos los potenciales a un standar más generalizado.

El análisis de las curvas se hace midiendo la altura de la corriente de pico del catalizador sólo i_p^{cat} y con sulfuro i_p^S . La relación $R = i_p^S / i_p^{cat}$, a cada valor de v , se lleva a una gráfica en la que se representa R frente a la relación $\log RTC_{cat}/Fv$. En el caso de haber utilizado varios valores de γ^S se obtienen gráficas diferentes como puede verse en el Apéndice 7.1.

Estas gráficas, en todas las condiciones ensayadas, se comparan con las calculadas teóricamente en tales condiciones. En estas últimas, los valores representados en ordenadas son los mismos que en las experimentales mientras que en el eje de abscisas se representa $\log RTC_{cat}/Fv + \log k_1$, de donde, por comparación, se puede obtener el valor de la constante de transferencia electrónica homogénea entre el catalizador y el sulfuro, k_1 .

Conocido el valor de k_1 de cada catalizador, se hace otra representación gráfica a partir de $\log k_1$ frente a su potencial standard E_{cat}^0 en V vs. ECS

d) Electrolisis a potencial controlado

i) Electrolisis de los sulfuros

Se dispone la célula como ya ha sido descrito. La única modificación consiste en suprimir durante las medidas el flujo de nitrógeno sobre la disolución para evitar que alguno de los productos que se forman, volátiles, puedan ser arrastrados y en utilizar en una de las bocas de la célula un cierre de goma blanda que permite hacer, a su través, las adiciones de productos con una jeringuilla.

Como WE se recurre al de lecho de mercurio para aumentar la superficie electródica. Se introduce además un microelectrodo de mercurio para controlar polarográficamente la concentración de sulfuro inicial y la que aún queda sin reducir al progresar la electrolisis.

La densidad de corriente que pasa no debe ser muy alta ya que por efecto Joule se eleva la temperatura del CEE y puede licuarse el gel con peligro de pasar a la disolución contaminándola.

La cantidad de sulfuro en la célula es por término medio de $5 \cdot 10^{-4}$ moles. Teniendo en cuenta el sulfuro pesado se calculan los culombios necesarios para completar su reducción, teniendo en cuenta el valor de n , y se selecciona en el integrador la escala apropiada.

Antes de iniciar la electrolisis se registra un primer polarograma para conocer la concentración inicial y seguir su variación durante el proceso. Además, informa sobre el potencial al que ha de realizarse la electrolisis. Normalmente se opera a un potencial dentro de la zona de la corriente límite (i_d).

Durante la electrolisis se mantiene la agitación para crear un régimen convectivo.

Es interesante registrar un polarograma al paso de la mitad de los culombios calculados para comprobar que su altura se ha reducido también a la mitad de la inicial.

Al término de la electrolisis, la densidad de corriente es prácticamente nula y la ausencia de polarograma confirma que todo el sulfuro ha sido reducido.

Seguidamente, se adicionan con una jeringuilla 2ml de HCl 0.2M con el fin de protonar los aniones formados (en esta operación, la coloración intensa del medio debido a los aniones desaparece completamente). La disolución se extrae con una jeringa, cuidadosamente y en su totalidad, pasándola a un matraz aforado, con atmósfera de nitrógeno, que se cierra rápidamente. La célula se lava con porciones de DMF (previamente desaireada) que se pasan también al matraz aforado hasta su enrase. El matraz se guarda en frigorífico hasta el momento del análisis.

ii) Electrolisis de sulfuro+catalizador

Inicialmente se procede como en el caso anterior. Uni-

camente varía el potencial de la electrolisis. En este caso se ha de aplicar el potencial de reducción del catalizador ya que la reducción del sulfuro tiene lugar por reacción homogénea con el radical anión del catalizador.

e) Análisis mediante cromatografía en fase líquida

Los productos formados en las electrolisis se identifican por cromatografía en fase líquida. La identificación, tanto cualitativa como, además, cuantitativa, requiere ciertos estudios preliminares en orden a establecer las condiciones experimentales óptimas y disponer de las necesarias curvas de tarado de los diferentes productos. Dicho estudio permite decidir sobre:

Columna de separación. (Se ha empleado como más adecuada la C_8Li Chosorb RP-8 (10m)).

Flujo

Composición de la mezcla Acetonitrilo-Agua con 0.05% de ácido propiónico.

Longitud de onda apropiada (Se ha usado siempre una lámpara de UV)

i) Trifenil metil fenil sulfuro

Los productos de electrolisis esperados en la reducción de este sulfuro son: trifenilmetano, tiofenol, y el propio sulfuro. Con los dos primeros las condiciones fueron iguales. Durante 8 minutos se operó con un programa isocrático, usando como fase líquida la mezcla con 65% de acetonitrilo y 35% de agua con 0.05% de ácido propiónico. El flujo se mantuvo en 2 ml/min y el análisis espectrofotométrico se hizo a una $\lambda=230$ nm. La sensibilidad de registro de los cromatogramas se regula de acuerdo con la concentración de las sustancias y de su absorbancia.

En el caso del trifenil metil fenil sulfuro, que tarda más tiempo en salir, se hace un programa en gradiente: En 10 minutos se pasa del 65% de acetonitrilo al 100% manteniéndose el flujo de 2 ml/min.

ii) Fenil metil fenil sulfuro

Los productos de electrolisis son: tolueno, tiofenol y el propio sulfuro. Las condiciones de detección de los dos últimos compuestos son las mismas del caso anterior. El tolueno no absorbe a 230nm por lo que se cambiaron algunas de las condiciones: la mezcla se cambió al 60% de Acetonitrilo y la longitud de onda a 260 nm (que corresponde a la banda de máxima absorción del tolueno).

iii) Difetil metil fenil sulfuro

En este caso los productos que se obtiene son: difetil metano, tiofenol y el mismo sulfuro. Los productos se han analizado en las mismas condiciones: Flujo 2 ml/min; 65% de Acetonitrilo y $\lambda=230$ nm.

Con las disoluciones de cada electrolisis se hicieron 5 ó 6 inyecciones de 1 μ l registrandose los cromatogramas a analizar a la mayor velocidad de arrastre (160 mm/min). La medida de las áreas bajo cada pico se realizó manualmente con un planimetro digital integrador, repitiendo la operación tres veces para comprobar su repetibilidad y promediar.

El método de tarado es esencialmente igual para todos los compuestos:

Se preparan cuatro disoluciones de concentración conocida, en el rango de las que resultan en la electrolisis con objeto de tener la curva de tarado dentro de estos límites. La preparación de las disoluciones de tiofenol hay que hacerla en atmósfera de nitrógeno ya que se oxida facilmente, en presencia de oxígeno, dando difenildisulfuro, y con DMF previamente desaireada.

Con cada una de las disoluciones patrón se hacen 5 ó 6 inyecciones de 1 μ l. Se registran los cromatogramas en las condiciones ya comentadas y se determinan por integración el área bajo los picos, promediando los resultados. Se obtiene así la relación área-concentración para cada producto, es decir la "curva de tarado".

Comparando las áreas obtenidas con los productos de la electrolisis respecto a la curva de tarado se determina en

en concentración molar la cantidad de cada compuesto formado.

Las electrolisis llevadas a cabo con el catalizador requieren otras pruebas pues se debe elegir un catalizador que no posea pico de absorción en las zonas que corresponden a los de los productos de electtolisis.

(La adición de 0.05% de acido propiónico en el agua se debe a su influencia favorable en la definición del pico del tiofenol)

Es interesante señalar que tanto el acetonitrilo como los productos utilizados en las curvas de tarado son de calidad suprapurum para uso cromatográfico.

4. - RESULTADOS Y DISCUSION

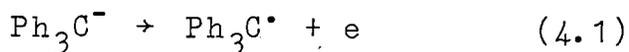
4.1 - Comportamiento voltamétrico

a) Medidas preliminares

En voltametría cíclica la reducción de los tres sulfuros que estudiamos ocurre en un único pico voltamétrico. Su emplazamiento, a potenciales más bien negativos, depende de v y del grado de deshidratación del disolvente. En este rango de potenciales no se observa pico anódico, aún a una velocidad $v=200$ V/s. No obstante, a potenciales mucho más positivos, aparece un pico de oxidación en torno a -0.8 V y otro, mucho más pequeño en torno a -0.5 V. En barridos sucesivos se observan además dos picos catódicos nuevos a potenciales correspondientes a los de los picos anódicos que hemos citado.

Este sistema de picos, observable solo después de haber aplicado los potenciales negativos donde tiene lugar la reducción de los sulfuros, parece característico de la oxidación del $S-Ph^-$ [28] formando, sucesivamente, un complejo y un compuesto con el mercurio. La reducción de los tres sulfuros parece pues, implicar la ruptura del enlace C-S.

Cuando la disolución se somete a ulterior deshidratación introduciendo alúmina directamente en la célula o haciendo circular la disolución a través del dispositivo de percolación, aparece, en el caso del Ph_3CSPH , un nuevo pico anódico reversible a potenciales más negativos del correspondiente al PhS^- ($E_p^a = -1.11$ y $E_p^c = -1.71$ V vs. ECS) (ver figura 4.1). La asignación inequívoca de este pico anódico a la reacción:



ha sido posible al identificar el radical Ph_3C^\bullet como producto de reducción del Ph_3CSPH , en una disolución percolada a través de la alúmina activada, en la zona de potenciales correspondiente al "plateau" ($E = -2.2$ V), y posterior reoxidación a potenciales en los que se forma el pico anódico ($E = -1.0$ V), mediante espectroscopía EPR [5].

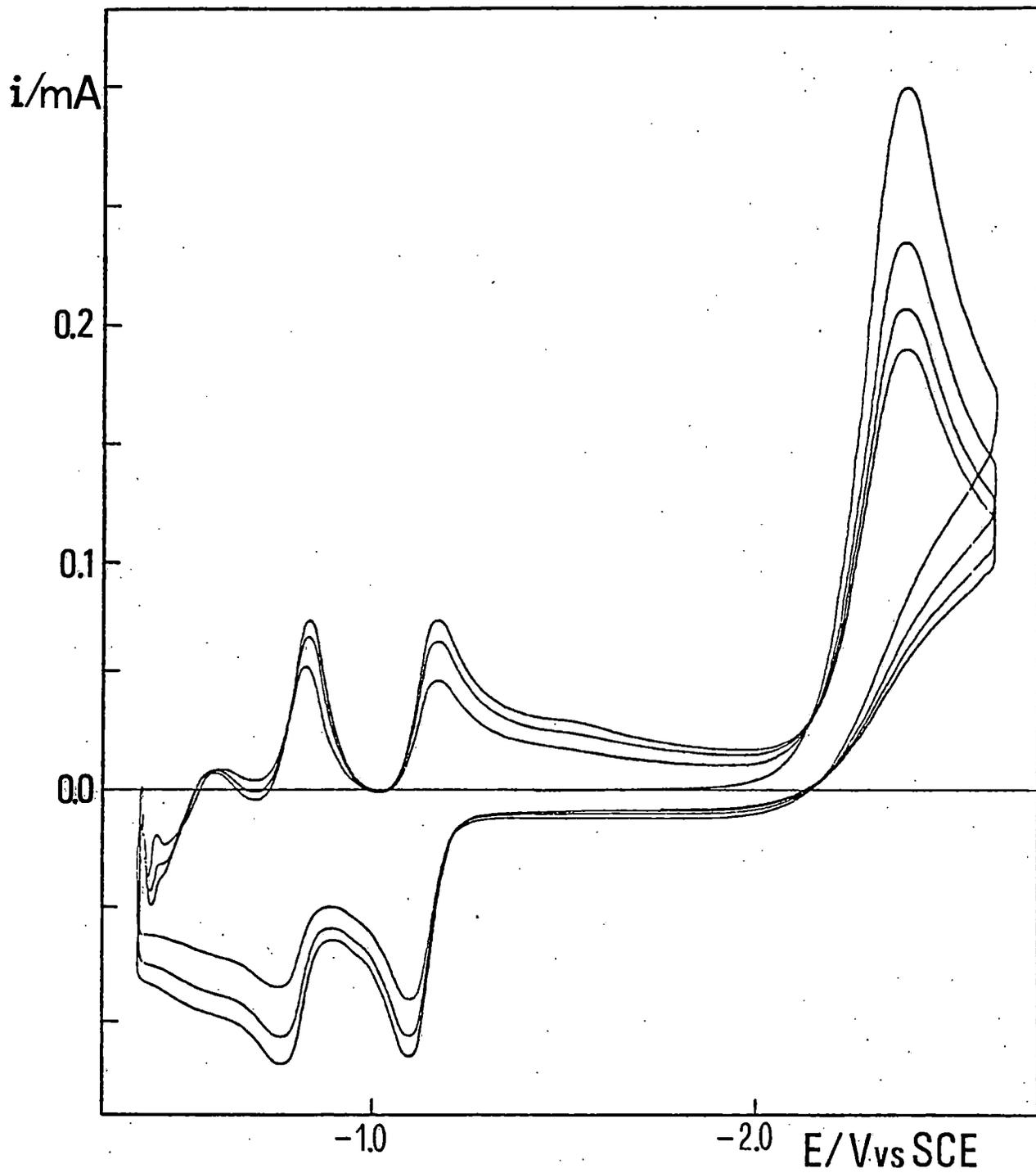


Figura 4.1

Voltamograma cíclico. Ph_3CSPh $2.01 \cdot 10^{-3} \text{M}$ en
DMF+TBAP 0.1M, $v = 40 \text{ V/s}$. (Ciclos sucesivos)

Debe indicarse que E_p^a es ligeramente diferente del encontrado por Breslow en el caso de la oxidación de $\text{Ph}_3\text{C}^-\text{Li}^+$ en tetrahidrofurano (THF) (-1.33 V vs ECS) o en mezclas hexametilfosforamida (HMPA)-THF (-1.18 V. vs. ECS) [29], lo que puede atribuirse quizás al cambio del medio de reacción (disolvente y electrolito soporte).

También con el Ph_2CHSPH se observa la aparición de un nuevo pico anódico, $E_p^a = -1.00$ V (esta vez sin componente catódica) pero sólo a alta velocidad (Figura 4.2 a y b). La velocidad a la cual aparece depende de la concentración. Sería significativo atribuir esta etapa a la reoxidación del anión Ph_2CH^- , pero se ha de advertir que el potencial dado por Breslow para la oxidación del $\text{Ph}_2\text{CH}^-\text{Li}^+$ en THF ($E_p^a = -1.37$ V) o en THF-HMPA ($E_p^a = -1.21$ V) es muy diferente del que aquí encontramos. (Sin embargo, sobre microelectrodo de Pt $E_p^a = -1.08$ V).

Los resultados con el Ph_3CSPH indican por tanto que la reducción del sulfuro es un proceso bielectrónico (como confirman los resultados coulombimétricos) con ruptura del enlace C-S dando origen a la pareja de aniones Ph_3C^- y PhS^- .

Es también probable que en los otros dos sulfuros la ruptura del enlace C-S dé origen a los dos aniones correspondientes.

b) Características voltamétricas

El pico voltamétrico de reducción de los tres sulfuros sobre electrodo de mercurio de área constante, se ha comprobado depende mucho del grado de deshidratación del disolvente, tanto en su altura como en el valor del potencial. Generalmente en disolventes cuya deshidratación no es inmediata, E_p varía con v de forma no repetible al pasar de uno a otro experimento.

Con el Ph_3CSPH y el PhCH_2SPH , cuyo comportamiento, como veremos, es más sencillo que el del Ph_2CHSPH (en éste último se observa también una variación de E_p con la concentración), la variación, no siempre lineal, de E_p vs. $\log v$ es, sin duda, superior a los 30 mV/log v característicos de

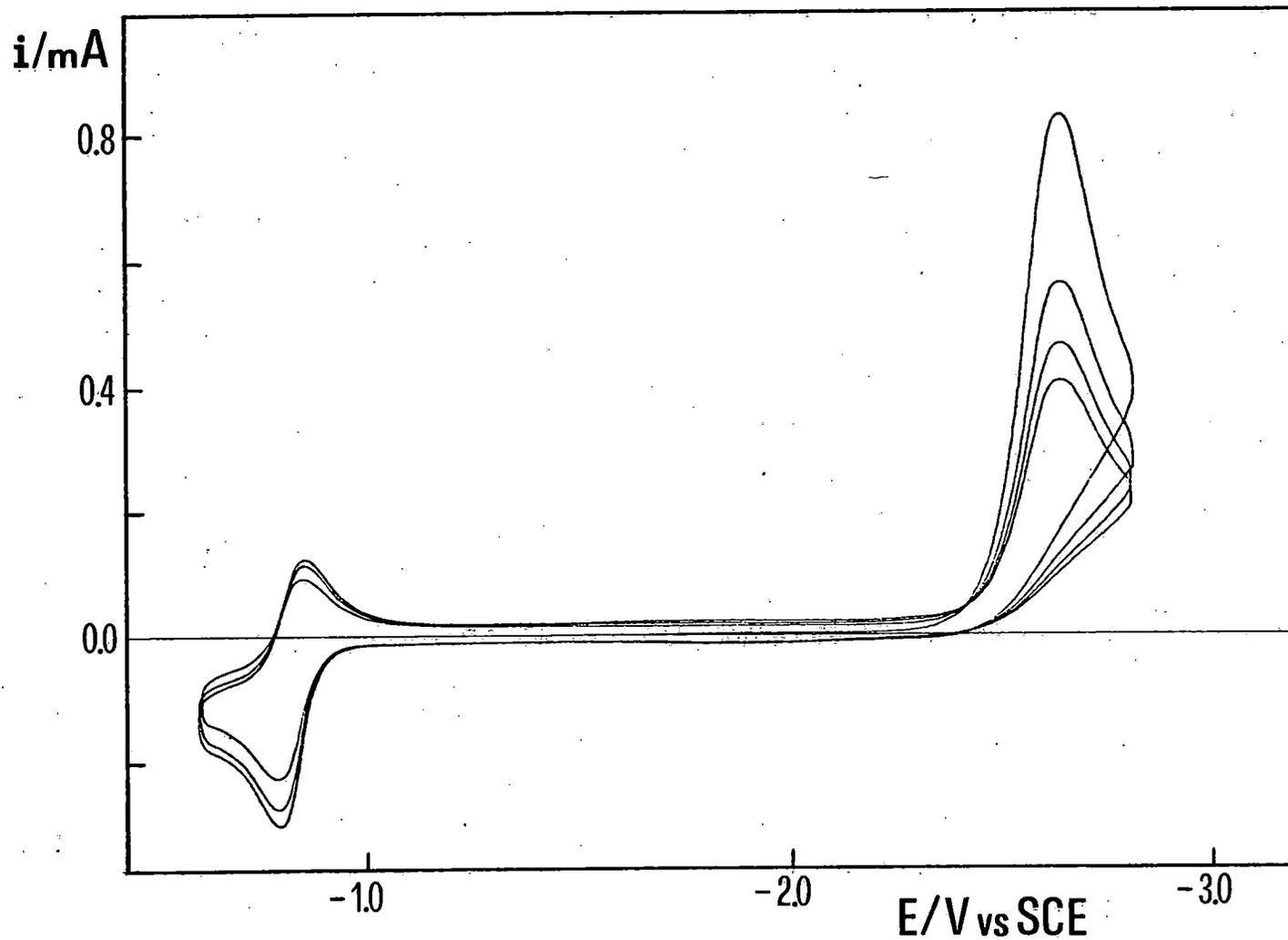


Figura 4.2a

Voltagrama cíclico (ciclos sucesivos). Ph_2CHSPH
 $5.17 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en DMF+TBAP 0.1M
 $v = 40 \text{ V/s}$

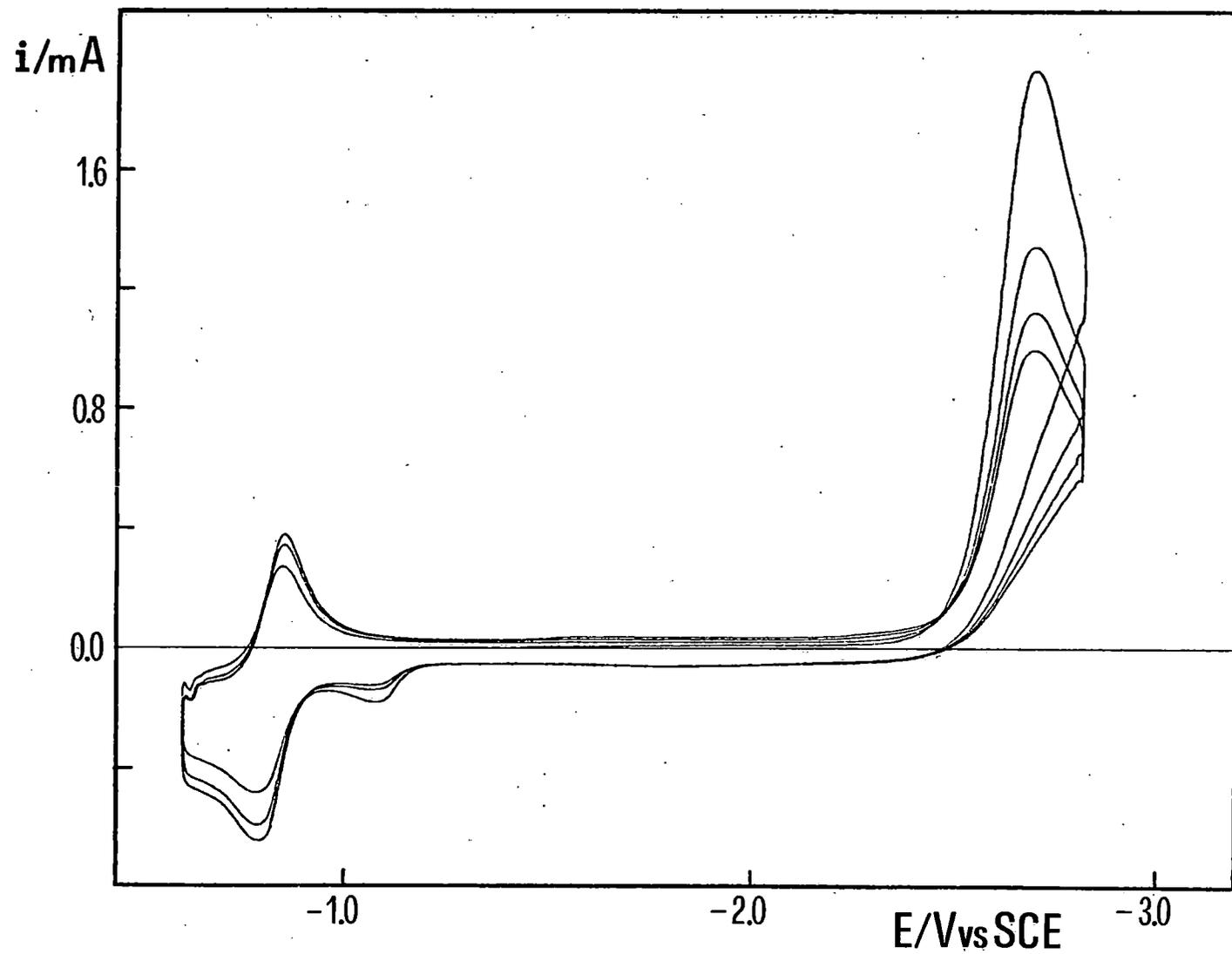


Figura 4.2b

Voltamograma cíclico (ciclos sucesivos). Ph_2CHSPH
 $5.17 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en DMF+TBAPO.1M
 $v = 200 \text{ V/s}$

una transferencia monoelectrónica reversible seguida de una reacción química sucesiva de primer orden.

En estos dos sulfuros, la función de corriente de pico o, mejor, la relación $\psi'_p = i_p \cdot 10^3 / FAC^* (Fv/RT)^{1/2}$, muestra menor sensibilidad a las trazas de agua o de otras impurezas presentes en la disolución. A altas velocidades ψ'_p tiende a alcanzar un valor constante frente a $\log v$, si bien muestra un crecimiento suave al disminuir v (el aumento máximo: 1.4% tiene lugar a $v=0.2$ V/s) (Figura 4.3a y 4.4a). El aumento a bajas velocidades se podría atribuir a las características de la difusión en electrodos esféricos).

Al deshidratar de modo más exhaustivo la disolución, la función ψ'_p no aumenta tanto al disminuir v , respecto al valor constante a altas velocidades (el aumento máximo: 7% se dá a $v=0.2$ V/s) (Figura 4.3b y 4.4b).

Hacemos notar que el comportamiento en estas condiciones, resulta más coherente con el factor de esfericidad $\phi = (DRT/Fv)^{1/2} / r_0$ evaluado con un coeficiente de difusión del orden de $5 \cdot 10^{-6}$ cm²/s y de un radio r_0 calculado a partir del área del electrodo.

En estas condiciones de óptima deshidratación, el comportamiento de E_p y de la amplitud de semipico o sea $E_{p/2} - E_p$ resulta mucho más repetible al variar v en distintos experimentos y los resultados poseen mayor coherencia. Con ambos sulfuros el potencial de pico varía, de hecho, linealmente con $\log v$, mientras la amplitud de semipico permanece prácticamente constante al variar v .

Puede observarse también que la adición de alúmina en la célula o la percolación de la disolución a través de alúmina, hace que el potencial de pico se desplace hacia valores más negativos en un rango que depende de v pudiendo alcanzar 80 ó 100 mV.

Con el Ph_3CSPH (Figura 4.5), la variación lineal de E_p vs. $\log v$ es de 70.5 mV/log v , que puede atribuirse a un proceso de TE irreversible con coeficiente de transferencia $\alpha=0.42$. El dato está de acuerdo con la amplitud de semipico

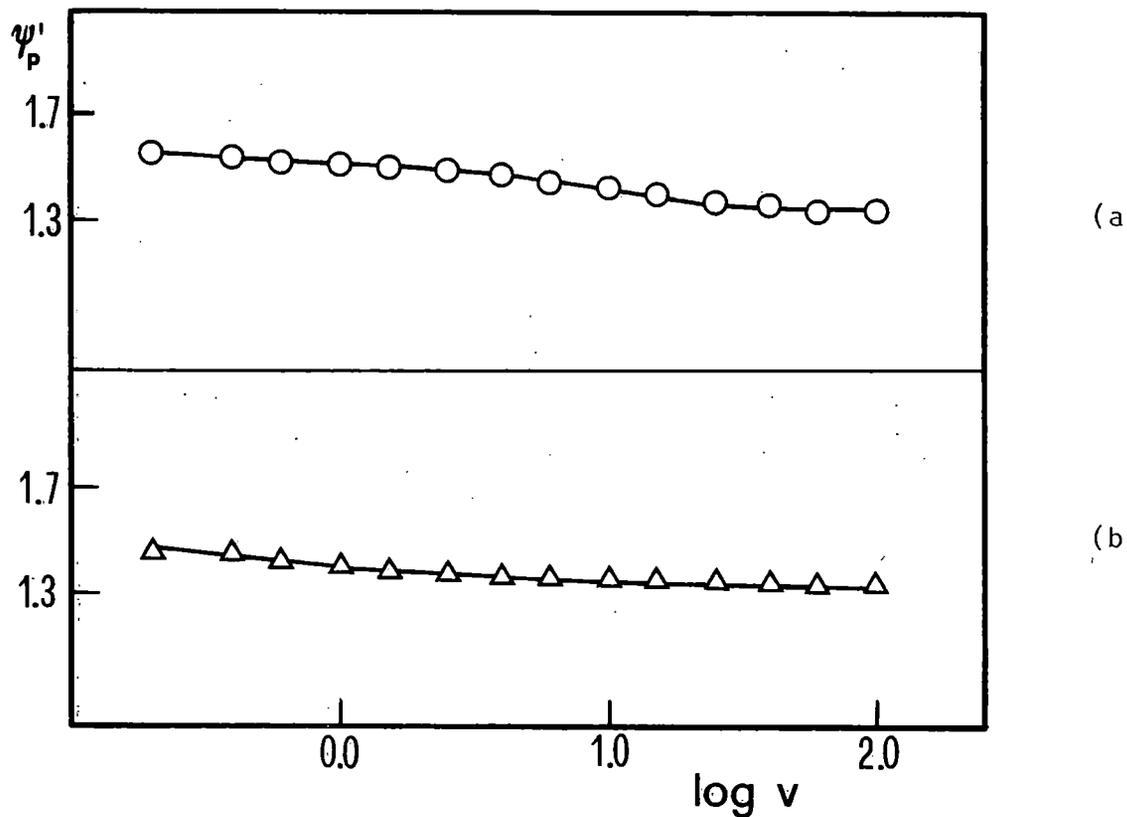


Figura 4.3

Función de corriente: $\psi'_p = i_p \cdot 10^3 / |FAC \cdot (Fv/RT)^{1/2}|$ vs. $\log v$. Ph_3CSPH $2.03 \cdot 10^{-3}\text{M}$ en $\text{DMF} + \text{TBAP}$ 0.1M . a) antes y b) después de percolar la disolución a través de Al_2O_3 activada.

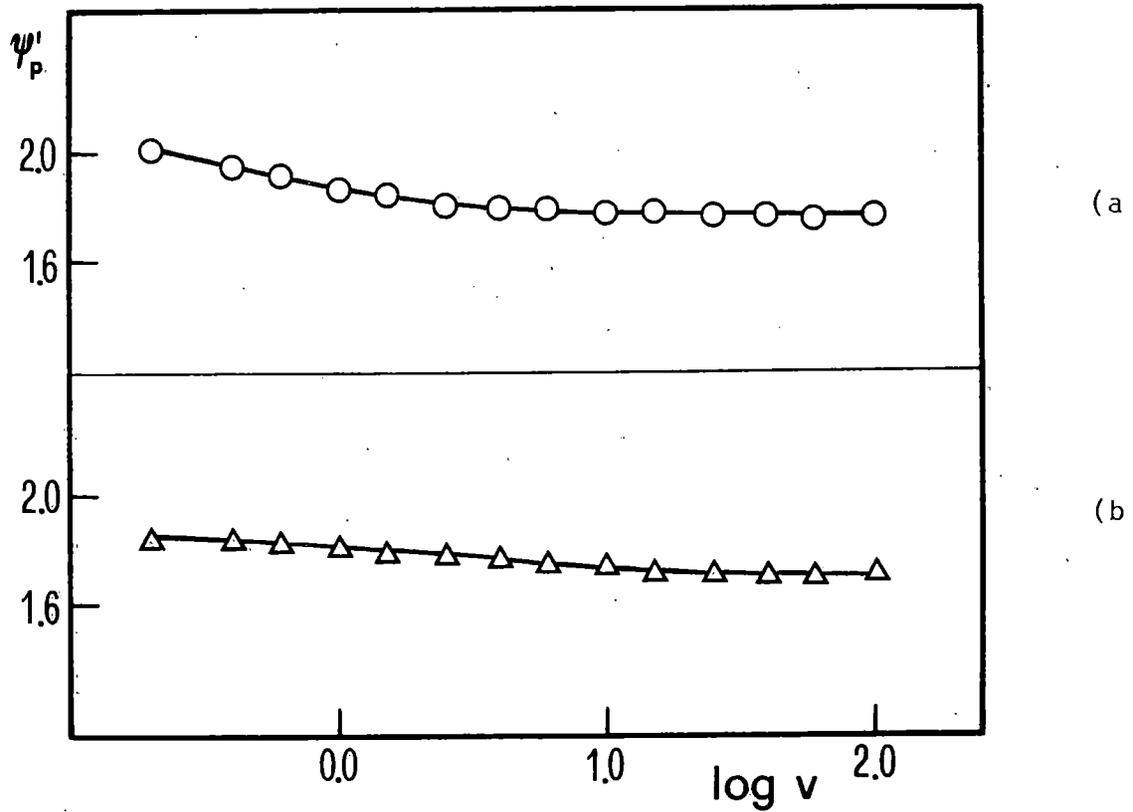


Figura 4.4

Función de corriente: $\psi'_p = i_p \cdot 10^3 / |FAC \cdot (Fv/RT)^{1/2}|$ vs. $\log v$. PhCH₂SPh $2.025 \cdot 10^{-3}$ M en DMF+TBAP 0.1M. a) antes y b) después de percolar la disolución a través de Al₂O₃ activada.

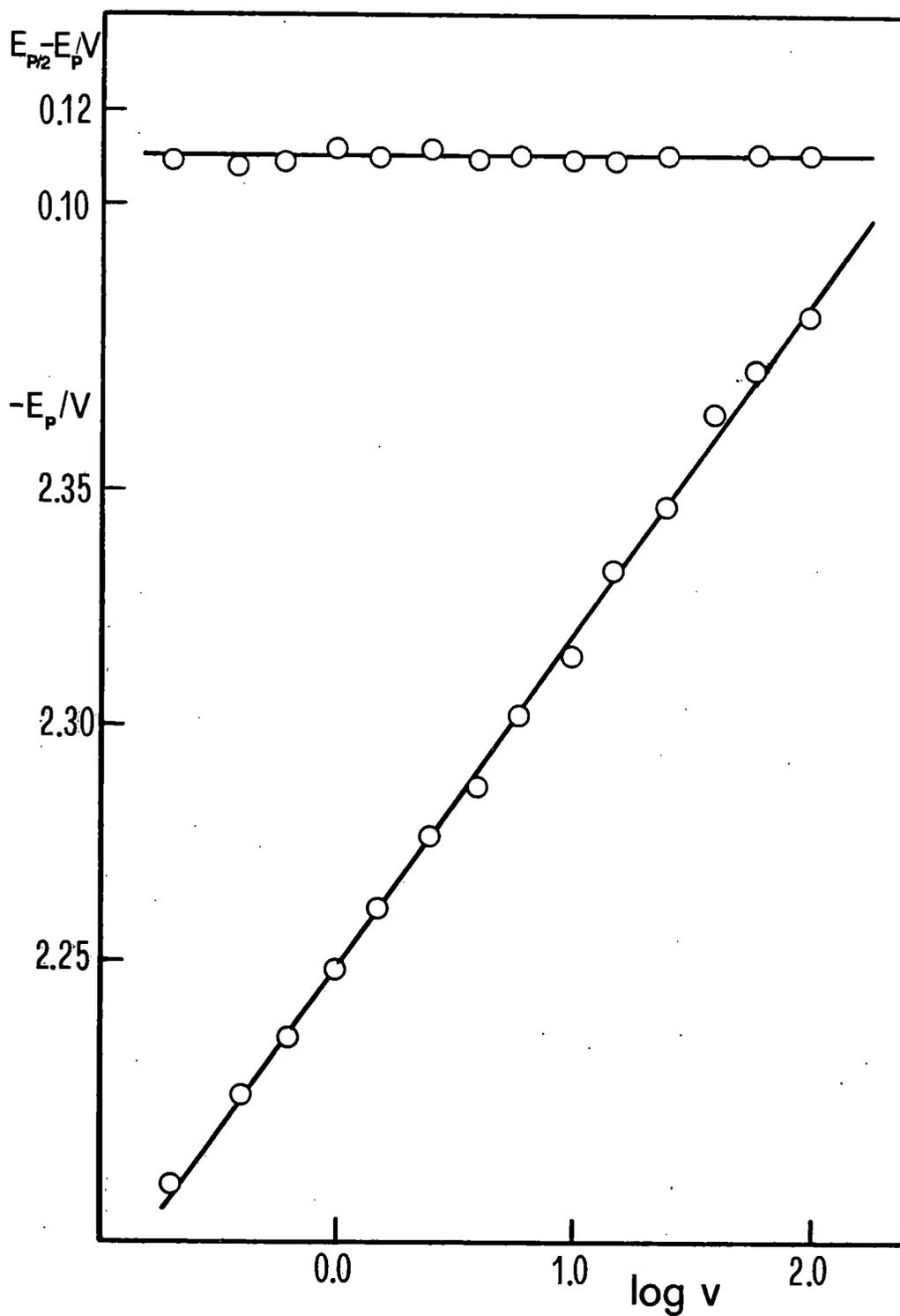


Figura 4.5

Variación del potencial de pico E_p y de la amplitud de semipico $E_{p/2} - E_p$, con la velocidad de barrido. $\text{Ph}_3\text{CSPH } 2.03 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en $\text{DMF} + \text{TBAP } 0.1\text{M}$.

110.5mV que lleva a un valor $\alpha=0.43$, así como la constancia de la función de corriente, al menos a altas velocidades, donde es menor la contribución de la difusión esférica. La función de corriente es más sensible a esta contribución que otros parámetros.

La dependencia de E_p respecto a $\log v$ en el caso del PhCH_2SPh (Figura 4.6), es menos acusada, 51.5mV/log v, pero también indica una transferencia electrónica irreversible con un coeficiente $\alpha=0.57$. El valor de α que se obtiene a partir de la amplitud de semipico, 94.5mV, es ligeramente inferior $\alpha=0.50$, si bien las medidas están afectadas de un error mayor.

Así pues, si bien la reducción de estos dos sulfuros implica la ruptura del enlace C-S, como prueba la aparición del pico de oxidación del anión PhS^- y los resultados de la electrolisis (ver más adelante), la etapa lenta resulta ser la transferencia de un electrón al electrodo. Esto implica que la constante de velocidad de la TE es muy baja y/o que la velocidad de la reacción química, sucesiva, es extremadamente grande.

De cualquier manera, el comportamiento irreversible del pico imposibilita obtener otras informaciones cuantitativas (E^0 , k_{e1}^0) sobre la etapa lenta del proceso, con los datos disponibles.

Señalemos de pasada que otro parámetro a tener presente con vistas a obtener datos voltamétricos repetibles y significativos, es el potencial E_i al cual se inicia el barrido. Para conseguir resultados independientes del propio E_i , éste debe ser mucho más positivo que E_p . De acuerdo con Nicholson y Shain [12] el pico voltamétrico es independiente de E_i siempre que se cumpla, en la TE irreversible, la condición: $E_i - E_p \gg 7.2RT/\alpha nF$. Cuando E_i no es suficientemente anódico se obtiene, por lo general, una variación no lineal de E_p frente a $\log v$ así como cambios notables de ψ_p' con v .

El comportamiento del Ph_2CHSPh resulta sensiblemente distinto del de los otros sulfuros, sobre todo en lo que

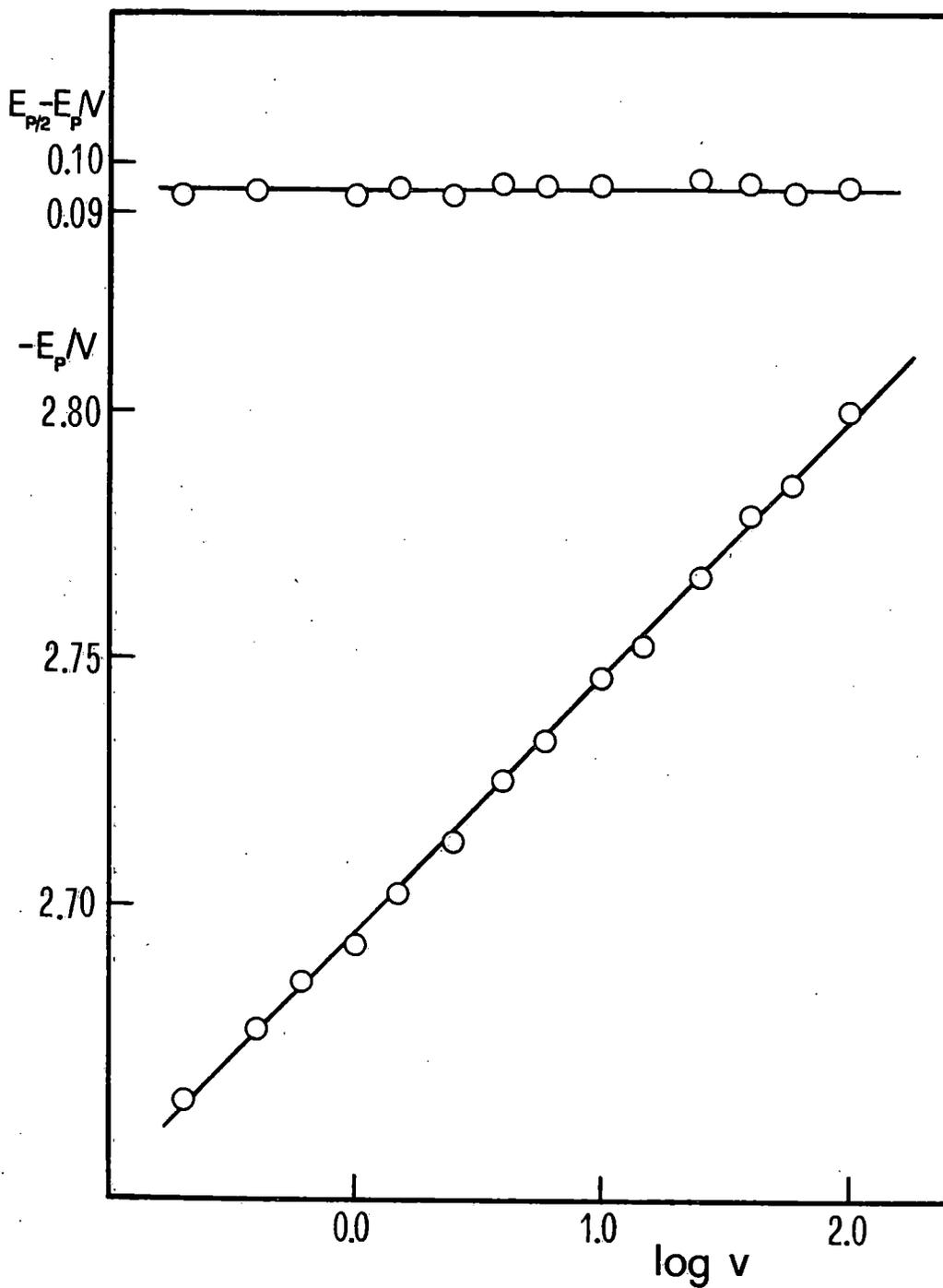


Figura 4.6

Variación del potencial de pico E_p y de la amplitud de semipico $E_{p/2} - E_p$, con la velocidad de barrido. $\text{PhCH}_2\text{SPh } 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en $\text{DMF} + \text{TBAP } 0.1\text{M}$.

afecta a la función de corriente y, en modo menos apreciable, al potencial de pico. E_p aumenta más rápidamente con la velocidad de barrido: $82\text{mV}/\log v$, lo que podría interpretarse en términos de una TE irreversible con $\alpha=0.36$, es decir menor que en el caso del Ph_3CSPH . Este incremento disminuye, sin embargo, a altas y/o bajas velocidades dependiendo de la concentración (Figura 4.7).

También se observa una dependencia de E_p con la concentración según el valor de v : A velocidades no demasiado elevadas ni demasiado bajas, el pico se desplaza hacia valores más positivos al aumentar v .

Por lo que respecta a ψ'_p su valor aumenta con v (figura 4.8, círculos abiertos) tanto si la disolución se ha deshidratado previamente o no, aunque en estas últimas condiciones el aumento es menor.

El aumento relativo de ψ'_p depende de la concentración de sulfuro y a concentración suficientemente alta (Figura 4.8) llega casi a duplicarse. Ya que el valor al que tiende es casi independiente de la concentración, esta última influye en realidad sobre la disminución relativa a bajas velocidades.

Las relaciones ψ'_p a varias velocidades para cada uno de los sulfuros se recogen en la Tabla 4.1. Como se puede apreciar el valor de ψ'_p del Ph_2CHSPH es muy inferior al de los otros sulfuros y tiende a un valor mitad del que muestra PhCH_2SPH .

Si se admite también para el Ph_2CHSPH una TE irreversible ψ'_p debe ser

$$\psi'_p = n(D\alpha)^{1/2} 0.496 \cdot 10^3 \quad (4.2)$$

y, aparte de la diferencia en los valores de D y de α que hacen, p.ej., que el valor de ψ'_p del Ph_3CSPH sea menor que el del PhCH_2SPH , la contribución mayor parece ser debida a diferencias en el valor de n . El número aparente de electrones intercambiados con los sulfuros Ph_3CSPH y PhCH_2CPh , es $n=2$ pero con el Ph_2CHSPH este número varía de $n=2$ a altas velocidades a $n=1$ al disminuir v y aumenta la concentra-

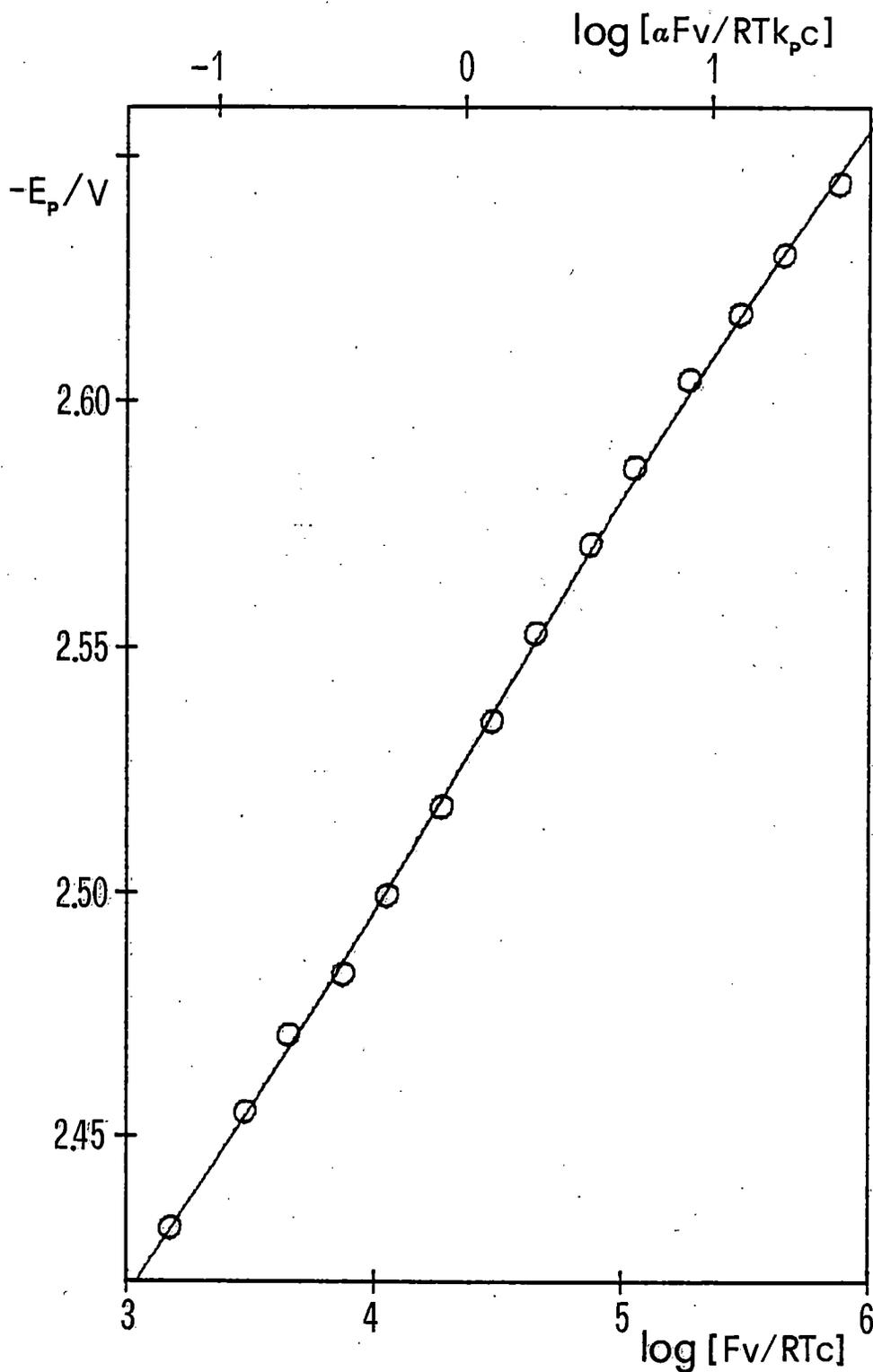


Figura 4.7

Variación del potencial de pico E_p vs. velocidad de barrido. Ph_2CHSPH $5.17 \cdot 10^{-3} M$ en $DMF+TBAP$ $0.1M$. La curva continua resulta al ajustar los puntos experimentales a la curva teórica para el mecanismo implicado en la autoprototonación

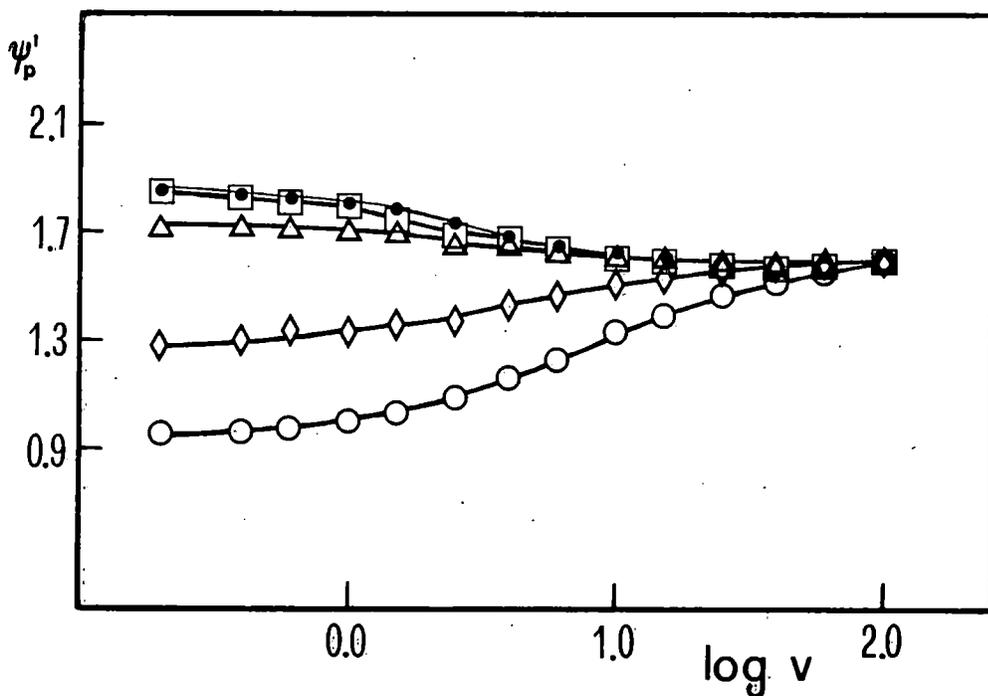


Figura 4.8

Variación de la función de corriente $\psi'_p = i_p \cdot 10^3 / [(FAC \cdot (F\nu/RT))^{1/2}]$. Ph_2CHSPH $5.2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ en $\text{DMF} + \text{TBAP}$ 0.1M (○). Las otras curvas ilustran el efecto de la adición de fenol: (◇) $1.3 \cdot 10^{-3}\text{M}$; (△) $3.9 \cdot 10^{-3}\text{M}$ y (□) $5.2 \cdot 10^{-3}\text{M}$

TABLA 4.1

$v(\text{Vs}^{-1})$	ψ'_P		
	$\phi_{\text{CH}_2\text{S}\phi}$	$\phi_{2\text{CHS}\phi}$	$\phi_{3\text{CS}\phi}$
0.2	1.845	0.957	1.460
0.4	1.839	0.958	1.458
0.6	1.822	0.976	1.424
1.0	1.811	0.999	1.410
1.5	1.781	1.087	1.386

ción.

Este hecho puede ser interpretado admitiendo la existencia de una reacción química, más eficaz a bajas velocidades y a altas concentraciones de despolarizador, que consume una parte del sulfuro eliminándolo del proceso de reducción. La reacción sin embargo, debe implicar algún producto de la propia reducción, toda vez que el sulfuro es estable en disolución.

En las condiciones opuestas, velocidades altas y concentraciones altas, la reacción es lenta respecto a los otros procesos y prácticamente no tiene tiempo de producirse. En estas últimas condiciones el comportamiento del Ph_2CHSPH : valor límite de ψ_p' y pendiente límite de E_p vs. $\log v$, se aproxima al de los otros sulfuros y lleva también a admitir, en este caso, que la reducción está controlada por la transferencia de un electrón en el electrodo.

Ya que la reducción implica la ruptura del enlace C-S (la formación de PhS^- se observa en todas las condiciones) la reacción química que consume el sulfuro, dada la dependencia de los parámetros experimentales con la concentración debe tener lugar en una etapa sucesiva a la ruptura y por tanto la cinética responderá a una reacción de segundo orden.

En particular, si es razonable atribuir el pico anódico a -1.00V a la oxidación del anión Ph_2CH^- , por analogía con el comportamiento del Ph_3CSPH , su aparición solo a altas velocidades, cuando la reacción química no tiene lugar, hace pensar que sea ésta última la especie responsable de la desaparición del propio sulfuro.

c) Efecto de donadores de protón

La adición de donadores de protón, como el fenol, PhOH , hasta una proporción 4:1 respecto al substrato, no afecta la altura del pico voltamétrico en el caso de los sulfuros Ph_3CSPH y PhCH_2SPH , lo cual indica que no hay contribuciones de protonación debidas al sulfuro (autoprotónación). No obstante, la adición de fenol determina un pequeño des-

plazamiento anódico del potencial de pico respecto al valor en una disolución no deshidratada de inmediato, especialmente después de las primeras adiciones. Este efecto está de acuerdo con el de signo opuesto que ocurre cuando se eliminan las trazas de agua.

Por el contrario, la adición de PhOH a una disolución de Ph_2CHSPH recién deshidratada, determina un aumento apreciable del pico voltamétrico. El aumento relativo depende de v y de las concentraciones. En la Figura 4.8 se muestra el comportamiento de la función ψ'_p al variar v a diferentes relaciones PhOH/Sulfuro, $r = 0.25; 0.50; 0.75$ y 1.00 .

Se observa que a bajas velocidades (condiciones en las que en ausencia de fenol se ha visto que $n < 2$) la adición de PhOH tiende casi a duplicar el valor de ψ'_p , llevándola a un valor similar al que se obtiene a alta velocidad en ausencia de PhOH, incluso con $r = 0.5$. Adiciones sucesivas de PhOH, hasta $r = 1.0$, aumentan todavía, ligeramente, el valor de ψ'_p a bajas velocidades, con un resultado análogo al de las trazas de agua con los otros dos sulfuros, ya que el aumento relativo a bajas velocidades, respecto a las altas, es en estas condiciones del 14%.

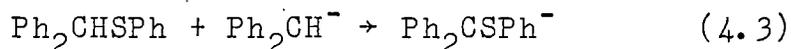
El efecto del fenol es cualitativamente similar es decir, tiende siempre a hacer aumentar la corriente de pico, aún cuando la disolución no se haya percolado a través de alúmina activada. Cuantitativamente, sin embargo, este efecto es algo menor.

El fenol determina a su vez variaciones notables en el potencial. Cuando la disolución ha sido recién deshidratada el efecto, en conjunto, se manifiesta en un desplazamiento del pico voltamétrico hacia potenciales más positivos en un orden que depende de v . Por el contrario, si la disolución no se deshidrata previamente la presencia del fenol origina el desplazamiento del pico a potenciales más catódicos (aproximadamente 20 mV).

Todo lo expuesto demuestra que el fenol es capaz de inhibir la reacción, ya mencionada, en la que se consume el despolarizador.

Es fácil entonces suponer que dicha reacción consiste en una protonación por parte del propio sulfuro (autoprotónación) a alguna especie básica (p.ej. al Ph_2CH^-), generada en el proceso de reducción. Es también evidente que la presencia de trazas de agua, no bien eliminadas, puede competir parcialmente con el sulfuro como agente protonante, por lo cual los resultados más significativos se tienen en una disolución pre-deshidratada y concentración alta de sulfuro.

La capacidad del Ph_2CHSPH de actuar como donador de protones, en comparación p.ej. con la del anión Ph_2CH^- , está corroborada por los valores del pK_a en dimetil sulfóxido (DMSO). En estas condiciones, el pK_a del sulfuro y el del ácido conjugado Ph_2CH_2 es 26.7 y 32.3, respectivamente |30| por lo que la reacción de autoprotónación propuesta:



tendría un $\text{pK}_a = -5.6$, que la define como favorecida termodinámicamente.

La reacción competitiva de protonación del anión Ph_2CH^- por parte de las trazas de agua presente (cuya concentración puede llegar a un orden de 5mM, superior por tanto en algunas situaciones a la de sulfuro) resulta, de acuerdo con el valor del pK_a del H_2O en DMSO ($\text{pK}_a = 31.4$) |31|, menos favorecida. Es posible sin embargo, que estos valores de pK_a sean algo diferentes en medios con DMF (no hay datos, que sepamos, en la bibliografía) aunque sí cabe suponer que la tendencia, al menos cualitativamente, sea la misma.

Comparando los valores de pK_a en DMSO para el agua y para el otro sulfuro PhCH_2SPH ($\text{pK}_a = 30.8$) |30|, se podría pensar que también este sulfuro interviniera, al menos moderadamente, en una reacción de autoprotónación, pero de hecho no se observa. Es evidente pues, que en DMF los pK_a deben ser distintos y la concentración residual de agua puede igualar e incluso superar como donador de proton al sulfuro, aún en los medios deshidratados más exhaustivamente.

4.2 - Electrolisis a potencial controlado

La electrolisis a potencial controlado de los tres sulfuros, realizada en la zona de potencial de la i_{lim} de la onda polarográfica a partir de una concentración más alta (macroescala) con objeto de poder analizar, mediante cromatografía en fase líquida (HPLC), los productos de reducción electroquímica, determina la desaparición de la onda catódica y la aparición de una onda anódica en torno a $-0.8V$ (oxidación de PhS^-).

En el caso del Ph_3CSPH , si la disolución está bien deshidratada, se observa, como ya se ha señalado, la formación de una onda en torno a $-1.1V$ que por reoxidación parcial a estos potenciales dá origen a un sistema anódico-catódico y permite registrar el espectro EPR y el radical Ph_3C^{\cdot} . La desaparición de la onda de reducción del Ph_3CSPH es completa al pasar una carga correspondiente a 2 electrones/molécula. El análisis HPLC de la disolución electrolizada y acidulada, revela la presencia de Ph_3CH (95%) y $PhSH$ (84%) como productos principales (Figura 4.9). No hay en cambio trazas del dímero estable del radical Ph_3C^{\cdot} ni tampoco del p-bencidril tetrafenil metano: $Ph_3CPhCHPh_2$ | 5 |.

También la electrolisis del $PhCH_2SPh$ se completa después del paso de $1.94 \approx 2$ electrones/molécula. El análisis HPLC muestra que también en este caso se ha producido la ruptura del enlace C-S. Se obtienen en efecto tiofenol y tolueno con un rendimiento, respecto al sulfuro de partida, de 95% y 75%, respectivamente, (Figura 4.10). Tampoco en este caso se detecta la presencia de dibencilo, $PhCH_2CH_2Ph$ de posible formación al dimerizarse el radical $PhCH_2^{\cdot}$.

Por lo que respecta al Ph_2CHSPh , durante la electrolisis llevada a cabo en una disolución recién deshidratada, se han registrado polarogramas para controlar, a partir de la altura de la onda, como varía la relación entre consumo de culombios/sulfuro transformado equivalente a número de electrones/molécula. El coeficiente culombimétrico es unitario, al menos hasta el 50% de conversión, pero tiende a

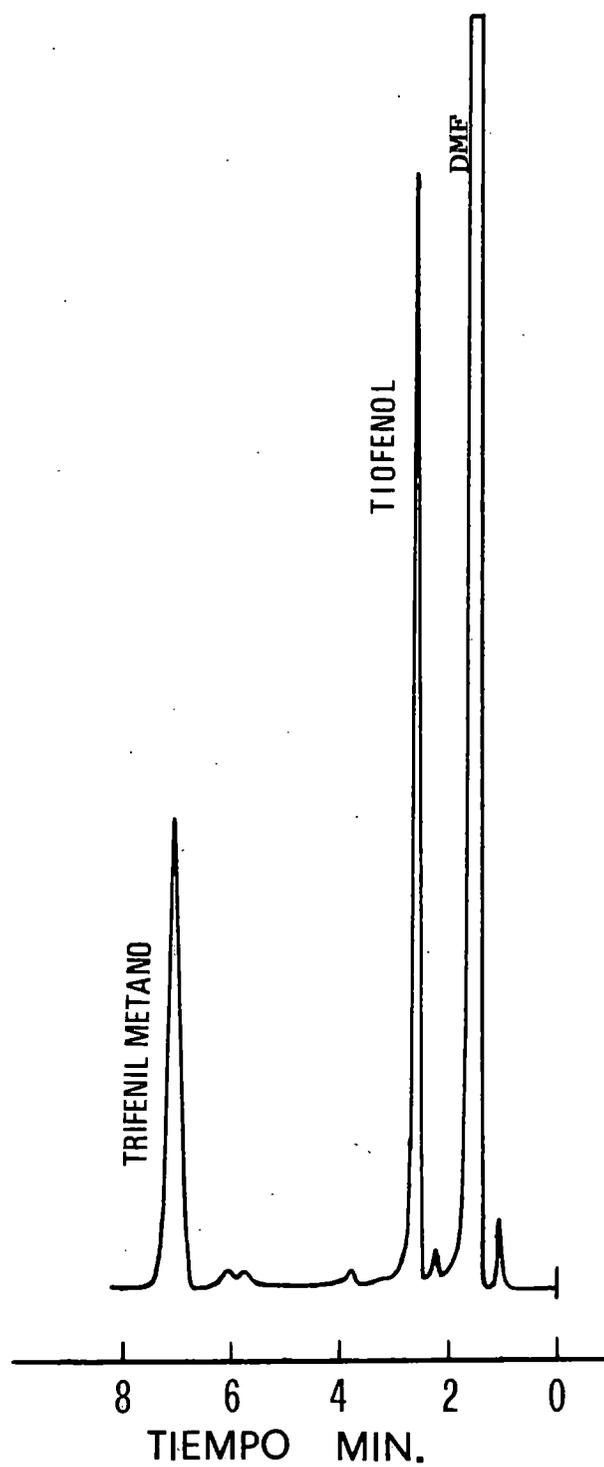


Figura 4.9

Cromatograma HPL de los productos de electrolisis del Ph_3CSPH

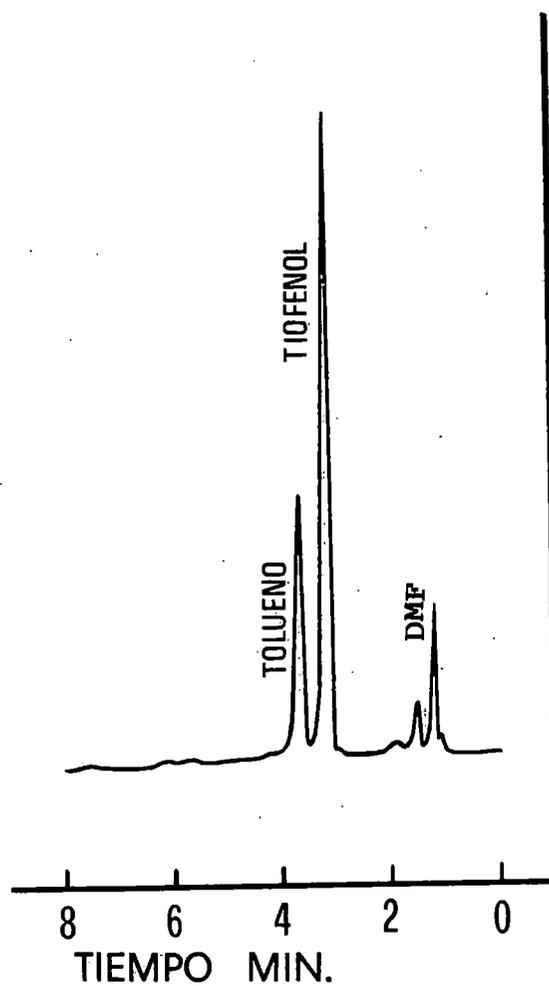


Figura 4.10

Cromatograma HPL de los productos de
electrolisis del PhCH_2SPh

aumentar al disminuir la cantidad de sulfuro todavía presente llegando a valores más altos.

Es por tanto probable que al prolongar la electrolisis, tiempos grandes y concentraciones bajas, el Ph_2CHSPh , presente como anión, pueda protonarse a expensas del agua, o de otras impurezas ácidas, y por tanto se renueva.

Por esta razón, la electrolisis se interrumpió al llegar a un consumo de 1.08 electrones/molécula (esto indica que el 8% de sulfuro ha sido ya reducido bielectronicamente) y está todavía presente el 11% de sulfuro, como revela la altura del polarograma. El análisis por HPLC de la disolución electrolizada y acidulada, mostró la presencia de un 42% de sulfuro, es decir, que la cantidad existente en forma aniónica era de 31%. Los restantes productos corresponden a los que se generan en la ruptura bielectrónica del enlace C-S: tiofenol 58% y difenilmetano 46% (Figura 4.11).

Cabe señalar que si la DMF no se percola previamente a través de alúmina activada, la reducción procede hasta el paso de 2 electrones/molécula.

Los resultados de las electrolisis quedan resumidos en el Cuadro siguiente:

%				
Productos electrolisis	Sulfuros	Ph_3CSPh	Ph_2CHSPh	PhCH_2SPh
PhSH (tiofenol)		84	58	90
Ph_3CH (trifenilmetano)		95	--	--
Ph_2CH_2 (difenilmetano)		--	46	--
PhCH_3 (tolueno)		--	--	75
Ph_2CHSPh		--	42	--
n° electrones/molécula		2.0	1.08	1.94

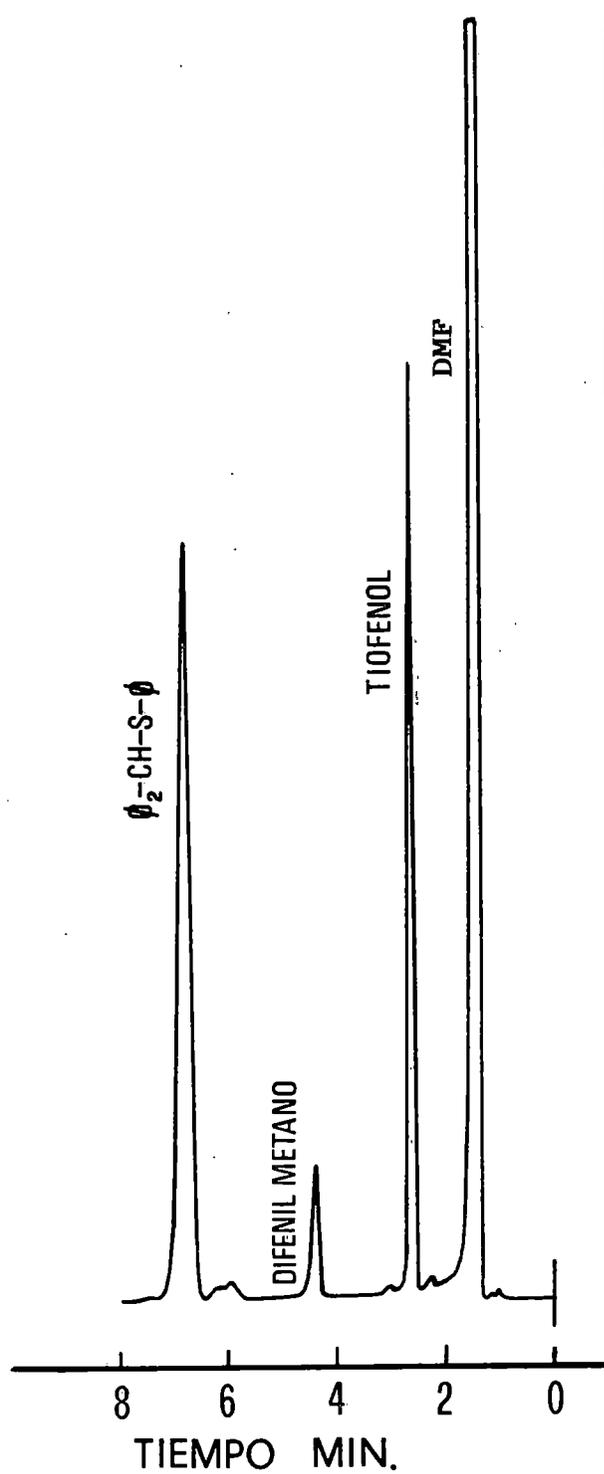
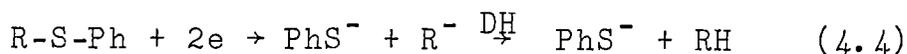


Figura 4.11

Cromatograma HPL de los productos de
electrolisis del Ph_2CHSPH

4.3 - Mecanismo de reducción

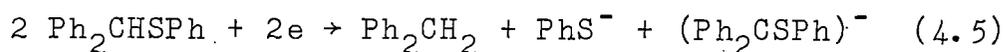
El proceso de reducción de los tres sulfuros puede ser descrito por la ecuación global:



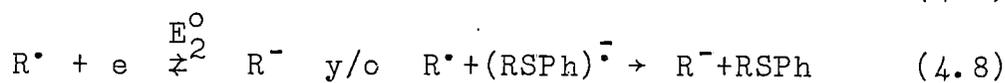
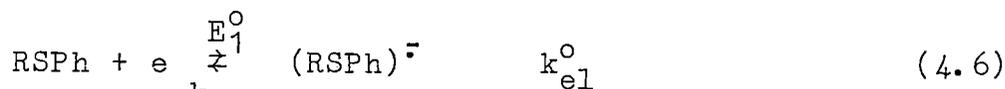
dónde R representa indistintamente: Ph_3C ; Ph_2CH y $PhCH_2$.

Corresponde como se vé, a la aceptación de dos electrones con ruptura del enlace S-C_{alquílico}, seguido eventualmente de la protonación de las especies aniónicas, en especial R^- , dependiendo de la presencia de trazas de agua o de otros agentes protonantes DH.

En particular, en el caso del Ph_2CHSPh , el mismo despolarizador puede actuar de donador de protones -en competición con otras especies- al anión R^- , no así al PhS^- , dando origen al proceso global de tendencia monoeléctronica:



Así pues, la consideración de estos procesos permite proponer un mecanismo de reducción de estos sulfuros, análogo al de los halogenuros arílicos [32,33]:



El potencial standard de la segunda TE (E_2^0) debe ser mucho más positivo que el potencial de reducción del sulfuro y probablemente también que su potencial standard E_1^0 , así que su reducción ocurre muy fácilmente tanto en el electrodo como en fase homogénea mediante el radical anión. Si la hipótesis de una gran diferencia $E_1^0 - E_2^0$ es plausible, esta última reacción puede considerarse como irreversible con constante de velocidad limitada por la difusión de los dos reactivos R^\cdot y $(RSPH)^-$.

Como ya se ha notado, el proceso está condicionado por la aceptación, prácticamente irreversible, del primer electrón y, como es sabido, en este caso, los estudios de estudios de tipo electroquímico sólo permiten conocer una combinación de la constante de velocidad estandar, k_{e1}^0 y del potencial estandar, E_1^0 , pero no los valores individuales [12].

Se puede observar además que la reacción de desaparición del radical anión debe ser muy rápida, $k_2 < 10^5 \text{ s}^{-1}$, ya que el proceso aparece siempre bielectrónico, al menos hasta una velocidad de 200V/s y ψ_p' no pasa de un valor bielectrónico a uno monoelectrónico al aumentar v [13].

En el caso del Ph_2CHSPH , en el cual la etapa (4.9) se sustituye por la reacción de autoprotónación (4.3), el hallazgo de los parámetros termodinámicos y cinéticos del proceso de reducción resulta inhibido por dicha reacción, que complica el comportamiento electroquímico y hace difícil su análisis.

Por otra parte, la reacción de autoprotónación no es tan rápida que no pueda suprimirse prácticamente en el intervalo de tiempo o duración de las medidas voltamétricas (aumentando v o disminuyendo C), por lo que es posible determinar el valor de la constante, como se demostrará más adelante. Con tal objeto es necesario determinar además cual debe ser el comportamiento teórico de un mecanismo de esta naturaleza y calcular las correspondientes curvas para comparar con ellas los datos experimentales.

4.4 - Catálisis redox homogénea

a) Determinación de los parámetros de transferencia electrónica homogénea

Como se ha indicado anteriormente, Saveant y cols. han tratado teóricamente el comportamiento de un sistema sometido a catálisis redox homogénea y discutido la determinación de parámetros cinéticos (constante de velocidad), que caracterizan algunos procesos catalíticos, tal como la re-

ducción de halogenuros aromáticos [34,35]. Estos compuestos, ya hemos indicado, presentan un mecanismo de reducción electroquímica análogo al propuesto para los sulfuros que estudiamos, aparte de la posible autoprototonación, por tanto el análisis teórico del proceso catalítico, aquí aplicado, es formalmente el elaborado por dichos autores (Apéndice 7.1).

La elección de los catalizadores para cada sulfuro se hizo de forma que las especies reducidas generadas en el proceso catódico:

- fuesen estables, en ausencia de sulfuro, al menos en los tiempos voltamétricos
- que reaccionaran solamente vía transferencia electrónica, regenerando el compuesto de partida y dando por tanto origen a una reacción catalítica, y
- que la reacción tuviera una velocidad apreciable voltametricamente.

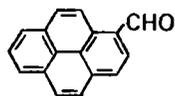
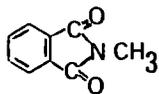
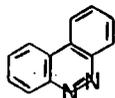
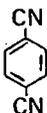
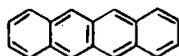
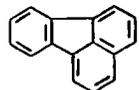
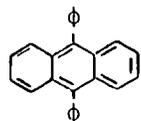
De acuerdo con los aspectos teóricos de las reacciones de transferencia electrónica [36] esto implica que la diferencia de potencial entre el catalizador y el sulfuro, en realidad entre los respectivos potenciales standard $E_c^0 - E_s^0$, no ha de ser demasiado positiva. Además, la formación de estos agentes de transferencia electrónica tiene que ocurrir obviamente a potenciales en los cuales no sea posible la reducción directa de los sulfuros en el electrodo.

En las Tablas 4.2 a 4.4, figura la relación de los catalizadores estudiados con cada sulfuro, con indicación de sus potenciales standard. Se trata de compuestos orgánicos aromáticos, todos ellos dan origen por reducción a radicales aniones suficientemente estables, como demuestra la reversibilidad del pico voltamétrico (ver Figura 4.12 como ej)

Sin embargo la adición de sulfuro dá origen al aumento de la corriente catódica -a causa de la regeneración del catalizador, mediante la reacción de transferencia electrónica entre su radical anión y el sulfuro- con disminución o desaparición, en algunos casos, del pico de oxidación. (Figura 4.12).

Tabla 4.2

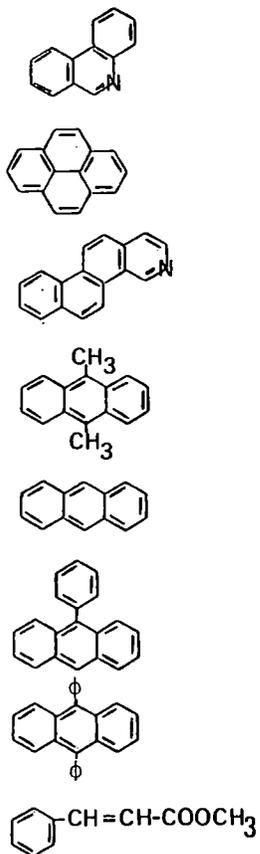
$\Phi_3CS\Phi$



CATALIZADORES	$C \times 10^3 (M)$	γ^s	$E_c^0 (V)$	$\log k_1$
9,10-Difenilantraceno	0.69,1.02,2.16,4.34	1	-1.80 ₄	3.92
Fluoranteno	0.26,0.64,2.64,5	1,2	-1.73 ₅	3.28
Perileno	0.94,1.94,3.98	1,10	-1.62 ₅	2.82
Ftalonitrilo	0.25,0.55,1.08	10	-1.59 ₅	2.31
Naftaceno	0.62, 1.04	10	-1.52 ₃	1.66
Tereftalonitrilo	1.03,1.52,2.51	2,10	-1.51 ₂	1.63
Benzo(c)cinolina	0.5,1.07,	10,20,50	-1.47 ₂	0.54
N-metilftalimida	1.28,2.0,4.05	10,50,100	-1.41 ₃	-0.24
Pirencarboxaldehido	1.03,2,4.02	50,100	-1.34 ₆	-0.68

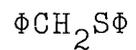
Tabla 4.3

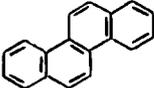
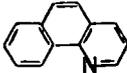
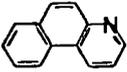
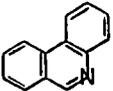
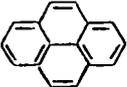
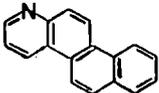
$\Phi_2\text{CHS}\Phi$



CATALIZADORES	$C \times 10^3 (M)$	γ^S	$E_c^\circ (V)$	$\log k_1$
Fenantridina	0.50, 1.02, 2.01	1	-2.04	3.0
Pireno	0.54, 1.00, 2.02	2	-2.03 ₅	3.03
Nafto 1',2',7,8 isoquinolina	1.03, 2.11	2	-1.98 ₁	2.44
9,10-Dimetilantraceno	0.5, 0.97, 1.97	2,4	-1.92 ₁	1.97
Antraceno	0.98, 2.05, 3.07	2,4	-1.90 ₈	1.9
9-Fenilantraceno	1.15, 2, 3.02	4,10	-1.86 ₂	1.34
9,10-Difenilantraceno	1, 2.02, 3	2,4,10	-1.80 ₄	0.82
Metilcinamato	1.29, 2.00	40,100	-1.75 ₉	-0.16

Tabla 4.4



CATALIZADORES	$C \times 10^3 (M)$	γ^s	$E_c^\circ (V)$	$\log k_1$
 p-Terfenilo	0.51, 1.02, 1.99	1	-2.27 ₇	3.69
 Benzonitrilo	0.5, 0.97, 1.98	1	-2.25 ₇	3.41
 Criseno	0.51, 2.0, 2.88	1	-2.22 ₀	3.11
 Benzo h quinolina	1.07, 2.15, 3.48	2	-2.14 ₄	2.23
 Benzo f quinolina	1.01, 2.13, 6.03	5	-2.11 ₀	1.91
 Fenantridina	2, 3.02, 3.99	5,10	-2.04 ₀	0.80
 Pireno	2.05, 4.01, 5.99	2,10	-2.03 ₅	0.71
 Nafta 1',2', 5,6 quinolina	2.02, 3	10,20	-1.98 ₁	0.28

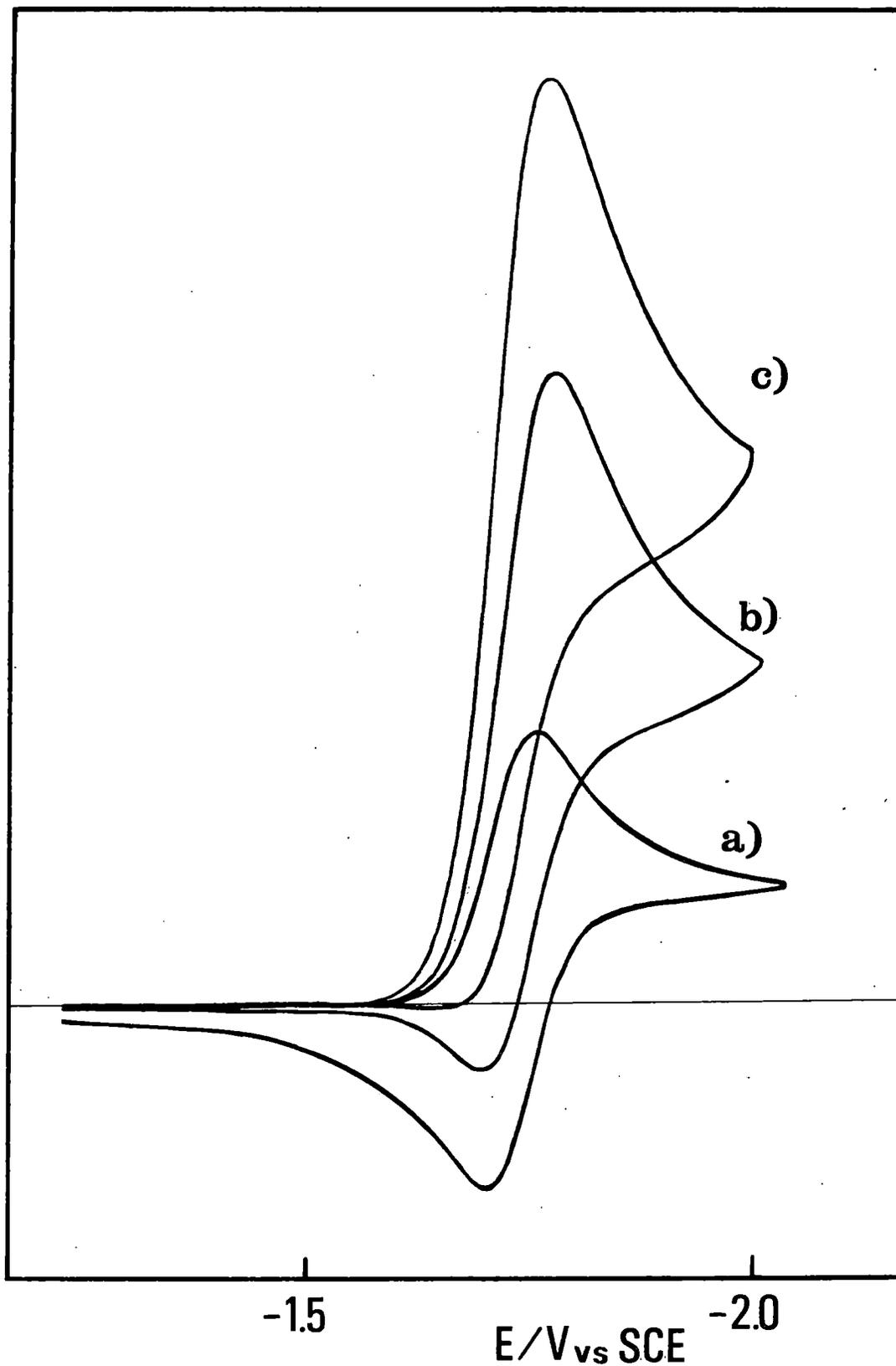


Figura 4.12

Voltamograma de: a) Fluoranteno $2.62 \cdot 10^{-3} M$ en DMF+
+TBAP 0.1M; b) a)+ Ph_3CSPH ($\gamma^S=1.0$) y c) a)+ Ph_3CSPH
($\gamma^S=2.0$). Velocidad de barrido $v=0.1\ V/s$

Como puede verse en el Apéndice 1, el grado de catálisis R , o relación entre la corriente de pico catódica del catalizador en presencia y ausencia de sulfuro, está relacionado con la velocidad del proceso catalítico y por lo tanto es función de todos los parámetros que controlan dicha velocidad.

En el caso de los sistemas examinados, el grado de catálisis R de cada catalizador, medido a diferentes velocidades de barrido, normalmente entre 0.04 y 0.25V/s, y a distintas concentraciones y valores de la relación γ^S entre la concentración del sulfuro y la del catalizador, resulta depender sólo de γ^S y de la relación RTC_{cat}^*/Fv (Apéndice 1), es decir la etapa lenta del proceso de catálisis, en tales condiciones, es la reacción de transferencia electrónica en fase homogénea entre el radical anión del catalizador y el sulfuro.

Se comprueba también por la buena concordancia de los puntos experimentales con las curvas calculadas para este mecanismo de catálisis (Apéndice 1), al representar R en función de $\log(RTk_1C_{cat}/Fv)$ y de $\gamma^T = \gamma^S$ (donde γ^T es la relación entre las concentraciones de sulfuro y de catalizador en las curvas calculadas), como se puede observar p.ej. en la figura 4.13 que corresponde a la reducción del $PhCH_2SPh$ catalizada por el crisenó.

En el caso del Ph_2CHSPh , el mecanismo se complica al intervenir la reacción de autoprotónación que sustrae una parte de sulfuro al proceso redox. Se supone que la transferencia protónica es rápida en comparación con los otros procesos, lo que probablemente es válido a valores bajos de v como son los utilizados en el estudio (ver resultados sobre autoprotónación). El resultado consiste, en efecto, en una disminución a la mitad de la concentración de sulfuro disponible a la vez que se duplica la velocidad de reacción. (Ap. 2).

Esto implica prácticamente que los valores experimentales de R se han de comparar, en este caso, con los calculados para un mecanismo de catálisis no complicado con auto-

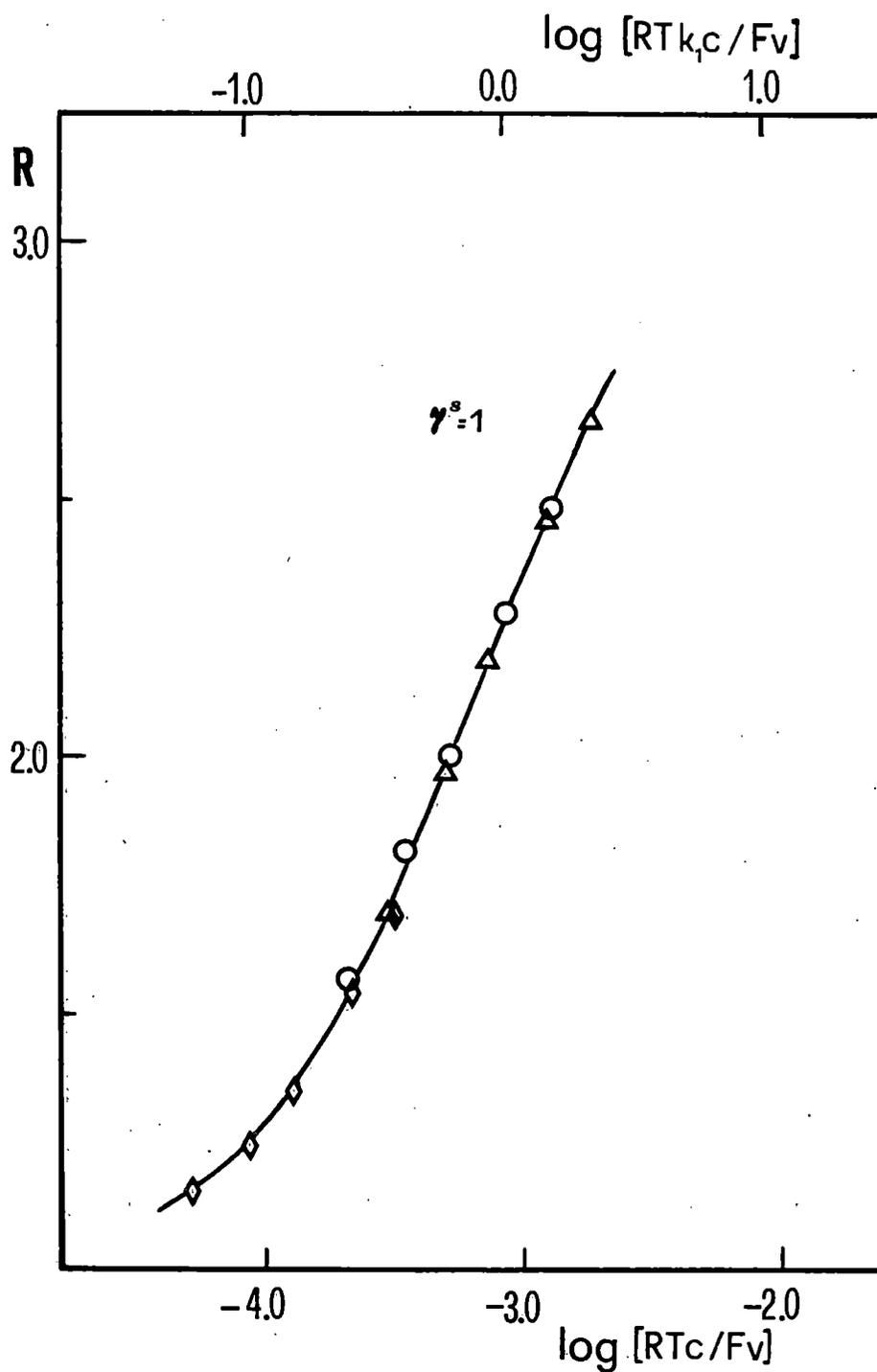


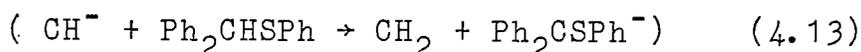
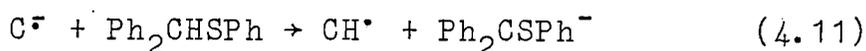
Figura 4.13

Variación del grado de catálisis $R = i_p / i_p^d$ del PhCH_2SPh (catalizador: criseno) con la velocidad y con la concentración de catalizador (escala inferior). C_{cat} : $0.50 \cdot 10^{-3} M$ (); $2.0 \cdot 10^{-3} M$ () y $2.88 \cdot 10^{-3} M$ (). La curva (escala superior) es la mejor ajusta los datos experimentales.

protonación tomando pues un valor de $\gamma^T = 0.5\gamma^S$; además los valores de k'_1 que se obtienen en dicha comparación son iguales $k'_1 = 2k_1$.

Ya que en muchos casos, sobre todo con valores bajos de γ^T y R suficientemente elevados (ver Figura 7.1), las curvas teóricas a distintos valores de γ^T tienen un comportamiento bastante diferente, la buena concordancia de los datos experimentales con los calculados al tomar $\gamma^T = 0.5\gamma^S$ (figura 4.14) constituye una confirmación indirecta de la existencia de la última etapa de autoprotónación, o mejor de la validez de su racionalización teórica. En la figura también se puede observar que el ajuste entre los puntos experimentales y los valores calculados al tomar $\gamma^T = \gamma^S$, es por el contrario mucho menos aceptable.

Con este sulfuro, que muestra características ácidas, surge sin embargo el problema de que pueda asimismo reaccionar con el radical anión del catalizador por transferencia protónica. La TP debería producir también aumento del pico de reducción del catalizador (duplicándolo a lo sumo) como consecuencia de la siguiente serie de reacciones:



es decir un efecto análogo al producido por un donador de protón (como el fenol) sobre substratos aromáticos, con catalizadores análogos a los nuestros [37]. Este efecto sería tanto más acusado cuanto mayor sea la relación γ^S .

Para comprobar la posibilidad de este proceso, se efectuaron adiciones de sulfuro, hasta $\gamma^S = 25$, empleando el azobenceno como catalizador. Este compuesto da origen aisladamente a un radical anión estable (en límites voltamétricos) si bien a un potencial bastante positivo respecto al sulfuro ($E^0 = -1.29V$ vs ECS), por lo que la reacción de TE debe ser demasiado lenta para que tenga lugar un fenómeno catalí-

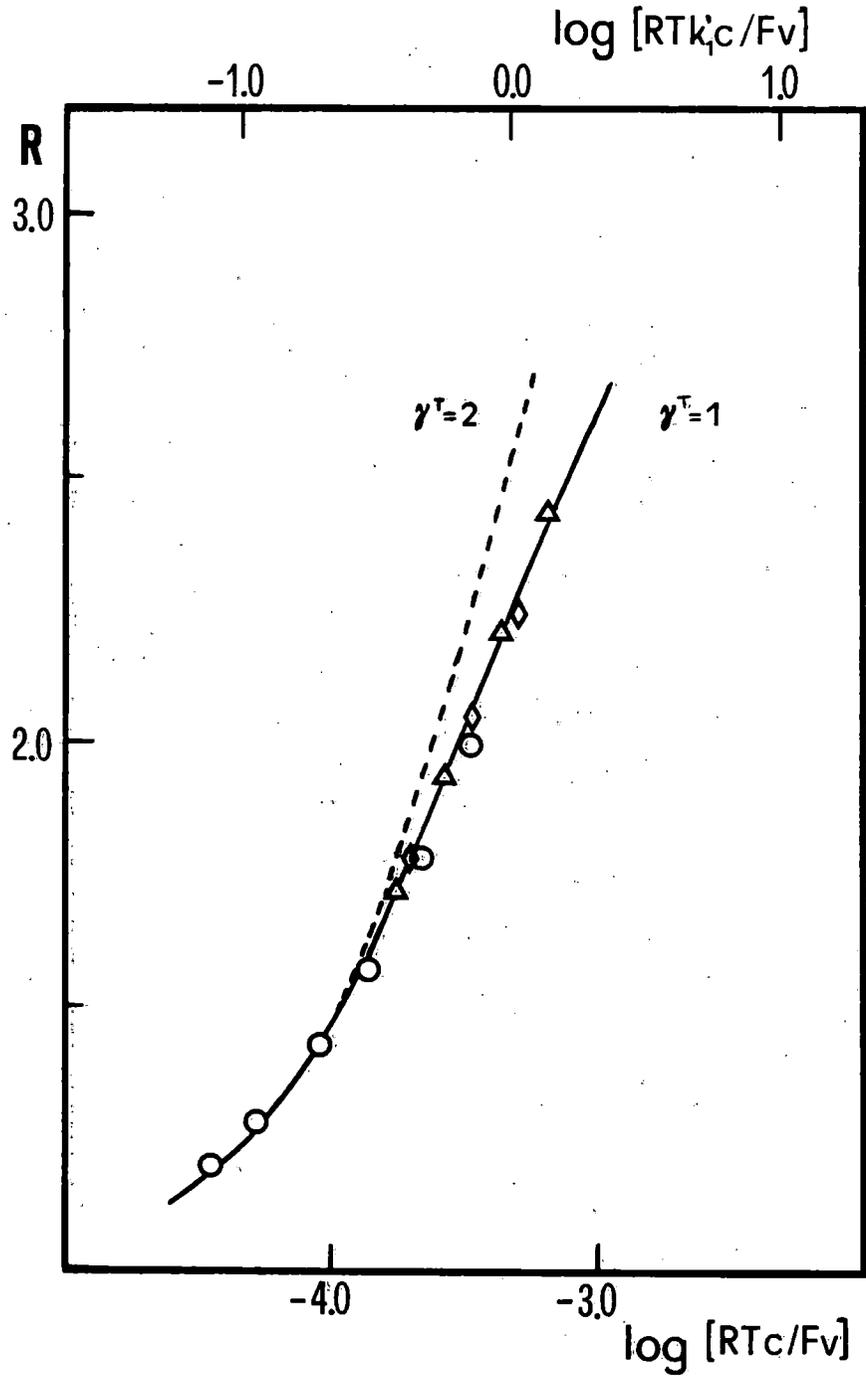


Figura 4.14

Variación del grado de catálisis $R = i_p / i_p^d$ del Ph_2CHSPH (catalizador: pireno) con la velocidad y con la concentración de catalizador (escala inferior). C_{cat} : $0.54 \cdot 10^{-3} \text{M}$ (); $1.0 \cdot 10^{-3} \text{M}$ () y $2.02 \cdot 10^{-3} \text{M}$ (). $\gamma^s = 2$

tico apreciable por voltametría . El posible incremento del pico de reducción del azobenceno sería entonces causado por un proceso como el descrito anteriormente.

Pués bien, la adición de sulfuro no produce variación alguna ni al pico catódico ni a la relación i_p^a/i_p^c , lo cual permite excluir la posibilidad de dicho proceso. La prueba naturalmente es sólo concluyente en lo que respecta al azobenceno (los radicales aniones de los otros catalizadores podrían tener características de mayor basicidad), no obstante permite aceptar con cierta confianza la hipótesis de que el proceso de TP no sea muy importante tampoco con los otros catalizadores. Esta conclusión está también de acuerdo, como se verá, con los resultados de la electrolisis.

El ajuste de los valores experimentales R de catálisis a las correspondientes curvas calculadas, permite obtener para cada catalizador el valor de la constante de TE entre el sulfuro considerado y el radical anión del catalizador. Los valores de estas constantes figuran en las Tablas 4.2 a 4.4.

Se observa que estas constantes son más bien bajas, todas inferiores a $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, y como es de esperar tienden a disminuir al aumentar el potencial standard de reducción del catalizador. Esto significa termodinámicamente que al aumentar la energía libre standard de reacción, $\Delta G^\circ = nF(E_c^\circ - E_s^\circ)$ el equilibrio se desplaza a favor de los reaccionantes.

Incidentalmente, los valores bajos de las constantes deberían indicar un valor alto de la energía libre de activación de la etapa de TE y/o una reacción de TE desfavorecida termodinámicamente.

La gráfica de $\log k_1$ para cada sulfuro frente a los potenciales standard de los catalizadores (Figura 4.15 a 4.17), muestra que no existe una relación lineal.

Basandonos en el tratamiento teórico de reacciones bimoleculares en disolución y en una teoría sobre reacciones de TE [38] (p.ej. la de Marcus), la constante aparente en una transferencia electrónica reversible, puede expresarse según:

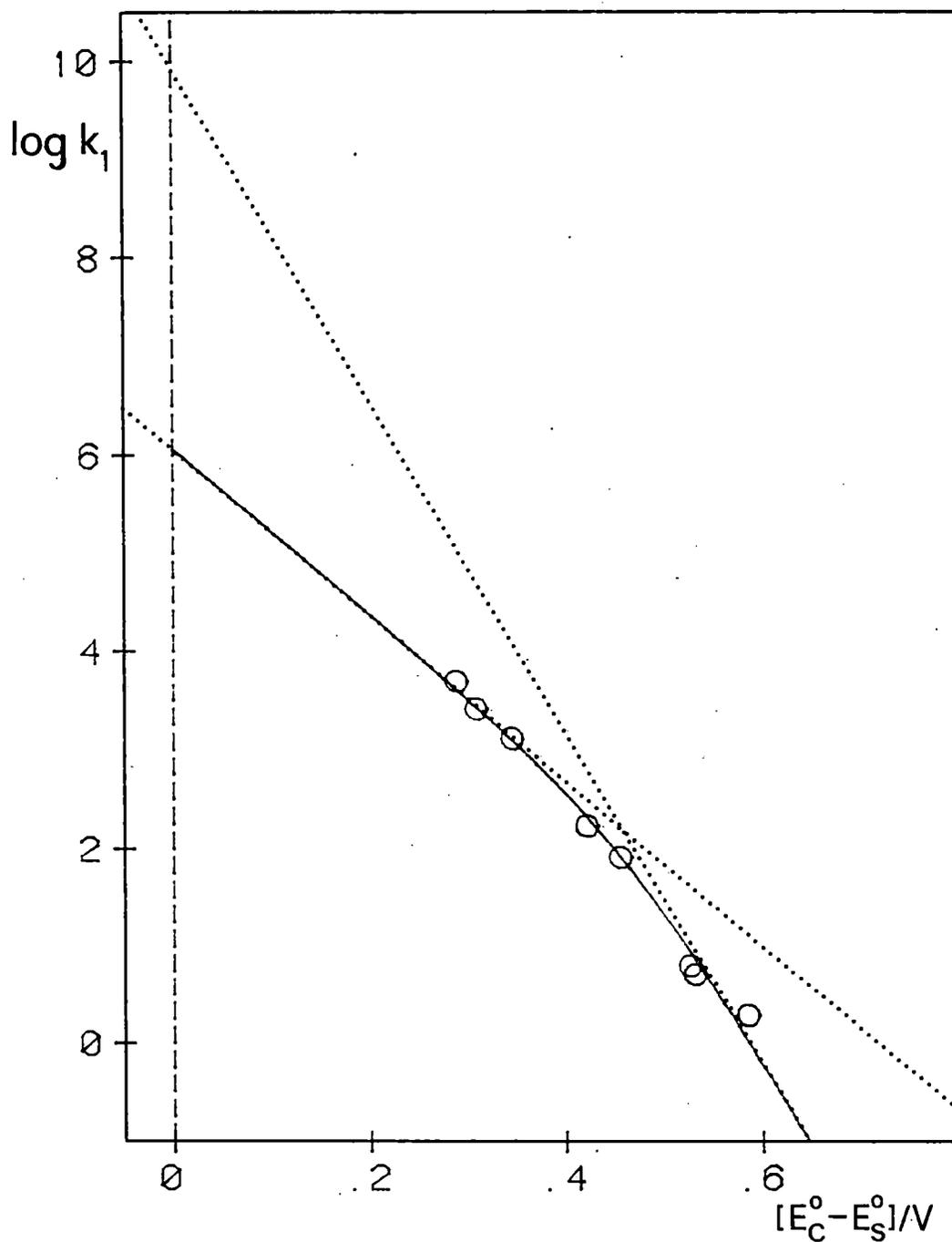


Figura 4.15

Variación de la constante de transferencia electrónica sulfuro-catalizador vs. diferencia de potenciales standard $E_C^0 - E_S^0$ del PhCH_2SPh . La curva continua es la que mejor ajusta los datos experimentales a la ec. (4.16). Las líneas a trazos corresponden a las dos situaciones límites ec. (4.26) y ec. (4.28)

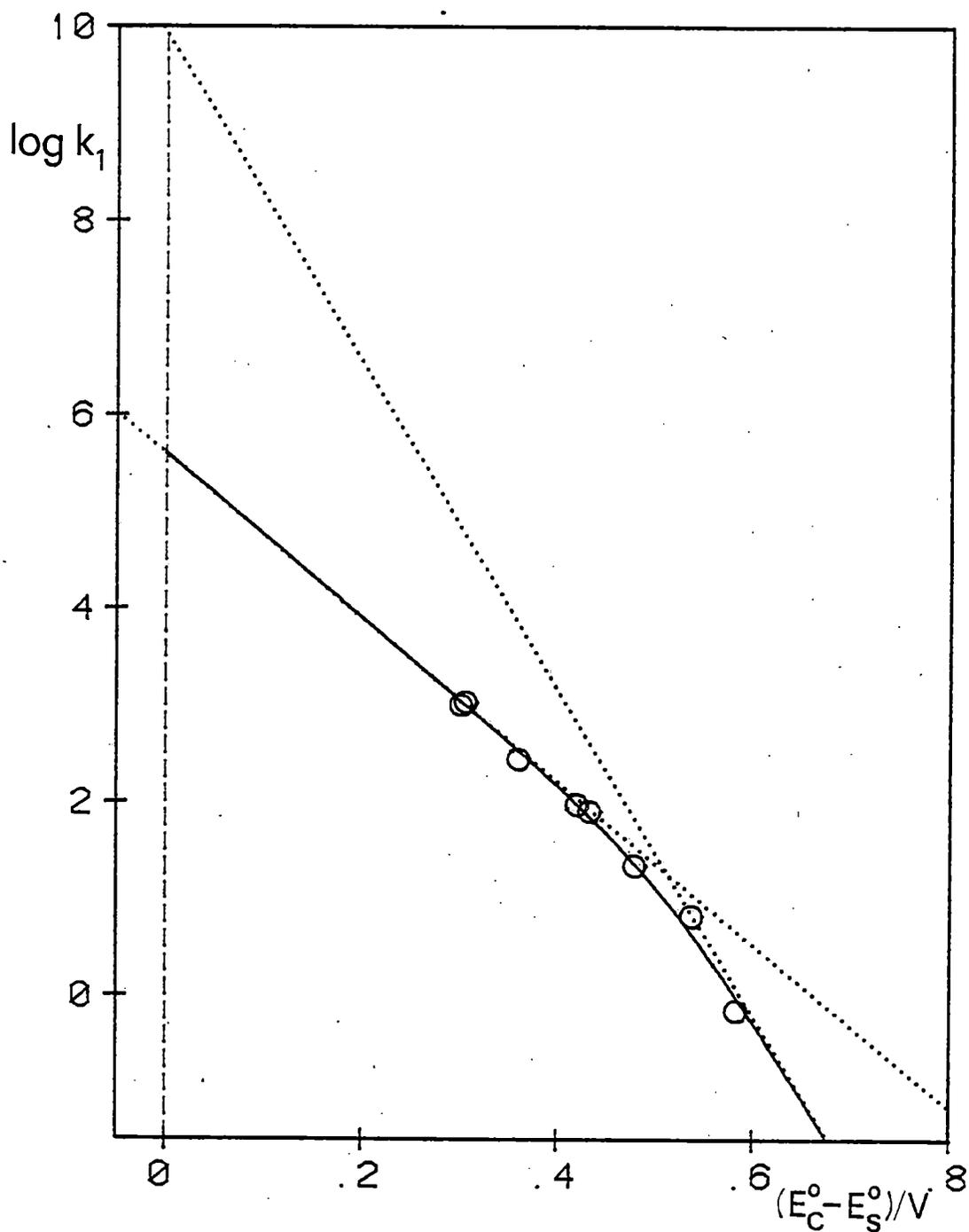


Figura 4.16

Variación de la constante de transferencia electrónica sulfuro-catalizador vs. diferencia de potenciales standard $E_C^0 - E_S^0$ del Ph_2CHSPH . La curva continua es la que mejor ajusta los datos experimentales a la ec. (4.16). Las líneas a trazos corresponden a las dos situaciones límites ec. (4.26) y ec. (4.28)

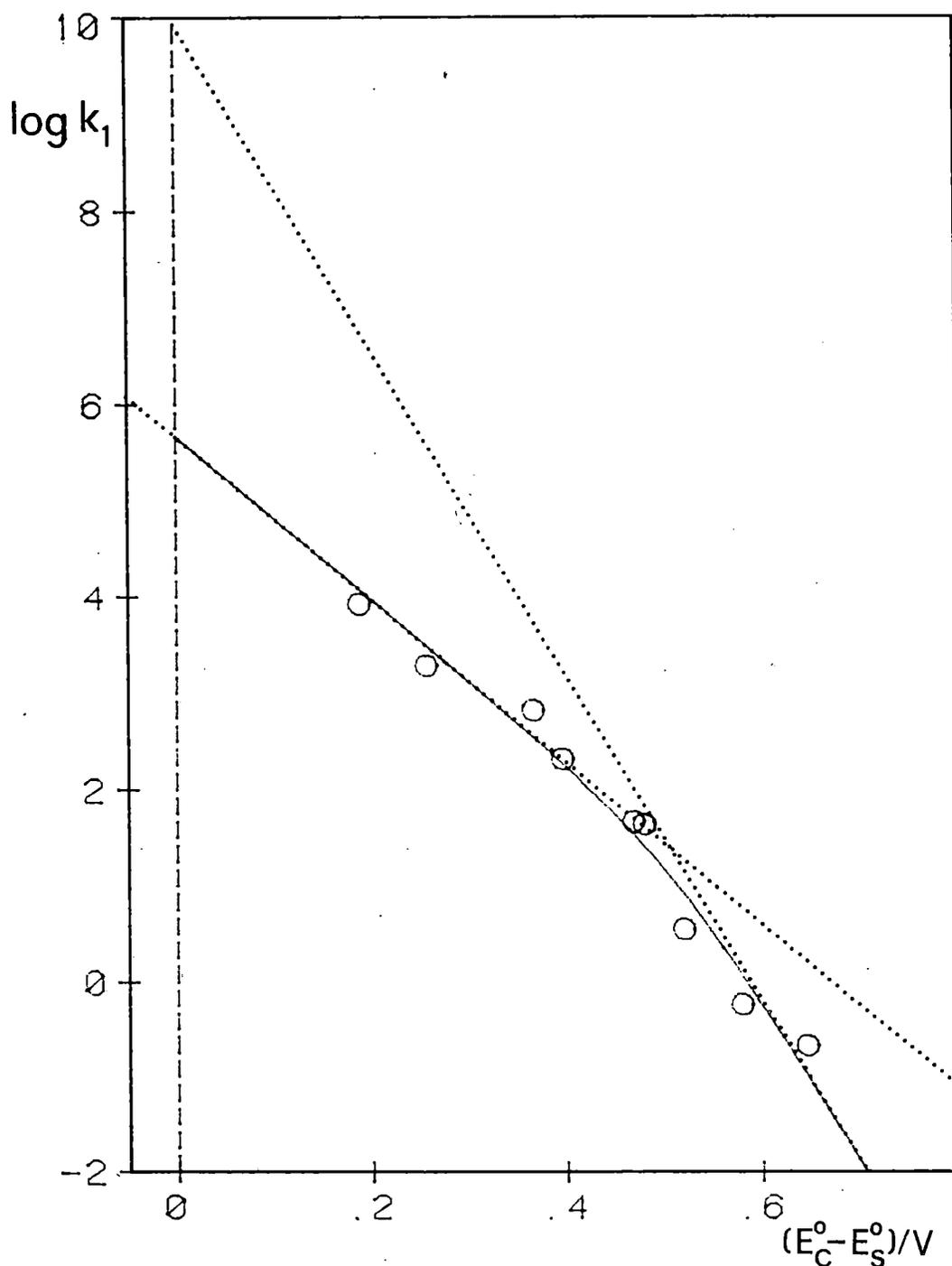


Figura 4.17

Variación de la constante de transferencia electrónica sulfuro-catalizador vs. diferencia de potenciales standard $E_C^0 - E_S^0$ del Ph_3CSPH . La curva continua es la que mejor ajusta los datos experimentales a la ec. (4.16). Las líneas a trazos corresponden a las dos situaciones límites: ec. (4.26) y ec. (4.28)

$$\log k_1^{\text{app}} = \log k_d - \log \left\{ 1 + \frac{k_{-d}}{Z_{s,c}^{\kappa}} \exp \left| \frac{\Delta G_o^{\ddagger}}{RT} + \frac{F(E_c^o - E_s^o)}{2RT} + \frac{|F(E_c^o - E_s^o)|^2}{16RT \Delta G_o^{\ddagger}} \right| + \exp \left| \frac{F(E_c^o - E_s^o)}{RT} \right| \right\} \quad (4.14)$$

basada en la relación de Marcus que expresa la energía libre de activación de una reacción de transferencia electrónica:

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta G_o^{\ddagger} + \Delta G^o/2 + (\Delta G^o)^2/16\Delta G_o^{\ddagger} \quad (4.15)$$

entre dos especies a la distancia de reacción (complejo de colisión).

Como primera aproximación se puede aceptar que el término cuadrático en (4.15) sea despreciable respecto a los otros (lo que puede hacerse solo si ΔG^o no es muy grande, p.ej. si se considera aceptable un error de 0.1 en $\log k_1^{\text{app}}$, el término cuadrático entre corchetes de (4.14) es despreciable respecto al término lineal, con tal que $\Delta E^o < (\Delta G_o^{\ddagger})^{1/2} \cdot 10^{-3}$). La constante de transferencia aparente puede entonces expresarse según:

$$\log k_1^{\text{app}} = \log k_d - \log \left\{ 1 + \frac{k_{-d}}{k_s^o} \exp \left| \frac{F(E_c^o - E_s^o)}{2RT} \right| + \exp \left| \frac{F(E_c^o - E_s^o)}{RT} \right| \right\} \quad (4.16)$$

dónde k_s^o , constante standard de transferencia ($\Delta G^o = 0$) de la reacción de TE en fase homogénea viene dada por:

$$k_s^o = Z_{s,c}^{\kappa} \exp(-\Delta G_o^{\ddagger}/RT) \quad (4.17)$$

En la relación (4.16) puede considerarse, en efecto, como la obtenida a partir de una relación empírica entre la energía libre de activación y la de reacción del tipo de la relación de Polanyi [38]:

$$\Delta G^{\ddagger} = \alpha \Delta G^o + \beta \quad (4.18)$$

en la cual se toma $\alpha = 0.5$.

Se intentó entonces ajustar los valores experimentales de $\log k_1$ en función de E_c^o de cada sulfuro, con la relación (4.16) tomando como parámetros a determinar en el proceso de ajuste el valor de $\Delta G_o^{\ddagger}/RT$ y de E_s^o e introduciendo los valores medios de k_d y de $k_{-d}/Z_{s,c}^{\kappa}$, de cada sulfuro.

En las Tablas 4.5 a 4.7, se recogen los valores de k_d para algunas parejas catalizador-sulfuro calculadas mediante la ecuación de Smoluchowski:

$$k_d = 4\pi(D_A + D_B)(r_A + r_B)N \quad (4.19)$$

dónde r_i es el radio de la especie A o B, supuesta esférica, calculado, cuando es posible, a partir de su densidad ρ

$$|39| \quad r_A = \left\{ \frac{3}{4} \pi (M_A / N \rho_A) \right\}^{1/3} \quad (4.20)$$

Alternativamente, con especies de las que no se conoce su densidad, el radio puede determinarse estimando las dimensiones de la molécula (seguramente no esférica) a partir de la estructura molecular, haciendo uso de las longitudes de enlace y de los radios de van der Waals promediando finalmente a las tres dimensiones, como ha sido hecho por otros autores (p.ej. para el naftaceno) |40|.

La relación de Stokes-Einstein válida para partículas esféricas,

$$D_A = kT / 6\pi r_A \eta \quad (4.21)$$

en la que se toma $\eta = 0.796 \cdot 10^{-6} \text{ J l}^{-1} \text{ s}$ (viscosidad de la DMF a 25°C) |41| puede también utilizarse para obtener el coeficiente de difusión, aunque su aproximación no es tan buena. También puede aplicarse para calcular el radio molecular cuando se conozca experimentalmente el coeficiente de difusión (caso de los sulfuros Ph_3CSPH y PhCH_2SPH).

Introduciendo (4.21) en (4.19) se obtiene una expresión que da los valores de k_d para las parejas de catalizador-sulfuro que figuran en las Tablas:

$$k_d = \frac{2}{3} (kTN/\eta)(r_A + r_B)^2 / (r_A r_B) \quad (4.22)$$

Los valores de k_d no difieren mucho de un catalizador a otro; los valores medios utilizados en (4.16) son: $\log k_d = 9.92_1$ (PhCH_2SPH), $\log k_d = 9.92_6$ (Ph_2CHSPH) y $\log k_d = 9.93_5$ (Ph_3CSPH). (Tabla 4.8).

En las Tablas 4.5 a 4.7 figuran también los factores de colisión entre las especies A y B calculados mediante:

$$Z_{s,AB} = N(r_A + r_B)^2 | 8\pi RT(1/M_A + 1/M_B) |^{1/2} \quad (4.23)$$

TABLA 4.5	d^a	$r(\text{cm})$	D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	k_d^b ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$Z_{s,AB}^c$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	k_d/k_{-d}^d (M^{-1})	PM
p-Terfenilo							
Benzonitrilo	1.0102	3.4×10^{-8e}	8×10^{-6f}	8.4×10^9	3.3×10^{11}	1.11	103.13
Criseno	1.274	4.1×10^{-8e}	6.7×10^{-6f}	8.3×10^9	3.2×10^{11}	1.44	228.3
Benzo h quinolina							
Benzo f quinolina							
Fenantridina							
Pireno	1.271	4×10^{-8e}	6.8×10^{-6f}	8.3×10^9	3.2×10^{11}	1.39	202.26
Nafto 1',2',5,6, quinolina							
$\text{ØCH}_2\text{SØ}$		4.2×10^{-8g}	6.6×10^{-6h}				200.28

a) densidad |42|

b) constante de velocidad de difusion para la pareja sulfuro-catalizador calculado de la (42).

c) factor de colision sulfuro-catalizador calculado de la (43)

d) relacion constantes de velocidad de difusion hacia y desde el complejo de encuentro catalizador-sulfuro de la (44)

e) radio molecular (particula esferica) calculado de la densidad segun la (40)

f) coeficiente de difusion calculado de la (41)

g) radio molecular calculado de la (41) conocido el coeficiente de difusion

h) valor experimental

TABLA 4.6	d^a	$r(\text{cm})^e$	D^f ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	k_d^b ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$z_{S,AB}^c$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	k_d/k_{-d}^d (M^{-1})	PM
Fenantridina							
Pireno	1.271	4×10^{-8}	6.8×10^{-6}	8.4×10^9	3.55×10^{11}	1.84	202.26
9,10-Dimetil antraceno							
Antraceno	1.283	3.8×10^{-8}	7.2×10^{-6}	8.5×10^9	3.54×10^{11}	1.72	178.24
Nafto 1',2',7,8, isoquinolina							
9-Fenilantraceno							
9,10-Difenil antraceno							
Metilcinamato	1.0911	3.9×10^{-8}	7×10^{-6}	8.4×10^9	3.72×10^{11}	1.78	162.19
$\phi_2\text{CH}_2\text{S}$	0.8738 ^g	5×10^{-8}	5.5×10^{-6}				276.3

a) densidad [42]

b) constante de velocidad de difusion para la pareja sulfuro-catalizador calculado de la (422)

c) factor de colision sulfuro-catalizador calculado de la (423)

d) relacion constantes de velocidad de difusion hacia y desde el complejo de encuentro catalizador-sulfuro de la (424)

e) radio molecular (partícula esférica) calculado de la densidad segun la (421)

f) coeficiente de difusion calculado de la (421)

g) densidad [43]

TABLA 4.7	d^a	$r(\text{cm})^e$	D^f (cm^2s^{-1})	k_d^b ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$Z_{S,AB}^c$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	k_d/k_{-d}^d (M^{-1})	PM
9,10-Difenil antraceno							
Fluoranteno	1.252	4.4×10^{-8e}	6.2×10^{-6f}	8.45×10^9	4.4×10^{11}	2.68	202.26
Perileno	1.35	4.2×10^{-8e}	6.5×10^{-6f}	8.5×10^9	3.9×10^{11}	2.52	252.32
Ftalonitrilo	1.13	3.5×10^{-8e}	7.8×10^{-6f}	8.8×10^9	4.2×10^{11}	2.03	128.14
Naftaceno		4.3×10^{-8l}	6.4×10^{-6f}	8.5×10^9	4.1×10^{11}	2.60	228.3
Tereftalonitrilo		3.6×10^{-8g}	$7.6 \times 10^{-6h,i}$	8.8×10^9	4.3×10^{11}	2.09	128.14
Benzo c cinolina							
N-metilftalimida							
1-Pirencarbox- aldehido							
$\phi_3\text{CS}\phi$		5.8×10^{-8g}	4.7×10^{-6h}				352.4

a) densidad [42]

b) constante de velocidad de difusion para la pareja sulfuro-catalizador calculado de la (422).

c) factor de colision sulfuro-catalizador calculado de la (423)

d) relacion constantes de velocidad de difusion hacia y desde el complejo de encuentro catalizador-sulfuro de la (424)

e) radio molecular (particula esferica) calculado de la densidad segun la (420)

f) coeficiente de difusion calculado de la (421)

g) radio molecular calculado de la (421) conocido el coeficiente de difusion

h) valor experimental

i) valor experimental de [27]

l) radio molecular medio (particula esferica) valorado en base de la estructura molecular y de la distancia del enlace. [40]

para algunas parejas catalizador-sulfuro. Tambien en este caso, los valores individuales son practicamente iguales. el valor medio tomado para cada sulfuro ha sido $Z_{s,AB} (M^{-1}s^{-1})$ $3.2 \cdot 10^{11}$ ($PhCH_2SPh$); $3.6 \cdot 10^{11}$ (Ph_2CHSPh) y $4.2 \cdot 10^{11}$ (Ph_3CSPh)

En el calculo de la constante de retroceso k_{-d} , tomada a menudo igual a k_d , se ha usado [36] la relación, válida con especies diferentes:

$$k_d/k_{-d} = (4\pi/3)(r_A+r_B)^3 N \exp[-U(r_A+r_B)/kT] \quad (4.24)$$

en la que se supone que la distancia entre ambas partículas consideradas esféricas- es igual a la suma de sus radios. $U(r_A+r_B)$ representa un potencial de interacción tomado cero si esta no es culómbica. En las Tablas puede observarse que la relación así calculada es superior a la unidad y supera incluso a 2 en el caso de la reacción del Ph_3CSPh . Tambien en este caso se ha utilizado el valor medio de k_{-d} para cada sulfuro (s^{-1}): $6.43 \cdot 10^9$ ($PhCH_2SPh$); $4.74 \cdot 10^9$ (Ph_2CHSPh) y $3.67 \cdot 10^9$ (Ph_3CSPh). (Tabla 4.8).

Se supuso, finalmente, que el coeficiente de transmisión κ es igual a 1, es decir el proceso es adiabático.

Los valores de $k_{-d}/Z_{s,AB} \kappa \approx k_{-d}/Z_{s,AB} (M)$ aplicados en (4.16) han sido: $1.99 \cdot 10^{-2}$ ($PhCH_2SPh$); $1.32 \cdot 10^{-2}$ (Ph_2CHSPh) y $8.77 \cdot 10^{-3}$ (Ph_3CSPh).

El ajuste de los $\log k_1$ experimentales con los teóricos se ha hecho mediante un procedimiento de mínimos cuadrados no lineales que determina el valor de los dos parámetros desconocidos, que hacen mínima la suma de los cuadrados de las diferencias entre valores de $\log k_1$ experimentales y los calculados según (4.16).

Las figuras (4.15 a 4.17) para cada sulfuro corresponden al mejor ajuste (curva continua). En la Tabla 4.8 se indican los parámetros de ajuste ΔG^\ddagger y E_s° , junto con los parámetros fijos, ya citados, $\log k_d$ y $k_{-d}/Z_{s,AB}$, a sustituir en (4.16). Las rectas a trazos corresponden a las situaciones límites en las que existe dependencia lineal entre ΔG^\ddagger y ΔG° . Esto se produce cuando uno de los términos dentro del corchete de (4.16) predomina respecto a los demás.

TABLA 4.8

	$\emptyset\text{CH}_2\text{S}\emptyset$	$\emptyset_2\text{CHS}\emptyset$	$\emptyset_3\text{CS}\emptyset$
$\log k_d^a$	9.921	9.926	9.935
$k_{-d}(\text{s}^{-1})^b$	6.43×10^9	4.74×10^9	3.67×10^9
$z_{s,AB}(\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})^c$	3.2×10^{11}	3.6×10^{11}	4.2×10^{11}
$k_{-d}/z_{s,AB}(\text{M})$	1.99×10^{-2}	1.32×10^{-2}	8.77×10^{-3}
$\Delta G_{o,AB}^\ddagger (\text{KJ mol}^{-1})^d$	31.78	35.41	36.16
$\log k_s^o^e$	5.94	5.34	5.29
$E_s^o (\text{V})^f$	-2.565	-2.341	-1.991
$\Delta G_{oB}^\ddagger \text{ ex } (\text{KJ mol}^{-1})^g$	50.66	57.92	59.42
$z_{s,B}(\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})^h$	3.35×10^{11}	4×10^{11}	4.8×10^{11}
$k_{s,h}^o(\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})^i$	4.47×10^2	28.5	18.7
$k_2(\text{s}^{-1})$	$(1.7 \pm 0.7) \times 10^8$	$(9.0 \pm 1.9) \times 10^7$	$(5.2 \pm 1.6) \times 10^7$

- a) Valor medio de los datos de las columnas 4, Tablas 4.5 a 4.7
b) Valor medio obtenido de los datos de las columnas 6, Tab. " "
c) Valor medio de los datos de las columnas 5, Tablas " "
d) Energía libre standard de activación de la TE catalizador-sulfuro por ajuste de los datos experimentales con (4.16)
e) Constante standard de la TE catalizador-sulfuro con (4.17)
f) Potencial standard de los sulfuros por ajuste de los datos experimentales con (4.16)
g) Energía libre standard de activación para el intercambio electrónico (sulfuro) calculada con (4.30)
h) Factor de colisión para el intercambio electrónico (sulfuro) calculado con (4.23)
i) Constante standard de intercambio electrónico (sulfuro) calculada con (4.17)

Quando el segundo término predomina sobre los otros lo que sucede, aceptando una diferencia de 0.1 en el $\log k_1^{app}$ al despreciarlos, si:

$$-0.069 - 0.118 \log(k_{-d}/k_o^s) < \Delta E^0 < -0.069 + 0.118 \log(k_{-d}/k_o^s) \quad (4.25)$$

los valores intermedios de diferencias de potenciales responden a la aproximación lineal:

$$\log k_1^{app} = \log(k_d/k_{-d}) + \log k_s^0 - F(E_c^0 - E_s^0)/2RT \ln 10 \quad (4.26)$$

de pendiente $8.45V^{-1}$. Esta aproximación corresponde al caso en que la "rds" del proceso sea la TE entre las dos especies en el complejo de colisión precedido por un equilibrio de difusión hacia y desde propio complejo.

Quando el tercer término es el predominante, lo que sucede, considerando el mismo error de 0.1 en el $\log k_1^{app}$, cuando:

$$\Delta E^0 > 0.069 + 0.118 \log(k_{-d}/k_o^s) \quad (4.27)$$

la relación lineal es:

$$\log k_1^{app} = \log k_d - F(E_c^0 - E_s^0)/RT \ln 10 \quad (4.28)$$

y la pendiente es doble de la del caso anterior. Esta situación corresponde a una relación desfavorecida termodinámicamente y controlada por el proceso de difusión.

De los datos de $\log k_1$ experimentales ha sido posible por tanto, obtener el valor del potencial standard E_1^0 de los tres sulfuros estudiados, con las aproximaciones consideradas, y el valor de la energía libre standard de activación (como también k_s^0) Tabla 4.8. Este último valor no es muy diferente en los tres sulfuros. Dichos valores permiten comprobar si la aproximación inicial al despreciar el término cuadrático en (4.14) -si se acepta la validez de la ecuación de Marcus- es correcta.

Como ya se ha dicho esto ocurre si $\Delta E^0 < (\Delta G_o^\ddagger)^{1/2} \cdot 10^{-3}$ admitiendo un error de 0.1 en $\log k_1^{app}$. En nuestro caso esto equivale a $\Delta E^0 < 0.19$ V, así pues este término no parece se pueda despreciar, en nuestras condiciones, ya que ΔE^0 alcanza a veces valores de 0.65 V.

Alternativamente se podrían adaptar otras relaciones

entre ΔG^\ddagger y ΔG de reacción, como p.ej. la relación empírica de Rehm-Weller [38]:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G/2 + |(\Delta G/2)^2 + (\Delta G_o^\ddagger)^2|^{1/2} \quad (4.29)$$

A diferencia de la ecuación de Marcus prevee que el término de activación sea despreciable a valores

$$\Delta G = nF(E_c^o - E_s^o) \gg 2\Delta G_o^\ddagger$$

Dados, sin embargo, los valores de ΔG_o^\ddagger probables para la reacción de los sulfuros (del orden de 34 kJmol^{-1}), esto significa que $\Delta E^o \gg 0.7 \text{ V}$, lo que no corresponde a nuestras condiciones.

Según la teoría de Marcus la energía libre standard de activación ΔG_o^\ddagger en la transferencia electrónica entre dos especies A y B y cada una de las energías libres de activación para las reacciones de intercambio entre A y el correspondiente producto de oxidación (reducción) ΔG_A^\ddagger y entre B y su producto de reducción(oxidación) ΔG_B^\ddagger , están relacionadas según:

$$\Delta G_o^\ddagger, AB = (\Delta G_A^\ddagger + \Delta G_B^\ddagger)/2 \quad (4.30)$$

que también se obtiene, bajo ciertas condiciones, mediante tratamiento puramente termodinámico [44], sin postular un modelo particular microscópico del proceso de activación.

Ya que para algunos de los catalizadores usados son conocidos los valores de la energía libre de activación en el equilibrio de intercambio en DMF+TBAP 0.1M, (Tabla 4.9), es posible a partir de (4.30) conocer, indirectamente, la energía libre de activación -también la constante standard de intercambio homogéneo- para cada uno de los sulfuros.

La energía libre de activación de intercambio es prácticamente la misma para el antraceno y los dos dinitrilos, mientras es más alta de 2.5 kJ en el benzonitrilo. Ya que en dimetoxietano (DME) la energía libre de activación de intercambio de algunos hidrocarburos aromáticos, usados por nosotros como catalizadores, (naftaceno, pireno, perileno) es más o menos igual a la del antraceno en el mismo disolvente [46] -y a veces más alta de 1 kJ- se puede admitir tentativamente. como valor medio de los que figuran en la

TABLA 4.9	k_{ex}^{obs} ^a (M ⁻¹ s ⁻¹)	k_{-d}^{ex} ^b (s ⁻¹)	k_s^{ex} ^c (M ⁻¹ s ⁻¹)	$z_{S,A}$ ^d (M ⁻¹ s ⁻¹)	ΔG_o^\ddagger ex ^e (KJ mol ⁻¹)	ΔG_o^\ddagger calc ^f (KJ mol ⁻¹)
Benzonitrilo	5.5x10 ⁸	1.05x10 ¹⁰	8x10 ⁸	3.1x10 ¹¹	14.8	23.6
Antraceno	1.45x10 ⁹	7.5x10 ⁹	2x10 ⁹	2.9x10 ¹¹	12.3	21.1
Ftalonitrilo	1.2x10 ⁹	9.7x10 ⁹	2x10 ⁹	2.9x10 ¹¹	12.3	23.0
Tereftalonitrilo	1.4x10 ⁹	8.8x10 ⁹	2.2x10 ⁹	3.1x10 ¹¹	12.3	22.3

$$\log k_d^{ex} \text{ (DMF)} = 9.92$$

- a) Ref. [45]
 b) Constante de difusion desde el complejo de encuentro para la pareja molecula-radical anion de la (4.24)
 c) Constante standard de intercambio corregida por la contribucion de la difusion (ver (4.16))
 d) Factor de colision para el intercambio electronico de la (4.23)
 e) Energia libre standard de activacion para el intercambio electronico de la (4.17)
 f) Energia libre standard de reorganizacion del disolvente calculada segun la teoria de Marcus:

$$\Delta G_o^\ddagger = \frac{Ne^2}{4} \left(\frac{1}{2r_A} + \frac{1}{2r_B} - \frac{1}{r_{AB}} \right) \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) \quad |36|$$

Tabla 4.9 $\Delta G_{\text{O}}^{\#ex,A} = 12.9 \text{ kJ}$.

Los valores de la energía libre de activación de intercambio para cada sulfuro, del orden de 50 kJ, figuran en la Tabla 4.8, junto a los correspondientes valores de las constantes de velocidad de intercambio en fase homogénea $k_{s,h}^{\text{O}}$. Las constantes son del orden de 10 a 100 $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, es decir, mucho más bajas -como se podía esperar- que las de los catalizadores (Tabla 4.9). La transferencia de un electrón del sulfuro a su radical anión corresponde, evidentemente, a un proceso lento.

El valor de $\Delta G_{\text{O}}^{\#ex}$ puede utilizarse para hacer una estimación de la energía libre de activación standard $\Delta G_{\text{O}}^{\#el}$ de la correspondiente transferencia electrónica al electrodo. A tal fin pueden usarse dos relaciones: la de Marcus [47] que considera el efecto de la carga imagen y obtiene:

$$\Delta G_{\text{O}}^{\#el} = \Delta G_{\text{O}}^{\#ex}/2 \quad (4.31)$$

y la de Hush [48] que supone que tal efecto, es despreciable por lo que:

$$\Delta G_{\text{O}}^{\#el} = \Delta G_{\text{O}}^{\#ex} \quad (4.32)$$

La constante standard de transferencia electrónica heterogénea, está ligada a la energía libre standard por:

$$k_{el}^{\text{O}} = \kappa Z_e \exp(-\Delta G_{\text{O}}^{\#el}/RT) \quad (4.33)$$

dónde Z_e es el factor de colisión de la reacción electrodiaca que puede calcularse a partir de:

$$Z_e = (RT/2\pi M)^{1/2} \quad (4.34)$$

Los valores de Z_e se dan en la Tabla 4.13. Admitiendo que el coeficiente de trasmisión κ sea igual a 1 (proceso adiabático), se pueden obtener las constantes standard de transferencia electrónica del proceso heterogéneo de acuerdo con ambas hipótesis. Tabla 4.13.

Los valores de k_{el}^{O} podrán compararse con los valores determinados a partir de las medidas -p.ej. voltamétricas- llevadas a cabo en la reducción directa de los sulfuros en el electrodo, que se pueden ahora obtener siendo ya conocidos, al menos aproximadamente, los potenciales standard (ver mas adelante)

b) Reducción a potencial controlado mediante catalizadores homogéneos

La determinación del potencial standard y de los otros parámetros cinéticos mediante medidas de catálisis homogénea, presupone que el proceso catalítico de reducción de los sulfuros tenga lugar globalmente según un esquema análogo a aquel con el cual procede su reducción directa y, en particular, dé origen a los mismos productos de reducción.

Para confirmarlo se ha llevado a cabo la reducción de muestras mayores de sulfuro (macroescala) produciendo el radical anión del catalizador por electrolisis a un potencial de la i_{lim} polarográfica del catalizador, cuidando que este potencial sea más positivo que aquellos en los que se produce la reducción directa del sulfuro. La adición de sulfuro al catalizador tiene el efecto de aumentar sensiblemente la onda polarográfica del catalizador, dependiendo del valor de γ^S . Durante la electrolisis, la onda del catalizador disminuye en cuanto también disminuye la cantidad de sulfuro que se consume y por tanto baja asimismo γ^S aunque la altura de la onda permanece siempre superior a la que tiene en ausencia de sulfuro.

Teóricamente la electrolisis debe proceder consumiendo un número de culombios igual al necesario para reducir todo el sulfuro antes que comience la reducción efectiva del catalizador con acumulación de su radical anión y eventual desaparición de este último, si no es muy estable, en el intervalo de duración de la electrolisis.

Para impedir tal eventualidad no se prolongaron las electrolisis hasta el consumo completo del propio sulfuro.

Con el Ph_3CSPH , la reducción se ha hecho con intervención del radical anión del perileno y $\gamma^S=1$ interrumpiendo la electrolisis al alcanzarse el 80% de la reducción (bi-electrónica) del sulfuro (1.6 electrones/molécula). La disolución electrolizada y acidulada se analiza por HPLC (ver Figura 4.18), encontrando también en este caso, esen-

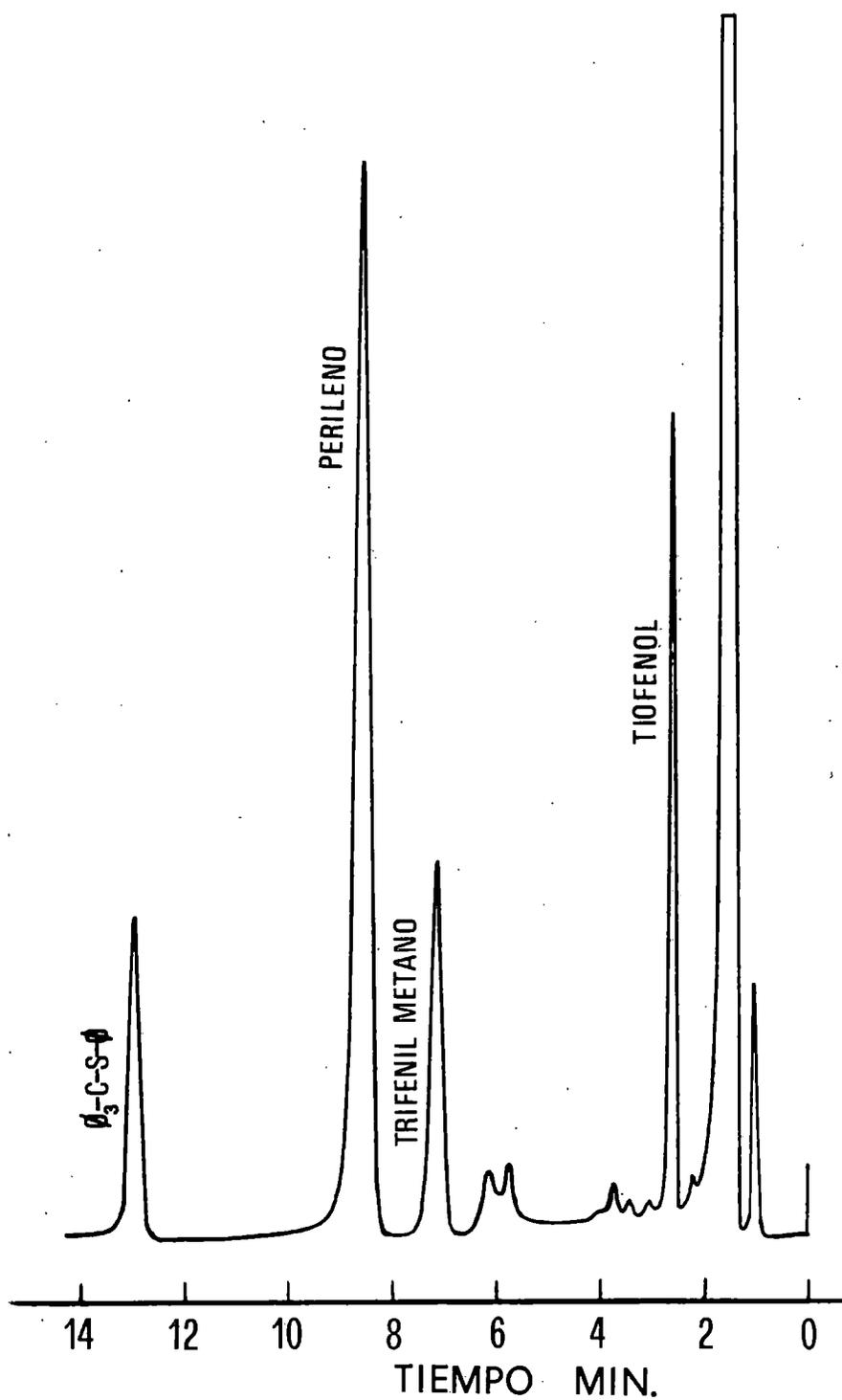


Figura 4.18

Cromatograma HPL de los productos de electrolisis del Ph₃CSPh en presencia de catalizador (perileno)

cialmente, trifenilmetano (78%); tiofenol (61%) además del 15% del sulfuro no reducido.

La reducción del PhCH_2SPh ha sido efectuada a partir del radical anión del pireno con $\gamma^{\text{S}}=10$, también en este caso, después de un 80% de conversión bielectrónica del sulfuro. El análisis HPLC muestra la formación de tiofenol (74%) y tolueno (63%). a la vez que se recupera el sulfuro no reducido (18%). Figura 4.19. La cantidad de pireno que permanece inalterado es el 92%, igual a la suma de tiofenol y sulfuro encontrado.

En el caso del Ph_2CHSPh , utilizando antraceno de catalizador y $\gamma^{\text{S}}=4$, la electrolisis se ha llevado a cabo hasta un consumo de 0.73 equivalentes para la reducción del sulfuro. La onda polarográfica del antraceno era siempre mayor al valor que posee en ausencia de sulfuro pero inferior a la correspondiente a $\gamma^{\text{S}}=4$. Su aumento a causa de la reacción de catálisis, correspondía aproximadamente $\gamma^{\text{S}}=1$, es decir, como si la concentración de sulfuro hubiera disminuido a un cuarto de su valor inicial.

El sulfuro que quedó era, efectivamente, el 57%, como demostró el análisis de la disolución electrolizada. Los otros productos son siempre los mismos de la reducción (Figura 4.20): tiofenol (31%) y difenilmetano (29%). El antraceno se recupera prácticamente en su totalidad (97%). Este hecho comprueba indirectamente la ausencia de reacciones de protonación por parte del sulfuro sobre el radical anión del catalizador.

c) Determinación de las constantes de velocidad de ruptura del enlace C-S

Las medidas de catálisis redox homogénea permiten determinar la constante de velocidad de la reacción química que sigue a la primera transferencia de carga, siempre que el grado de catálisis, y por tanto la velocidad del proceso catalítico, dependa, al menos en parte, de la constante de velocidad de esa etapa.

Como puede verse en el Apéndice 1, esto ocurre cuando

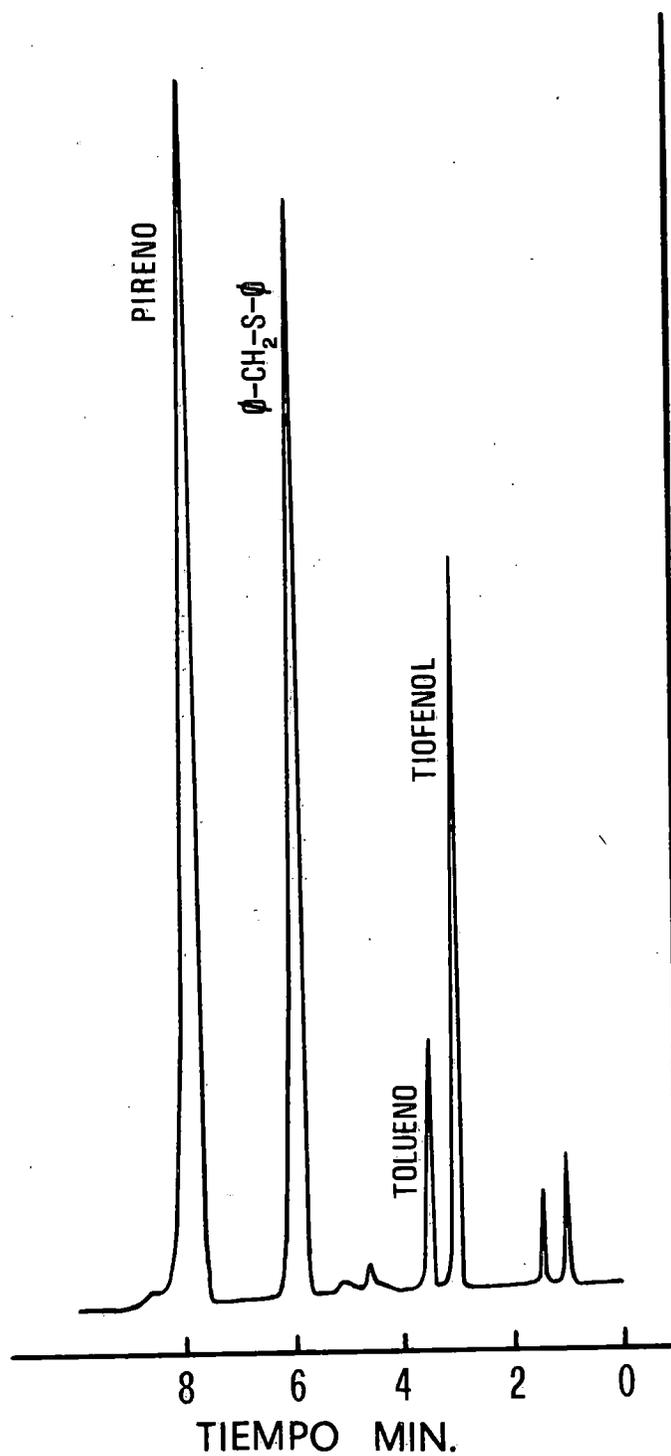


Figura 4.19

Cromatograma HPL de los productos de electrolisis del PhCH₂SPh en presencia de catalizador (pireno)

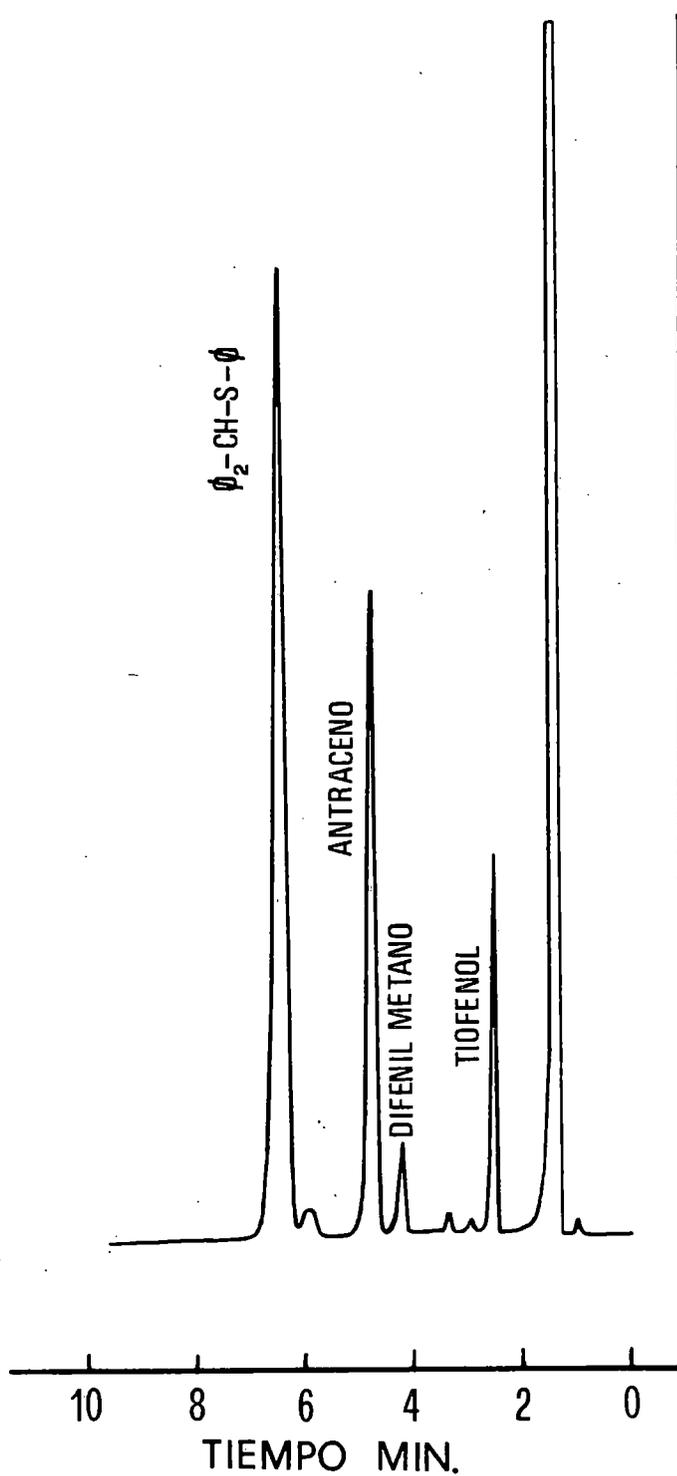


Figura 4.20

Cromatograma HPL de los productos de electrocatalisis del Ph_2CHSPH en presencia de catalizador (antraceno)

el parámetro de competición: $k_{-1}C_{\text{cat}}/k_2$ -que es muy pequeño si la reacción de TE entre el radical anión del catalizador y el sulfuro es la etapa lenta- no resulta despreciable respecto a la unidad. En la práctica es necesario que sea al menos superior a 0.1 (el valor exacto depende de la relación γ^s empleada).

Es evidente que se puede conseguir un valor más alto de este parámetro aumentando C_{cat} . En estas condiciones los valores experimentales de R no deben ajustarse a las curvas teóricas válidas a concentraciones bajas. En particular, al aumentar el parámetro de competición, los valores de R, a igualdad de C_{cat}/v y de γ^s , disminuyen. Esto implica que los puntos experimentales en las gráficas R vs. $\log(RTC_{\text{cat}}/Fv)$ se desplazan hacia la derecha, respecto a aquellos de menor concentración, es decir, que la constante de velocidad aparente resulta inferior a la determinada a concentraciones más bajas.

El parámetro de competición, responsable de un grado de catálisis R más bajo de lo previsto para un determinado catalizador -es decir para una k_1 dada-, fijados C_{cat} , v y γ^s puede ser determinado calculando los valores teóricos de R correspondientes a dichos γ^s y $\lambda_1 = RTk_1C_{\text{cat}}/Fv$, en función de $k_{-1}C_{\text{cat}}/k_2$ estimando a partir de esta curva el valor de $k_{-1}C_{\text{cat}}/k_2$ que corresponde al valor experimental de R. Para cada catalizador se conoce la constante de equilibrio del proceso de TE $K_1 = k_1/k_{-1} = \exp(-\Delta G^0/RT) = \exp[-nF(E_C^0 - E_S^0)/RT]$ y por consiguiente la constante de transferencia k_{-1} . El conocimiento del parámetro de competición permite pues obtener la constante de ruptura k_2 del enlace C-S.

Para los tres sulfuros estudiados se ha conseguido un catalizador adecuado con el cual, a concentraciones suficientemente elevadas, se observa un desplazamiento de los valores de R respecto a la curva con la cual coinciden a concentraciones más bajas.

El desplazamiento no es muy grande, sin embargo supera al originado por los errores experimentales. La figura

4.21 ilustra este estudio en el caso de la reducción del Ph_2CHSPH catalizada por el 9-fenilantraceno ($\log k_1=1.34$). El desplazamiento corresponde a $C_{\text{cat}}=2.0 \cdot 10^{-2}\text{M}$ y los valores de R , de los cuales se sacan los datos del parámetro de competición, se han determinado a $\gamma^S=4$ y $\gamma^S=10$ y a diversas velocidades de barrido v . En la Tabla 4.11 figuran, a cada γ^S , valores de R experimentales, valores de λ_1 usados para calcular cada una de las curvas teóricas, los valores de $k_{-1}C_{\text{cat}}/k_2$ estimados a partir de estas curvas en correspondencia al grado de catálisis experimental (Figura 4.22) y los valores de k_2 obtenidos. Se ha llegado así, después de promediar dichos resultados a un valor de la constante de ruptura del enlace C-S de $(9.0 \pm 1.9) \cdot 10^7 \text{s}^{-1}$.

En las Tablas 4.10 y 4.12 figuran los datos análogos de los otros dos sulfuros.

Con el Ph_3CSPH , el catalizador empleado ha sido el perileno ($\log k_1=2.82$), a $C_{\text{cat}}=1.5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ y $\gamma^S=10$. El valor medio de la constante de ruptura resulta $k_2=(5.2 \pm 1.6) \cdot 10^7 \text{s}^{-1}$

Finalmente, con el PhCH_2SPh , el catalizador que nos ha permitido acceder a la situación de control mixto es la fenantridina ($\log k_1=0.80$). En este caso se ha podido operar a dos concentraciones C_{cat} (M): $1.0 \cdot 10^{-2}$ y $2.0 \cdot 10^{-2}$ y dos relaciones $\gamma^S=5$ y $\gamma^S=10$. El valor medio de la constante de ruptura del enlace C-S es $k_2=(1.7 \pm 0.7) \cdot 10^8 \text{s}^{-1}$.

Dichas constantes, junto con otros datos característicos, se resumen en la Tabla 4.8. Es evidente que los valores son muy elevados y exceden ampliamente el límite máximo que permiten las medidas voltamétricas ($\approx 10^5 \text{s}^{-1}$). Esto hace patente también la dificultad de acceder a datos de este orden de magnitud por medidas de catálisis homogénea. De hecho se ha operado casi en el límite de las posibilidades del método, al menos en nuestras condiciones experimentales, ya que un ulterior aumento de C_{cat} - y por tanto de sulfuro-, habría determinado variaciones sensibles en las características quimicofísicas de la disolución.

Los valores de k_2 son muy semejantes en los tres sulfuros aunque se aprecia una ligera tendencia a disminuir

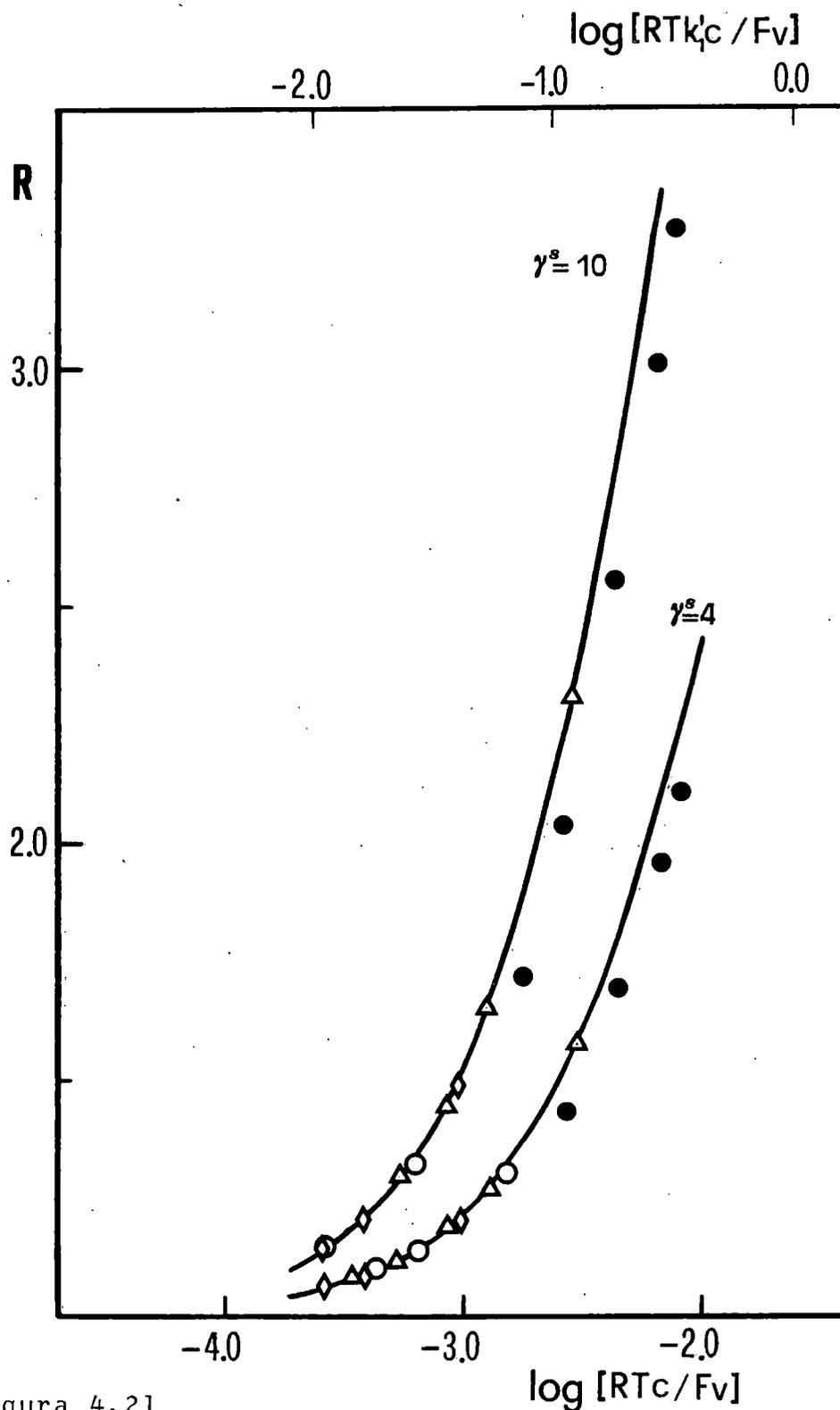


Figura 4.21

Reducción del Ph_2CHSPH catalizada por 9-fenilantraceno. Disminución del grado de catálisis $R = i_p / i_p^d$ al aumentar la concentración de catalizador, $C_{\text{cat}} = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ (), $\gamma^s = 4$ y 10 , a varias velocidades.. $C_{\text{cat}} = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ (); $1.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ () y $2.0 \cdot 10^{-3} \text{M}$ () a valores de s también 4 y 10 . Las curvas continuas son las que mejor ajustan los puntos experimentales a C_{cat} bajas con las curvas teóricas calculadas con $\gamma^T = \gamma^s = 2$ (escala superior)

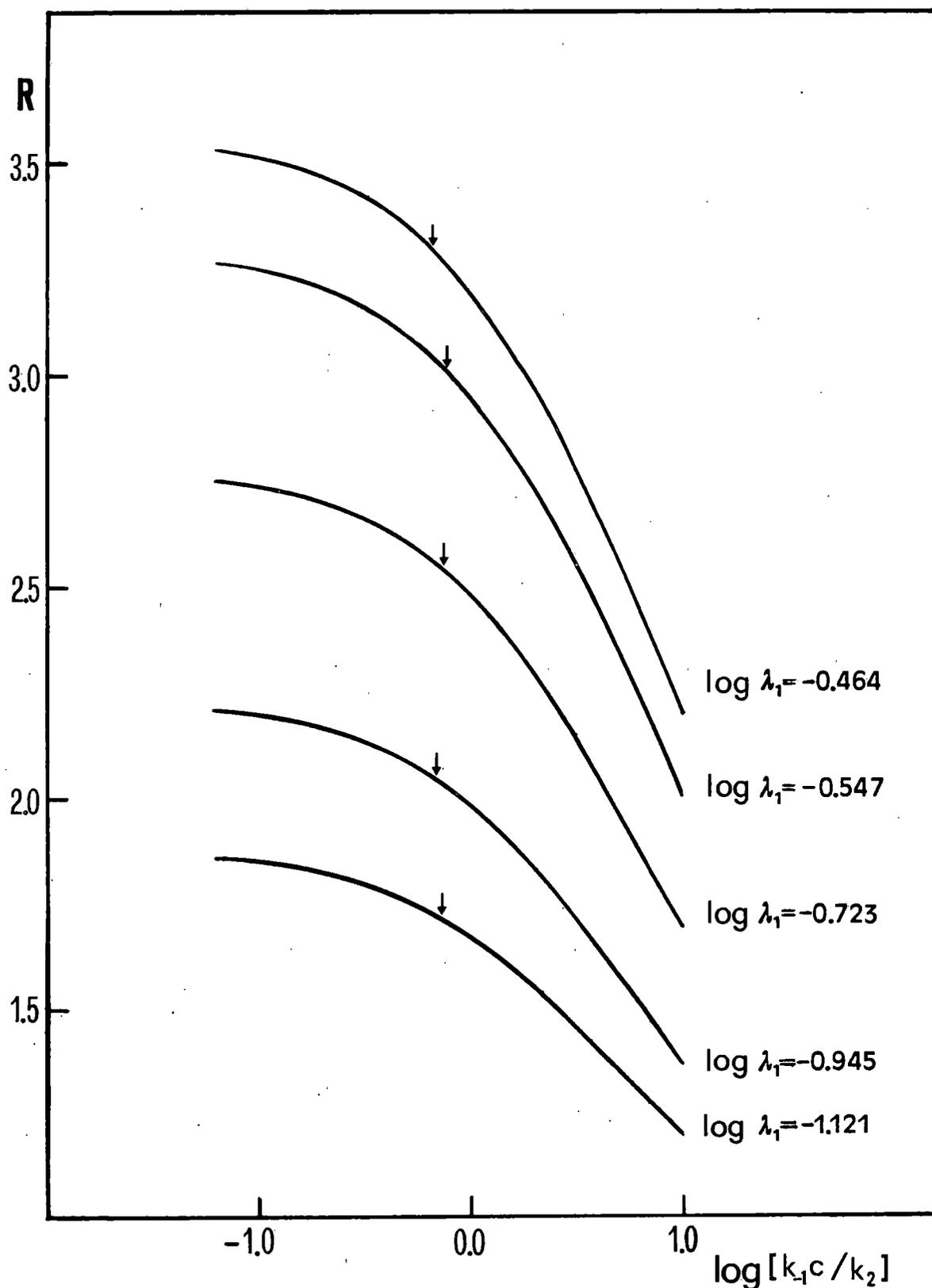


Figura 4.22

Reducción del Ph_2CHS catalizada por 9-fenilantraceno, $\gamma^S = 10$. Variaciones teóricas del grado de catálisis $R = i_p / i_p^d$, $\gamma^T = 5$ en función del parámetro de competición $k_{-1}C/k_2$ entre los dos mecanismos límites de catálisis a diversos valores del parámetro cinético λ_1 característico del mecanismo con control de la TE. Las flechas indican los valores del parámetro de competición correspondientes a los datos experimentales de R para los valores de λ que figuran

$\Phi_3CS\Phi$

Catalizador : Perileno

$\log k_1 = 2.82$

$\log K_1 = -6.17$

$\log k_{-1} = 8.99$

TABLA 4.10

	$v(Vs^{-1})$	$\log \lambda_1$	R	$\log k_{-1}C_{CAT}/k_2$	$k_2(s^{-1}) \times 10^7$
$C_{CAT} = 1.5 \times 10^{-2} M$ $\gamma^S = 10$	1.00	-0.594	4.41	-0.64	6.4
	1.25	-0.691	3.90	-0.39	3.6
	2.5	-0.996	2.89	-0.58	5.6
	5.0	-1.293	2.06	-0.36	3.4
	6.25	-1.389	1.91 ₅	-0.66	6.7
	10.0	-1.594	1.57 ₅	-0.64	6.4
	12.5	-1.691	1.44	-0.47	4.3

$\Phi_2\text{CHS}\Phi$

Catalizador : 9-Fenilantraceno

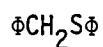
$\log k_1 = 1.34$

$\log K_1 = -8.10$

$\log k_{-1} = 9.44$

TABLA 4.11

	$v(\text{Vs}^{-1})$	$\log \lambda_1'$	R	$\log k_{-1} C_{\text{CAT}}/k_2$	$k_2(\text{s}^{-1}) \times 10^8$
$C_{\text{CAT}} = 2. \times 10^{-2} \text{M}$ $\gamma^s = 4.0$	0.033	-0.464	2.10 ₅	-0.29	1.1
	0.040	-0.547	1.95 ₅	-0.26	1.0
	0.060	-0.723	1.69	-0.26	1.0
	0.100	-0.945	1.44	-0.30	1.1
$C_{\text{CAT}} = 2. \times 10^{-2} \text{M}$ $\gamma^s = 10$	0.033	-0.464	3.29 ₅	-0.18	0.83
	0.040	-0.547	3.01	-0.11	0.71
	0.060	-0.723	2.56	-0.18	0.83
	0.100	-0.945	2.04 ₅	-0.16	0.80
	0.150	-1.121	1.72	-0.14	0.76



Catalizador : Fenantridina

$\log k_1 = 0.8$

$\log K_1 = -8.84$

$\log k_{-1} = 9.64$

TABLA 4.12

	$v(\text{Vs}^{-1})$	$\log \lambda_1$	R	$\log k_{-1} C_{\text{CAT}}/k_2$	$k_2 (\text{s}^{-1}) \times 10^8$
$C_{\text{CAT}} = 1 \times 10^{-2}$ $\gamma^S=5$	0.04	-1.39	1.43 ₅	-0.50	1.4
	0.06	-1.57	1.30	-0.65	1.9 ₅
	0.10	-1.79	1.18	-0.70	2.2
$C_{\text{CAT}} = 1 \times 10^{-2}$ $\gamma^S=10$	0.06	-1.57	1.59 ₅	-0.53	1.5
	0.10	-1.79	1.34	-0.43	1.2
	0.15	-1.96 ₅	1.24	-0.68	2.1
$C_{\text{CAT}} = 2 \times 10^{-2}$ $\gamma^S=5$	0.06	-1.27	1.50	-0.07	1.0
	0.10	-1.49	1.32 ₅	-0.31	1.8
	0.15	-1.66 ₅	1.22 ₅	-0.42	2.3
$C_{\text{CAT}} = 2 \times 10^{-2}$ $\gamma^S=10$	0.10	-1.49	1.61	-0.05	1.0
	0.15	-1.66 ₅	1.44	-0.3	1.7
	0.25	-1.89	1.27	-0.42	2.3

con el número de fenilos en el carbono alquílico, resultado análogo al que también se encuentra con las constantes standard de TE homogénea.

4.5 - Medidas auxiliares

a) Area del electrodo

El área de los electrodo utilizados, necesaria para conocer los coeficientes de difusión de los sulfuros y, en general, para una comparación de los respectivos valores de corriente, se ha determinado mediante medidas voltamétricas y cronoamperométricas. El compuesto utilizado ha sido el antraceno cuya reducción en DMF+TBAP 0.1M, tiene lugar según una transferencia monoelectrónica reversible y su coeficiente de difusión es $D = 7.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [27].

-- Las medidas voltamétricas se basan en la expresión de la corriente de pico en un proceso reversible en régimen de difusión plana:

$$i_p / |FAC(DFv/RT)^{1/2}| = 0.4463 \quad (4.35)$$

A velocidades v no demasiado bajas, generalmente a partir de 1 V/s, la función $i_p / |0.4463FC(DFv/RT)^{1/2}|$ es prácticamente constante e independiente de v , si bien a velocidades bajas tiende a aumentar ligeramente a causa de la contribución de la difusión esférica. El valor constante definido por dicha función equivale al área del electrodo.

-- Las medidas cronoamperométricas se han realizado haciendo variar el potencial (en escalón) desde un valor E_i en el cual no se produce reacción electroódica, a otro E_f más negativo (≈ 250 a 300 mV) respecto al E^0 del sistema. En estas condiciones, la concentración de despolarizador junto al electrodo es prácticamente nula y la corriente obedece a la ecuación de Cottrell, también en régimen de difusión lineal, [49]:

$$i = FACD^{1/2}/(\pi t)^{1/2} \quad (4.36)$$

La representación de $i(\pi t)^{1/2}/(FCD^{1/2})$ frente a t o a $\log t$ debe pues ser constante e igual al valor del área.

Los resultados experimentales de modo aceptable esta constancia. Cabe señalar, a tiempos muy breves una ligera tendencia a aumentar que puede explicarse por la aportación de la corriente de carga de la doble capa. A tiempos más largos, en torno a 50ms, la función comienza nuevamente a aumentar, indicando que adquiere importancia la contribución debida a la esfericidad del electrodo según la relación |49|:

$$i(\pi t)^{1/2}/(FCD^{1/2}) = A|1+(\pi tD)^{1/2}/r_0| \quad (4.37)$$

La concordancia entre los resultados voltamétricos y los cronoamperométricos es buena, lo que permite aceptar el valor del área con un error de $\pm 2\%$.

b) Potencial de la doble capa

Las constantes y los coeficientes de transferencia electrónica heterogénea deben ser corregidos por el efecto de la doble capa |50|, p.ej. según el modelo de Frumkin. Es necesario para ello conocer el potencial efectivo sobre las especies reaccionantes en el lugar de reacción o, admitiendo que ese sitio coincide con el OHP, el potencial de la doble capa "difusa" ϕ^d .

La aproximación seguida ha consistido en medir la capacidad diferencial C_d , de la interfase mercurio/disolución DMF+TBAP 0.1M, en todo el intervalo de potenciales. La densidad de carga q_m sobre el electrodo puede entonces determinarse, a varios potenciales, por integración numérica de los datos de capacidad, a partir del potencial de carga nula según:

$$q_m = \int_{E_{zc}}^E C_d dE \quad (4.38)$$

E_{zc} se determina en la misma disolución, utilizando un electrodo de vena de mercurio. Resulta ser, en nuestras condiciones: $E_{zc} = -0.186$ V vs. ECS.

La variación de C_d y q_m con el potencial aplicado, se muestra en la figura 4.23 y reproduce bastante bien el comportamiento, sin características especiales, de la capaci-

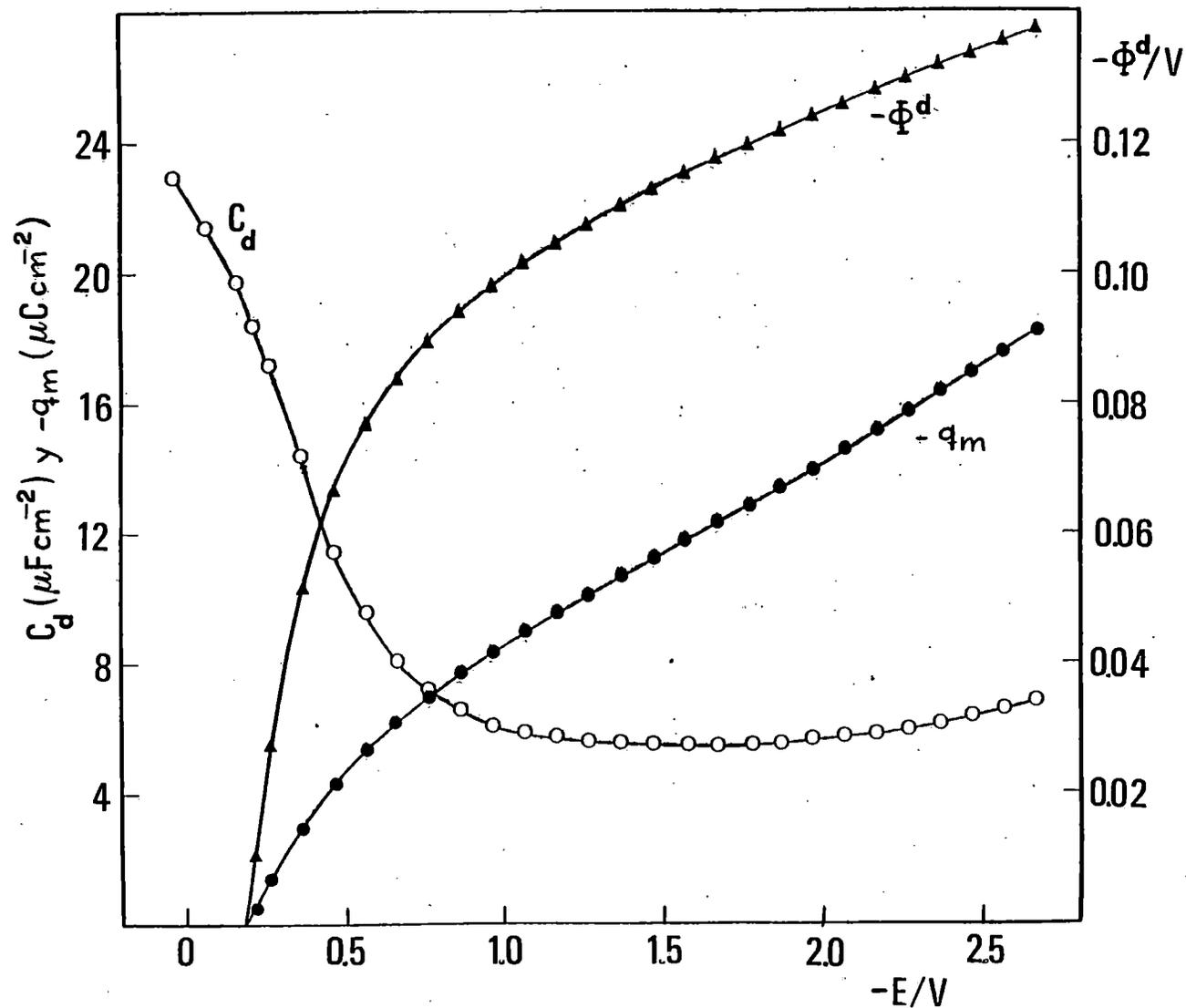


Figura 4.23

Variación con el potencial de la capacidad diferencial C_d , densidad de carga q_m y potencial de la capa difusa ϕ . Sistema Hg/DMF+TBAP 0.1M

dad de la doble capa, generalizado en disolventes apróticos como la DMF, en presencia de sales de tetraalquilamonio como electrolito de fondo, a concentraciones relativamente altas. | 51 |.

En la hipótesis de que no haya adsorción específica de iones, la densidad de carga en la disolución $q_s = -q_m$ y se concentra en la parte difusa de la doble capa. El potencial del OHP, ϕ^d , puede calcularse a partir del valor experimental de q_m recurriendo a la teoría de Gouy-Chapman:

$$q_m = (8RT\epsilon C)^{1/2} \sinh(zF\phi^d/2RT) \quad (4.39)$$

dónde ϵ es la permitividad de la DMF (producto de la permitividad del vacío por la constante dieléctrica de la DMF) | 26 |, C es la concentración del electrolito soporte y z la carga del catión ($z=1$).

En la Figura 4.23 se representa ϕ^d frente al potencial aplicado. Se puede observar que a potenciales más bien negativos, en los que tiene lugar la reducción de los sulfuros, la variación de ϕ^d respecto a E es casi lineal y muy pequeña (del orden de 0.02) lo que implica una corrección muy pequeña en el coeficiente de transferencia. El valor de ϕ^d en cambio no es despreciable y puede originar cambios hasta de un orden de magnitud en el valor de la constante de transferencia electrónica.

b) Coefficiente de difusión

El coeficiente de difusión del PhCH_2SPh y del PH_3CSPH , se dedujo a partir de datos polarográficos y cronoamperométricos.

i) Medidas polarográficas

Se operó con un electrodo de gotas de mercurio (DME) manteniendo un flujo $m=0.050 \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$, adecuado a un valor de vida de gota (4.01 s) que permite alcanzar potenciales muy negativos en disolventes orgánicos, y se determinó la corriente límite máxima.

En el cálculo de D se aplicó la ecuación de Koutecky

de la corriente instantánea con corrección por crecimiento de la gota y por esfericidad del electrodo [49]:

$$i_1 = 709nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C(1+39\frac{D^{1/2}t^{1/6}}{m^{1/3}}+150\frac{Dt^{1/3}}{m^{2/3}}) \quad (4.40)$$

En el caso del Ph_3CSPH se obtiene $D = 4.50 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

La medida con el PhCH_2Ph es más difícil por la poca definición de la corriente límite i_1 , debido a la proximidad de la descarga del electrolito de fondo. Se encuentra $D = 6.65 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

La relación (4.40) no puede utilizarse en el caso del Ph_2CHSPH si no se conoce con precisión la contribución, en las condiciones polarográficas, de la autoprotonación, cuyo efecto teóricamente, como se ha visto, es el de hacer disminuir el valor de n desde 2 a un mínimo de 1.

ii) Medidas cronoamperométricas

En un proceso de reducción bielectrónico en el cual la etapa lenta es la transferencia de un electrón, la corriente potencioestática a un valor E_f de potencial, viene dada, en función del tiempo, por la relación [49]:

$$\frac{i(\pi t)^{1/2}}{FACD^{1/2}} = 2\pi^{1/2}Kt^{1/2}\exp(K^2t)\text{erfc}(Kt^{1/2}) = 2F(Kt^{1/2}) \quad (4.41)$$

válida en régimen de difusión lineal semiinfinita, donde:

$$K = k_{el}^0 \exp[-\alpha F(E_f - E^0)/RT] / D^{1/2} \quad (4.42)$$

la función $F(Kt^{1/2})$, a valores suficientemente grandes del argumento -es decir, valores suficientemente negativos de E_f y/o tiempos suficientemente largos- tiende a la unidad (p.e. si $Kt^{1/2} > 5$, el error es del 2%). En estas condiciones la expresión 4.41 se reduce a la ecuación de Cottrell (4.35), válida si la transferencia electrónica ($n=2$) y despreciable la concentración de la especie electroactiva junto al electrodo.

La función $i(\pi t)^{1/2}/2FAC$ debe entonces ser independiente del tiempo y su valor, igual a $D^{1/2}$, permite obtener el coeficiente de difusión.

Esto ha sido posible con el Ph_3CSPH , imponiendo un

potencial E_f 400 o 500 mV más negativo que el potencial standard. La citada función resulta constante. (De hecho hay una ligera tendencia a aumentar a tiempos cortos, como sucedía con el antraceno, a causa de la corriente de carga, residual, de la doble capa, así como a tiempos largos lo que revela una contribución notable de la difusión esférica). El valor del coeficiente de difusión $D = 4.70 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ está en buen acuerdo con el obtenido a partir de la i_1 polarográfica.

Con el PhCH_2SPh no se consigue un comportamiento análogo, al no poder aplicar un potencial mucho más negativo que el potencial standard a causa de la proximidad de la descarga del electrolito soporte.

La Figura 4.24 (a y b, muestra el comportamiento de la función $F' = i(\pi t)^{1/2} / nFAC$ a distintos valores de t , a dos valores del potencial E_f : 160 y 210 mV más negativos que el potencial standard del sulfuro.

Como se puede notar, la función F' tiene siempre un comportamiento ligeramente creciente (más acentuado al potencial más positivo). Esto hace suponer que a tiempos cortos $F'(Kt^{1/2}) - (4.41)$ - no ha alcanzado todavía el valor límite unitario. La variación es monótona desde un valor nulo a $Kt^{1/2} = 0$, hasta un valor 1 cuando $Kt^{1/2} \rightarrow \infty$. A tiempos largos es posible que exista ya una contribución no despreciable de la difusión esférica.

Por este motivo se ha intentado la determinación del coeficiente de difusión aplicando un procedimiento de mínimos cuadrados no lineales, que ajusta los puntos experimentales a la ecuación teórica análoga a (4.41) y que tiene en cuenta la contribución a la difusión esférica:

$$F' = \frac{i(\pi t)^{1/2}}{2FAC} = \frac{D^{1/2} \phi}{\phi/K + 1} \left\{ 1 + \frac{K}{\phi} \exp |(\phi + K)^2 t| \operatorname{erfc} |(\phi + K)t^{1/2}| \right\} \quad (4.43)$$

$\phi = D^{1/2}/r_0$ es el parámetro de esfericidad válido en cronamperometría y para K es válida la relación (4.42).

El ajuste que se obtiene es muy bueno -curvas conti-

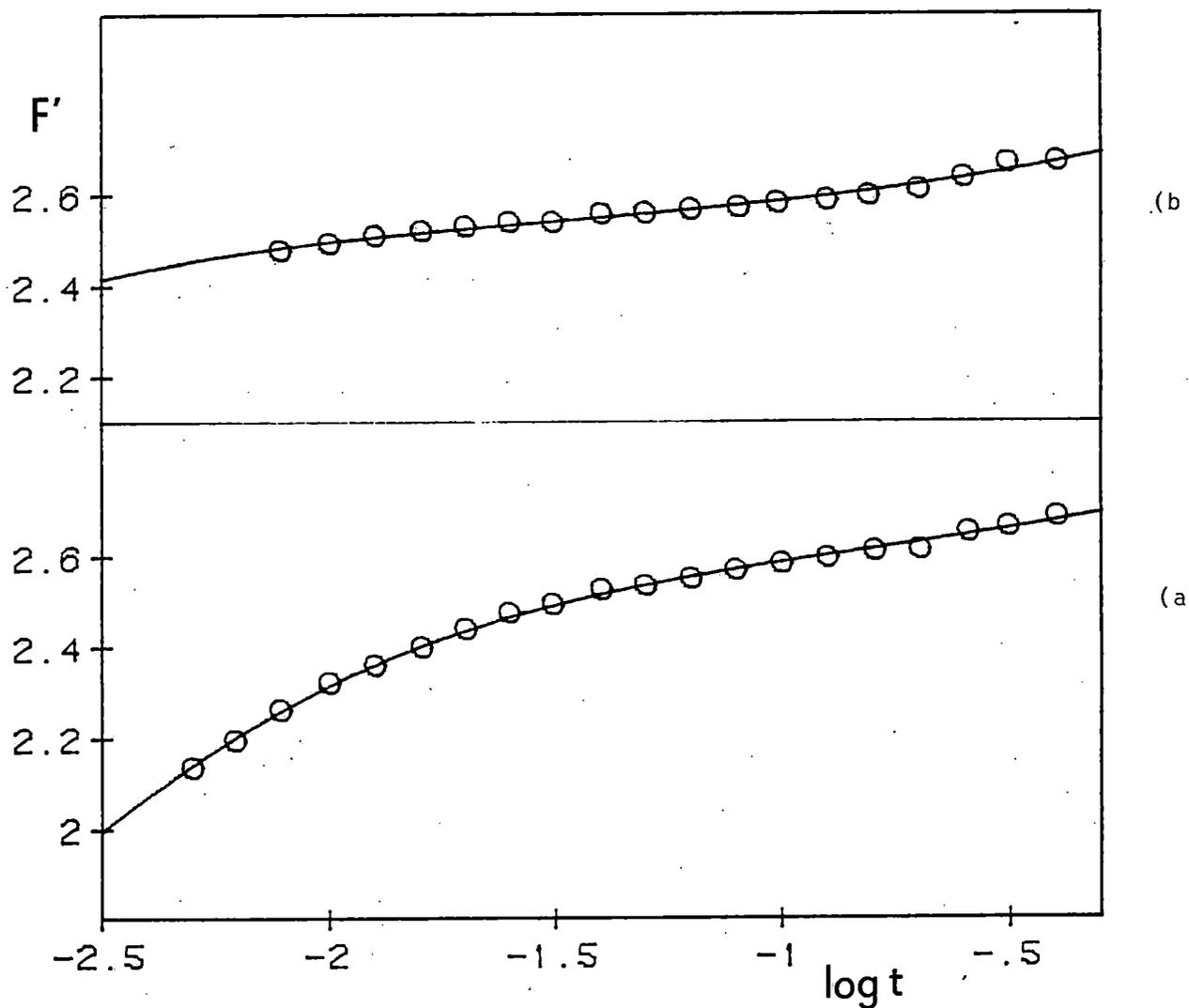


Figura 4.24

Variación de la función $F' = i(\pi t)^{1/2} / (2FAC^*)$, (medidas cronoamperométricas), con $\log t$ del PhCH_2SPh $2.03 \cdot 10^{-3} \text{M}$ en $\text{DMF} + \text{TBAP}$ 0.1M . a) $E - E^0 = -0.16 \text{ V}$ y b) $E - E^0 = -0.21 \text{ V}$. Las curvas continuas son las que ajustan mejor los datos experimentales a la ec. (4.43)

tinuas- los valores que se obtienen en ambos ajustes dan D (cm^2s^{-1}) $6.29 \cdot 10^{-6}$ y $6.60 \cdot 10^{-6}$, respectivamente, en buen acuerdo con el determinado por vía polarográfica.

Señalamos que el parámetro K , según (4.42), permite acceder al valor de la constante standard de transferencia k_{el}^0 , sustituyendo el valor de α determinado experimentalmente: $\alpha=0.57$. Los valores de k_{el}^0 (cm/s) obtenidos por ambos ajustes son $1.45 \cdot 10^{-3}$ y $1.51 \cdot 10^{-3}$. Concuerdan entre si -indicando que el tratamiento debe ser correcto- y tambien con los resultados obtenidos por otra vía, como se verá.

Las medidas cronoamperométricas efectuadas con el sulfuro Ph_2CHSPH dan, como era previsible, resultados más complicados a causa de la reacción de autoprotonación. La función $i(\pi t)^{1/2}/\text{FAC}$ tiende a disminuir con el tiempo (teóricamente debería pasar de un valor $2D^{1/2}$ a $D^{1/2}$ siempre que posea valores en los que la ecuación de Cottrell sea válida). Además, dado que tambien en este caso no es posible alcanzar valores de potenciales suficientemente negativos, la función muestra a tiempos cortos tendencia a decrecer por efecto de la irreversibilidad del proceso de transferencia electrónica. (Ver 4.41). Analogamente a lo descrito sobre el PhCH_2SPh .

El ajuste, en este caso, de los puntos experimentales a las curvas teóricas, que no tienen ya una representación analítica y forman una familia de curvas $F(Kt^{1/2})$ vs. $\log(Kt^{1/2})$, estando caracterizada cada curva de la familia por un valor distinto del parámetro $k_p C/K^2$ (k_p es la constante de autoprotonación), es demasiado complejo no habiendose intentado por ello.

Sin embargo, la adición de un donador de protón, como el fenol, inhibe la reacción de autoprotonación y el comportamiento del sulfuro resulta semejante al de los otros dos. En estas condiciones debe ser válida la ec. (4.41) o la (4.43) si se tiene en cuenta la esfericidad del electrodo.

Las medidas cronoamperométricas llevadas a cabo a un

potencial E_p , 310 mV más negativo que el potencial standard, (Figura 4.25), indican que la función F' muestra un ligero crecimiento con el tiempo. También en este caso, los datos experimentales se han ajustado por mínimos cuadrados no lineales a la ec. (4.43). Se obtiene un valor del coeficiente de difusión $D = 5.51 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. La constante de transferencia a ese potencial $k_{el}(E) = k_{el}^0 \cdot \exp[-\alpha nF(E-E^0)/RT] = 0.173$, con $E-E^0 = -0.315 \text{ V}$, permite obtener la constante standard si se conoce el coeficiente de transferencia α .

Ya que se conoce la densidad de este sulfuro ($\rho = 0.874$) [43], es posible determinar su radio a partir de (4.20) y el coeficiente de difusión sustituyendo luego en la ecuación de Stokes-Einstein (4.21). El valor obtenido experimentalmente coincide con el calculado lo que da fiabilidad al dato.

Incidentalmente, la validez de las relaciones (4.41) y (4.42) o de las análogas que corrigen la contribución de esfericidad, para un mecanismo de reducción como el indicado en las ecs. (4.6) a (4.9), está basado en las observaciones de las magnitudes: función de corriente, potencial de pico voltamétrico, que se observan a potenciales muy negativos respecto al potencial standard. Una expresión más correcta para dicho mecanismo, basada en un valor elevado de la constante de ruptura -como ocurre de hecho (Tabla 4.8)-, y que la segunda transferencia electrónica sea muy fácil $E_2^0 \gg E_1^0$ prevé la siguiente expresión de K :

$$K = \frac{k_{el}^0 \exp[-\alpha nF(E-E^0)/RT]}{D^{1/2} \left\{ 1 + \frac{k_{el}^0}{(k_2 D)^{1/2}} \exp[(1-\alpha)nF(E-E^0)/RT] \right\}} \quad (4.44)$$

Como se ve, se reduce a la (4.42) cuando el segundo término en el paréntesis del denominador, es despreciable a 1, lo que ocurre si k_{el}^0 es muy pequeña respecto a $(k_2 D)^{1/2}$ y/o el potencial es suficientemente negativo.

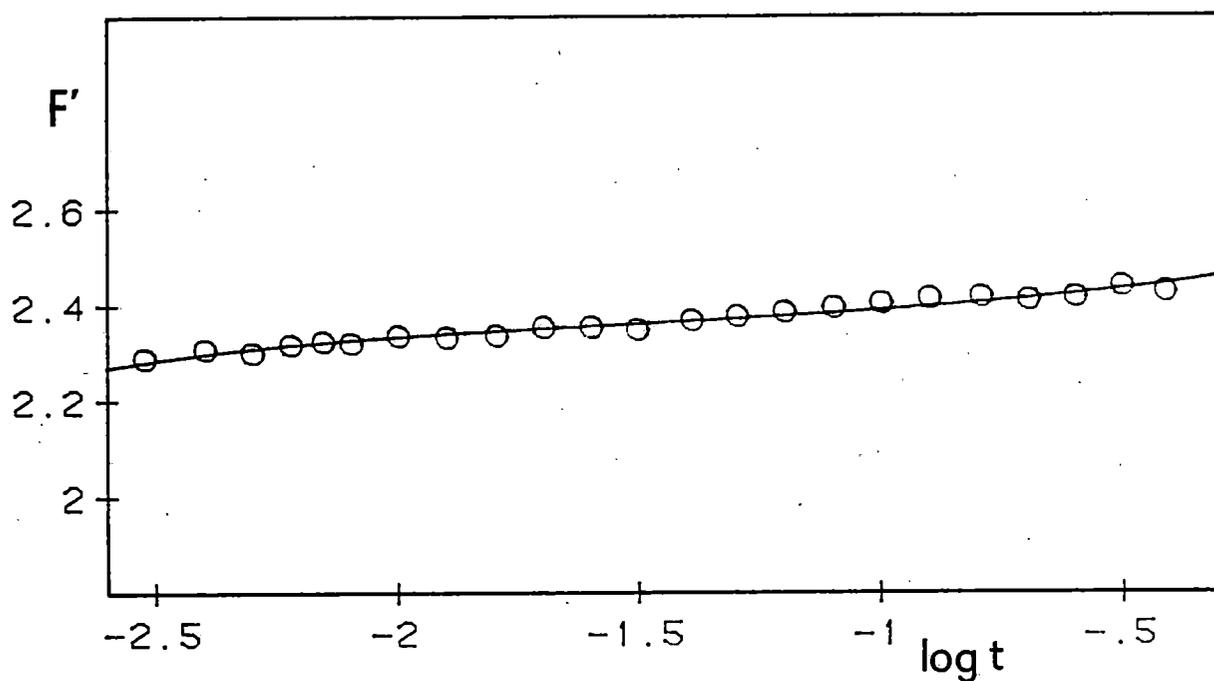


Figura 4.25

Medidas cronoamperométricas ($E-E^0=-0.33V$) del Ph_2CHSPH . $5.17 \cdot 10^{-3}M$ en $DMF+TBAP 0.1M + PhOH$ a igual concentración. Variación de $F' = i(\pi t)^{1/2}/(2FAC^*)$ con el tiempo. La curva continua es la que mejor ajusta los datos experimentales a la ec. (4.43)

4.6 - Determinación de las constantes standard de transferencia electrónica en el electrodo.

El conocimiento de los potenciales standard permite obtener, por análisis de las medidas voltamétricas, la constante aparente $k_{el}^{o,ap}$ de la primera TE al electrodo si, el proceso de reducción está controlado por la lentitud de esta etapa. Partiendo de esta hipótesis su valor puede determinarse analizando el comportamiento de: E_p al variar v ; la relación entre i_p y E_p en las mismas condiciones de v y la corriente al "pié de la onda".

a) Variación de E_p con v

En un proceso de reducción bielectrónica según el mecanismo de reacción (4.6) a (4.9), en el cual la "rds" es la TE del primer electrón en el electrodo, el comportamiento de E_p al variar v responde [12,13] a la ecuación:

$$E_p = -\frac{RT}{2\alpha F} \ln v + \left\{ E^o - \frac{RT}{\alpha F} 0.783 + \frac{RT}{\alpha F} \ln |k_{el}^o \left(\frac{RT}{D\alpha F} \right)^{1/2}| \right\} \quad (4.45)$$

cuando tiene lugar la segunda TE en el electrodo de acuerdo con un mecanismo ECE, o bien a la ecuación [13]:

$$E_p = -\frac{RT}{2\alpha F} \ln v + \left\{ E^o - \frac{RT}{\alpha F} 1.476 + \frac{RT}{\alpha F} \ln |k_{el}^o \left(\frac{RT}{D\alpha F} \right)^{1/2}| \right\} \quad (4.46)$$

si la segunda TE tiene lugar en disolución (mecanismo DISP1).

La competición entre ambos mecanismos ECE y DISP1 depende (Aspectos teóricos) del parámetro $p = (k_d C^* / k_2^{3/2}) (\alpha F v / RT)^{1/2}$ (ver el parámetro correspondiente, válido cuando la TE es reversible [52] en condiciones en las que k_2 es muy grande). Cuando $p \rightarrow 0$ se tiene el mecanismo ECE, mientras que el mecanismo DISP1 ocurre cuando $p \rightarrow \infty$. Un aumento de la velocidad, junto con un aumento de la concentración permite pasar del primer caso al segundo.

El parámetro p puede evaluarse tomando el valor límite de la constante de difusión k_d ($\log k_d \approx 9.9$, Tabla 4.8)

a la velocidad más alta aplicada (200 V/s), es decir, en las condiciones más desfavorables para el mecanismo ECE en ambos sulfuros: Ph_3CSPH y PhCH_2SPH . Los valores bajos de p : $4.0 \cdot 10^{-5}$ y $8.9 \cdot 10^{-6}$, indican, en ambos sistemas, que la segunda TE tiene también lugar en el electrodo -como se podía esperar habida cuenta del valor de la constante de ruptura del enlace C-S, por lo que el radical neutro debe formarse en las proximidades del electrodo y estar en condiciones de aceptar el segundo electrón-.

De la ordenada en el origen de las gráficas experimentales E_p vs. $\log v$, al comparar con (4.45), se puede obtener el valor de k_{el}^0 .

En el caso del Ph_3CSPH , E_p vs. $\log v$ (Figura 4.5) dá a conocer $\alpha=0.42$ a partir de la pendiente y la constante standard de transferencia aparente (sin corregir por el potencial de la doble capa) $k_{el}^{0,ap} = 2.85 \cdot 10^{-4} \text{ cms}^{-1}$.

Con el PhCH_2SPH se obtuvo análogamente (Figura 4.6): $\alpha=0.57$ y $k_{el}^{0,ap} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$.

b) Relación i_p - E_p

El proceso de reducción bielectrónica con mecanismo ECE, condicionado por la lentitud de la primera TE, corresponde, desde el punto de vista de su expresión teórica, a una TE irreversible con $n=2$. Un criterio de diagnóstico de tal mecanismo -que permite a la vez conocer el coeficiente de transferencia y la constante standard- lo suministra la relación lineal $\ln i_p$ vs. E_p , a diversas velocidades (Aspectos teóricos):

$$\ln i_p = \ln(0.227 \cdot nFAC^*) + \ln k_{el}^0 - \alpha F(E_p - E^0)/RT \quad (4.47)$$

Las figuras 4.26 y 4.27 ilustran esta variación en el caso de los sulfuros Ph_3CSPH y PhCH_2SPH , respectivamente. Como se ve, la linealidad es muy buena en ambos casos.

Con el Ph_3CSPH , la pendiente de la gráfica ($-\alpha F/RT$) dá un valor del coeficiente de transferencia $\alpha=0.42$, idéntico al encontrado en el estudio precedente. El valor de la ordenada en el origen (-46.59) permite, introduciendo:

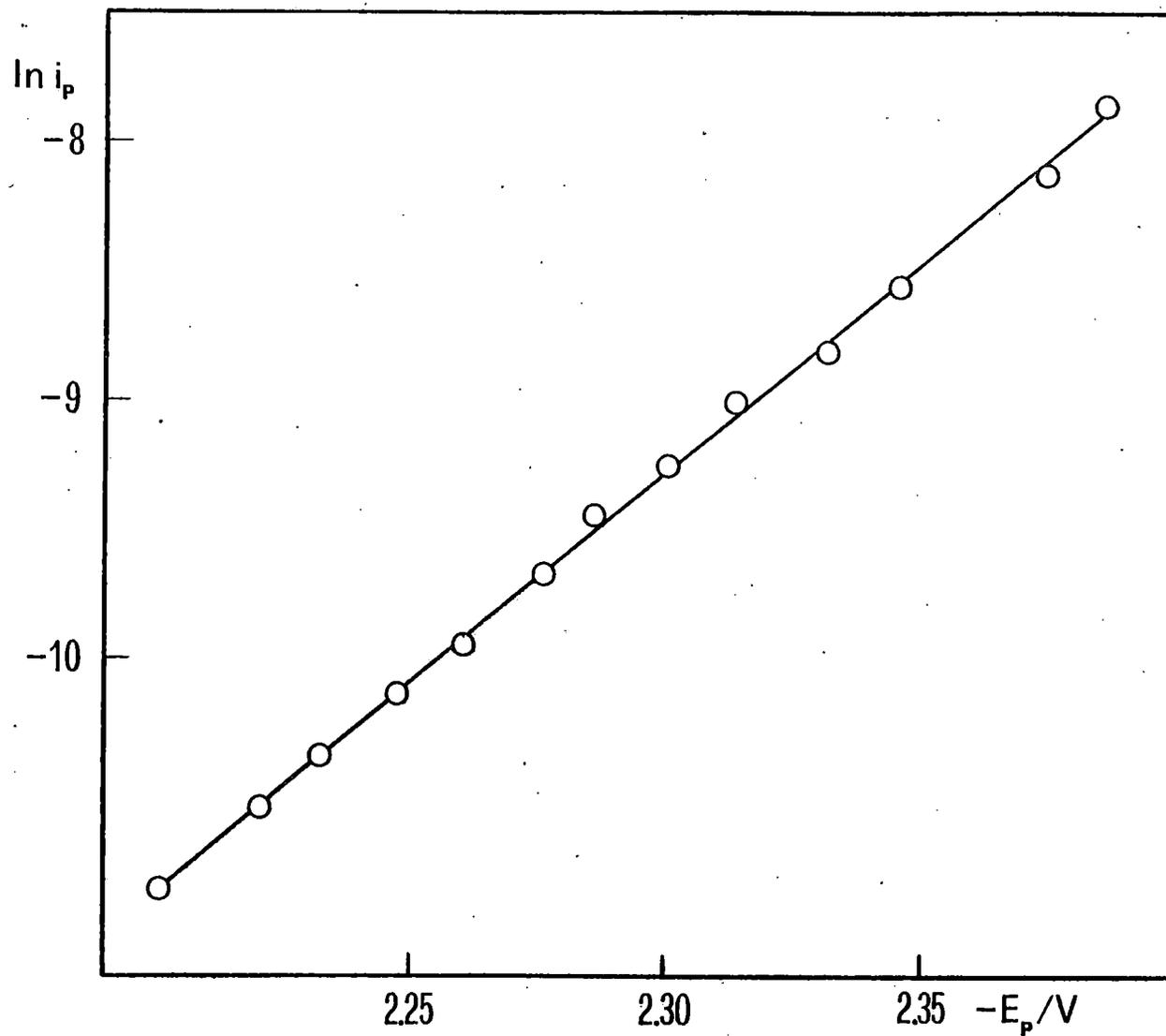


Figura 4.26

Variación de $\ln i_p$ vs. potencial de pico E_p del $\text{Ph}_3\text{CSPH } 2.03 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
en DMF+TBAP 0.1M

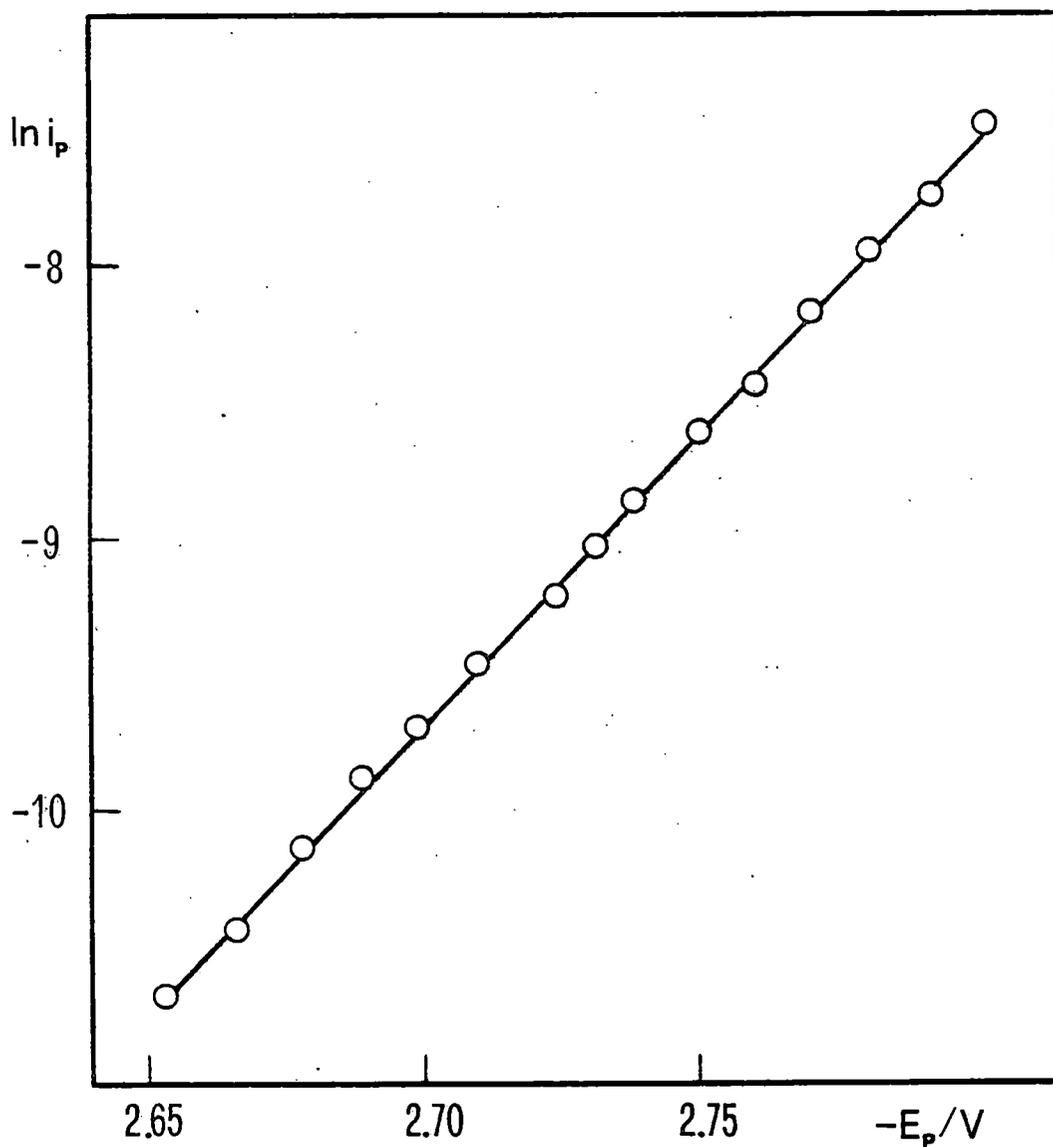


Figura 4.27

Variación de $\ln i_p$ vs. potencial de pico E_p del PhCH_2SPh
 $2.03 \cdot 10^{-3} \text{M}$ en $\text{DMF} + \text{TBAP } 0.1 \text{M}$

$C^*=2.03 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ y $A=2.29 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ en (4.47) conocer la constante standard $k_{el}^{o,ap} = 3.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$, en buena concordancia también con el resultado anterior.

Con el PhCH_2SPh la recta experimental responde a la ecuación: $\ln i_p = -21.28 \cdot E_p - 67.16$. El coeficiente de transferencia, a partir de la pendiente es $\alpha=0.55$. La ordenada en el origen, teniendo en cuenta: $C^*=2.025 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ y $A=2.70 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$, da como valor de $k_{el}^{o,ap} = 1.44 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$. Ambos parámetros confirman los encontrados en el estudio anterior.

c) Medidas al pié de la onda

En un proceso de reducción con mecanismo ECE, como el del esquema de reacciones (4.6) a (4.9), en el cual la rds es la primera TE -la reacción (4.7) es muy rápida-, las condiciones de contorno (Aspectos teóricos) son análogas, como ya se ha dicho, a las de un proceso sencillo de TE irreversible:

$$D(\partial C_A / \partial x)_o = (i/2) / AF = k_{el}^o \exp[-\alpha F(E-E^o) / RT] (C_A)_o \quad (4.48)$$

Así pues, en este caso, a potenciales suficientemente positivos, tales que la concentración de la especie electroactiva junto al electrodo pueda considerarse igual a aquella en el interior de la disolución: $C_A(0,t) = C_A^*$, es decir, que no haya habido consumo sensible de A como consecuencia de la reducción, se puede formular la siguiente relación lineal entre $\ln i_p$ y el potencial aplicado:

$$\ln i_p = \ln 2FAC_A^* + \ln k_{el}^o - \alpha F(E-E^o) / RT \quad (4.49)$$

En estas condiciones, la corriente no depende de la velocidad de barrido -es decir, del proceso difusivo- sino solamente del potencial. La aproximación puede mantenerse en la práctica cuando la corriente no supere el 10% de i_p , es decir al "pié de la onda" voltamétrica.

En la Figura 4.28 se muestra el comportamiento de $\ln i_p / 2FAC_A^*$ frente a $E-E_o$ correspondiente al PhCH_2SPh a dos velocidades de barrido $v=1$ y $v=2 \text{ V/s}$. Considerando el

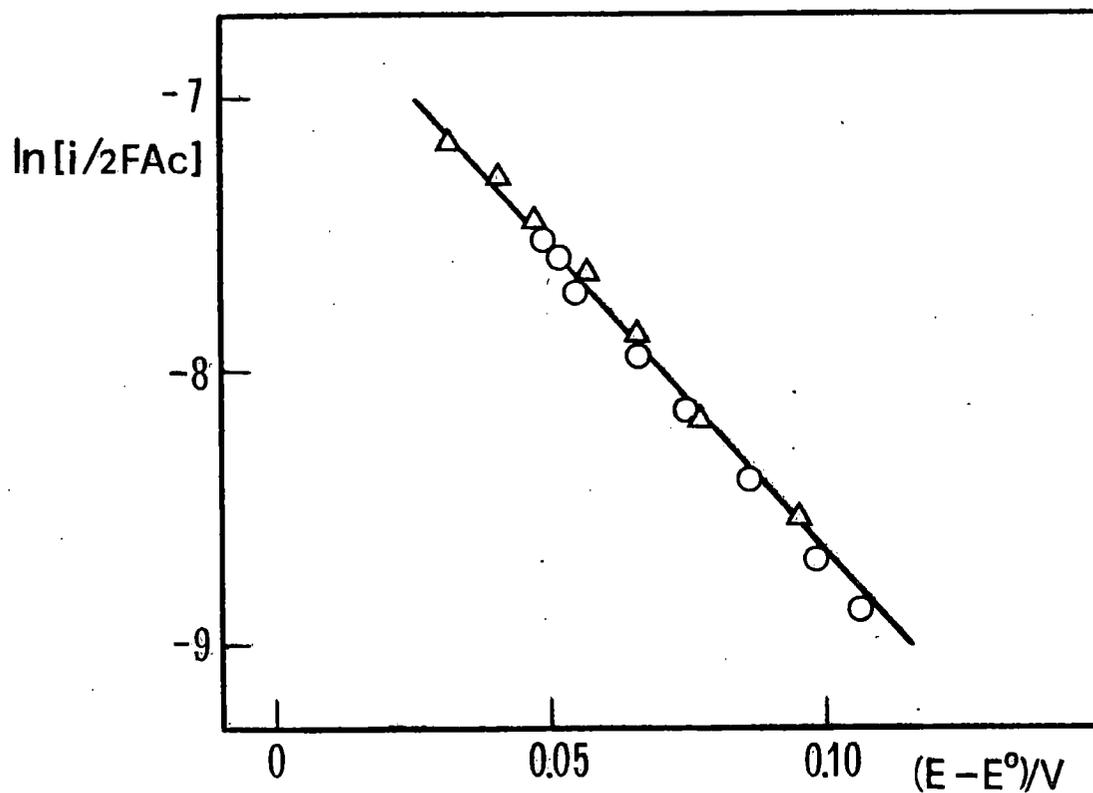


Figura 4.28

Variación de la corriente al pié de la onda voltamétrica con el potencial del PhCH_2SPh $2.02 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en $\text{DMF} + \text{TBAP}$ 0.1 M a dos velocidades de barrido: $v = 1 \text{ V/s}$ (Δ) y $v = 2 \text{ V/s}$ (\circ)

error en las medidas de corrientes tan bajas, los puntos definen también una recta cuya pendiente -22.17, corresponde a $\alpha=0.57$ y, su ordenada en el origen da el $\ln k_{el}^0$ del cual se obtiene $k_{el}^{0,ap} = 1.6 \cdot 10^{-3}$ cm/s.

El comportamiento en el caso del Ph_3CSPH , es análogo, Figura 4.29, con las mismas velocidades de barrido $v=1$ y $v=2$ V/s. La recta tiene una pendiente de -16.18, lo que lleva a $\alpha=0.42$ y de la ordenada en el origen $k_{el}^{0,ap}=3.05 \cdot 10^{-3}$ cm/s.

Como ya se ha advertido anteriormente, al referirnos a la medida del coeficiente de difusión, la consideración de que el proceso de reducción esquematizado en las ecuaciones (4.6) a (4.9), puede referirse al de un control por transferencia electrónica irreversible y en consecuencia a las ecuaciones (4.45), (4.47) y (4.49) para E_p , i_p y a la corriente al pie de la onda, respectivamente, válidas probablemente a potenciales mucho más negativos que el potencial standard al cual se observa el pico voltamétrico. Esto sin embargo, puede no ser cierto en las medidas al pie de la onda voltamétrica, que se han efectuado a potenciales más anódicos que el E^0 (ver Figuras 4.28 y 4.29). La expresión correcta para la secuencia de reacciones del mecanismo, en la hipótesis de que la reacción (4.7) sea muy rápida y en condiciones en las que $C_A(0,t) \approx C_A^*$, es:

$$\frac{i}{2FAC^*k_{el}^{0,ap}} = \frac{\exp[-\alpha nF(E-E^0)/RT]}{k_{el}^{0,ap} + \frac{\exp[(1-\alpha)nF(E-E^0)/RT]}{(Dk_2)^{1/2}}} \quad (4.50)$$

que se reduce a la ec. (4.49) cuando el segundo término en el denominador es muy inferior a la unidad. Esto puede no ser cierto para un valor dado de $k_{el}^0/(Dk_2)^{1/2}$ si el argumento de la exponencial no es muy positivo.

Con los dos sulfuros considerados, introduciendo los valores encontrados de α , $k_{el}^{0,ap}$, D y k_2 , se observa que este término es despreciable (dentro de un error del 2%) con tal que $E-E^0$ sea menor que 360mV (caso del PhCH_2SPh) y menor que 310mV (con el Ph_3CSPH), es decir siempre en nues-

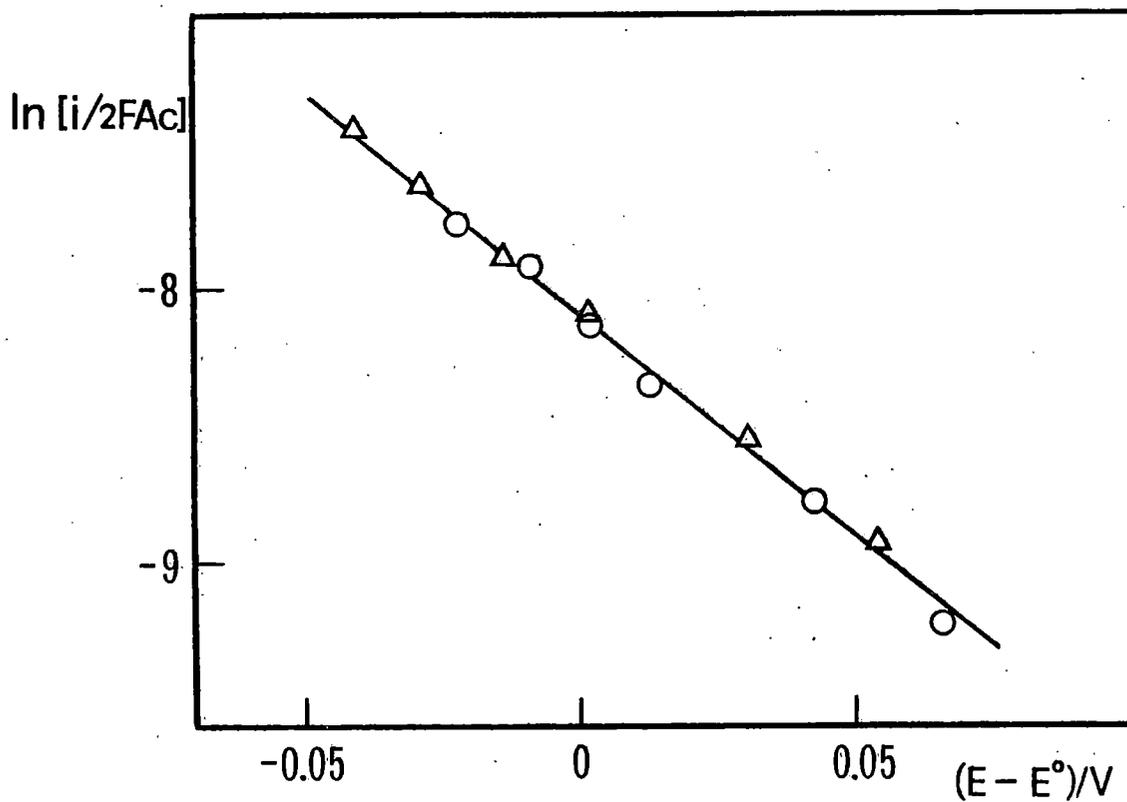


Figura 4.29

Variación de la corriente al pié de la onda voltamétrica con el potencial del $\text{Ph}_3\text{CSPH } 2.01 \cdot 10^{-3}\text{M}$ en $\text{DMF} + \text{TBAP } 0.1\text{M}$ a dos velocidades de barrido: $v = 1 \text{ V/s}$ () y $v = 2 \text{ V/s}$ ()

tras condiciones (la diferencia $E-E^0$ experimental más positiva es de unos 100 mV).

4.7 - Análisis cinético de un mecanismo $E_i C_i E_r C_i$ con etapa final de autoprotónación

a) Resolución del sistema de ecuaciones diferenciales

El mecanismo de reducción de los sulfuros Ph_3CSPH y PhCH_2SPH ha quedado demostrado es del tipo ECE, con la segunda TE mucho más fácil desde el punto de vista energético. La gran velocidad de la reacción química intermedia y la relativa lentitud de la TE del primer electrón, hacen que esta última constituya la "rds" del proceso global.

Un comportamiento análogo podría aceptarse también con el Ph_2CHSPH , pero en este caso la reacción de autoprotónación final introduce una nueva etapa por lo que, para tener la posibilidad de determinar los otros parámetros cinéticos, es necesario realizar el análisis matemático del nuevo sistema.

Este mecanismo no ha sido tratado detalladamente hasta ahora desde el punto de vista voltamétrico. Un esquema similar ha sido resuelto para el método cronoamperométrico [53], pero en condiciones tales que la lentitud de la TE, aunque presente no influye mucho en el proceso global (presumiblemente imponiendo potenciales bastante negativos para que la corriente de difusión sea independiente de la constante standard de TE). Lamentablemente las medidas cronoamperométricas llevadas a cabo con este sulfuro a tal fin, demostraron la dificultad de alcanzar condiciones equivalentes y los resultados que se obtienen son más bien ambiguos, probablemente a causa del efecto de esfericidad del electrodo. Se decidió por ello resolver el sistema por el método voltamétrico.

El proceso puede representarse por el siguiente esquema de reacciones expresadas en términos formales, para facilitar su formulación:

$$i/FA = (i_1+i_2)/FA \quad \text{y} \quad E = E_i - vt$$

La secuencia de ecuaciones indicadas es válida con toda generalidad para un mecanismo ECE. Sin embargo, en el sistema que tratamos, la gran velocidad de la reacción $B \rightarrow C$ y la relativa lentitud de la TE, hacen que el proceso esté controlado esencialmente por esta última etapa lo que permite introducir ulteriores simplificaciones [13].

De hecho, la condición $k_2 \rightarrow \infty$ implica que:

- la concentración de la especie B no varía prácticamente con el tiempo (mantiene un estado estacionario) y disminuye exponencialmente con la distancia en la inmediata proximidad del electrodo: $C_B = (C_B)_0 \exp[-(k_2/D)^{1/2} x]$ y su concentración junto al electrodo es casi despreciable (de hecho, inversamente proporcional a $\sqrt{k_2}$, $(C_B)_0 = i_1 / |FA(Dk_2)^{1/2}|$). Es decir, prácticamente toda la especie B formada en la TE se transforma rápidamente en C.
- ya que C se reduce en las proximidades del electrodo tan pronto se produce, ($C_C(0,t)=0$), prácticamente la velocidad con que tiene lugar la segunda TE será igual a la de la primera es decir, las dos contribuciones a la corriente total son iguales: $i_1 = i_2 = i/2$.
- aunque la constante de transferencia k_{el}^0 es relativamente baja, la primera TE tiene velocidad apreciable a potenciales no demasiado positivos, ya que la contribución de la especie B, dada su baja concentración junto al electrodo, no llega a adquirir importancia.

En estas condiciones el sistema de ecuaciones se reduce a:

$$\begin{aligned} \partial C_A / \partial t &= D \partial^2 C_A / \partial x^2 - k_p C_A C_D \\ \partial C_D / \partial t &= D \partial^2 C_D / \partial x^2 - k_p C_A C_D \end{aligned}$$

con las condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} t=0, \quad x>0 \quad \text{y} \quad t>0, \quad x \rightarrow \infty : \\ C_A = C^* \quad \text{y} \quad C_D = 0 \end{aligned}$$

$t > 0, x = 0:$

$$D \partial C_A / \partial x = -D \partial C_D / \partial x = i / 2FA$$

$$\begin{aligned} D \partial C_A / \partial x &= k_{e1}^0 \exp \left| -\alpha F (E - E_1^0) / RT \right| C_A(0, t) = \\ &= k_{e1}^0 \exp \left| -\alpha F (E_i - E_1^0) / RT \right| \exp(\alpha Fvt / RT) C_A(0, t) \end{aligned}$$

La solución se facilita haciendo las variables x, t y C adimensionales mediante las transformaciones:

$$\tau = \alpha Fvt / RT ; \quad y = (\alpha Fv / RTD)^{1/2} x \quad (4.51)$$

$$a = C_A / C^* ; \quad d = C_D / C^* \quad (4.52)$$

$$\psi = i / |FAC^*(D\alpha Fv / RT)^{1/2}| \quad (4.53)$$

$$\begin{aligned} \exp(u) &= |k_{e1}^0 / (D\alpha Fv / RT)^{1/2}| \exp \left| -\alpha F (E_i - E_1^0) / RT \right| = \quad (4.54) \\ &= \exp \left\{ -\alpha F (E_i - E_1^0) / RT + \ln |k_{e1}^0 / (D\alpha Fv / RT)^{1/2}| \right\} \end{aligned}$$

$$\lambda_p = k_p RTC^* / \alpha Fv \quad (4.55)$$

El potencial adimensional viene expresado por:

$$\xi = u + \tau = -\alpha F (E - E_1^0) / RT + \ln |k_{e1}^0 / (D\alpha Fv / RT)^{1/2}| \quad (4.56)$$

El sistema a resolver resulta, con estas sustituciones:

$$\partial a / \partial \tau = \partial^2 a / \partial y^2 - \lambda_p a d \quad (4.57)$$

$$\partial d / \partial \tau = \partial^2 d / \partial y^2 - \lambda_p a d \quad (4.58)$$

$$\tau = 0, y > 0 \quad \text{y} \quad \tau > 0, y \rightarrow \infty : a = 1, \quad d = 0 \quad (4.59)$$

$$\tau > 0, y = 0 : \quad \partial a / \partial y = -\partial d / \partial y = \psi / 2 \quad (4.60)$$

$$\partial a / \partial y = \exp(u) \exp(\tau) a(0, \tau) \quad (4.61)$$

El comportamiento del sistema dependerá de los parámetros λ_p y u (pero puede hacerse independiente de u siempre que este se elija suficientemente negativo es decir, que E_i se tome en una zona bastante positiva).

El sistema se resuelve fácilmente y su análisis muestra comportamientos sencillos en dos situaciones límites: valores muy bajos o valores muy altos del parámetro cinético λ_p .

-- Con valores muy bajos de λ_p , la reacción de autoprototonación no tiene ocasión de producirse en el tiempo de duración de las medidas voltamétricas. Como consecuencia

el comportamiento es el característico de un mecanismo ECE, p.ej. el caso de los sulfuros Ph_3CSPH y PhCH_2SPH con la primera transferencia electrónica como etapa lenta y reacción química muy rápida. La función de corriente ψ es la solución de la ecuación integral | 13 |:

$$(\psi/2)\exp(-u)\exp(-\tau) = 1 - (1/\sqrt{\pi}) \int_0^{\tau} |\psi(\eta)/2| (\tau-\eta)^{-1/2} d\eta \quad (4.62)$$

Esta representa la ecuación de una curva voltamétrica irreversible en la cual la corriente de pico, doble respecto al caso de una TE irreversible elemental, es decir con un número de electrones $n_{ap}=2$, está dada por:

$$i_p = 0.496 \text{ 2FAC} * (D\alpha Fv/RT)^{1/2} \quad (4.63)$$

y el potencial de pico por:

$$\alpha F(E_p - E_1^0)/RT - \ln |k_{el}^0 / (D\alpha Fv/RT)^{1/2}| = -\xi_p = -0.778 \quad (4.64)$$

E_p , como se ve, depende linealmente de $\log v$ y la pendiente viene dada por $-RT \ln 10 / 2\alpha F$. La amplitud de semipico es constante siendo su valor $E_{p/2} - E_p = 1.856 RT/\alpha F$

-- Cuando el parámetro cinético λ_p es muy grande, la concentración de D será muy baja y prácticamente no varía en el tiempo: la velocidad con la cual se consume D a causa de la reacción química -igual a la velocidad con que también A desaparece en el mismo proceso- iguala a su velocidad de formación en el proceso de reducción y también a la velocidad de desaparición de A en la etapa de reducción.

Por lo que respecta a A la velocidad total de desaparición, de acuerdo con lo anterior, será el doble de la debida a la sola reducción.

Matemáticamente puede observarse que la diferencia entre la concentración de A y de D se comporta difusivamente, es decir:

$$\partial(a-d)/\partial\tau = \partial^2(a-d)/\partial y^2 \quad (4.65)$$

Esta ecuación puede resolverse mediante la transformación de Laplace, resultando, en función de concentraciones y flujos hacia el electrodo:

$$a_{y=0} - d_{y=0} = 1 - (1/\sqrt{\pi}) \int_0^{\tau} |(\partial a/\partial y)_0 - (\partial d/\partial y)_0| (\tau - \eta)^{-1/2} d\eta \quad (4.66)$$

y teniendo en cuenta (4.60):

$$a_{y=0} - d_{y=0} = 1 - (1/\sqrt{\pi}) \int_0^{\tau} \psi(\eta) (\tau - \eta)^{-1/2} d\eta \quad (4.67)$$

Como ya se ha notado, cuando la reacción de autoprotocación es muy rápida, la concentración de D junto al electrodo es muy baja por lo que $d_{y=0}$ puede despreciarse en la ec (4.67) respecto a $a_{y=0}$. En estas condiciones ψ debe satisfacer una ecuación similar a la precedente:

$$(\psi/2) \exp(-u) \exp(-\tau) = 1 - (1/\sqrt{\pi}) \int_0^{\tau} \psi(\eta) (\tau - \eta)^{-1/2} d\eta$$

o bien:

$$\psi \exp(-u - \ln 2) \exp(-\tau) = 1 - (1/\sqrt{\pi}) \int_0^{\tau} \psi(\eta) (\tau - \eta)^{-1/2} d\eta \quad (4.68)$$

que es todavía la ecuación de una curva voltamétrica irreversible con la corriente de pico dada por :

$$i_p = 0.496 \text{ FAC} * (D\alpha Fv/RT)^{1/2} \quad (4.69)$$

y es la mitad de la que se obtiene en ausencia de autoprotocación. El número aparente de electrones n_{ap} , definido como:

$$n_{ap} = \psi_p / 0.496 = i_p / |0.496 \text{ FAC} * (D\alpha Fv/RT)^{1/2}| \quad (4.70)$$

vale en este caso 1.

La amplitud de semipico resulta igual al del caso precedente $E_p/2 - E_p = 1.856RT/\alpha F$, mientras el potencial de pico aunque muestra la misma dependencia con la velocidad, resulta desplazado hacia potenciales más positivos en una cantidad igual a $(RT/\alpha F) \ln 2$:

$$\alpha F (E_p - E_1^0) / RT - \ln |k_{el}^0 / (D\alpha Fv/RT)^{1/2}| = -\xi_p = -0.778 + \ln 2 \quad (4.71)$$

esto corresponde, a 25°C, a un desplazamiento anódico del orden de $18/\alpha$ mV.

-- Con valores intermedios de λ_p , el sistema de ecuaciones 4.57 a 4.61 no se puede resolver mediante la transformación de Laplace a causa del término cinético cuadrático (ad). La solución debe efectuarse por métodos numéricos, p.ej. transformando las relaciones diferenciales en relaciones de

diferencias finitas (Apéndice 3). Para un valor dado de λ_p , las ecuaciones diferenciales suministran, para puntos discretos el comportamiento de la corriente adimensional ψ en función del potencial adimensional ξ ec. (4.56). Se obtiene así para cada valor de λ_p un comportamiento que define un máximo o pico de ψ . El valor ψ_p , ξ_p y de la amplitud de semipico adimensional $\xi_p - \xi_p/2$, en función de λ_p se obtiene en forma tabulada.

La variación de las tres magnitudes de pico adimensionales, indicadas, no es función lineal del parámetro cinético entre los dos valores límites discutidos anteriormente y tampoco después de la velocidad de barrido y de la concentración.

La variación del potencial efectivo con los parámetros experimentales se obtiene teniendo en cuenta la definición (4.56). Para un valor dado de la concentración, Figura 4.30, la variación con el $\log v$ no es lineal y depende del coeficiente de transferencia. La curva aparece como tramo sigmoideal que une las dos pendientes límites a altas y bajas velocidades, dadas por las ecs. (4.64) o (4.71).

La variación del potencial adimensional con el parámetro cinético (que contiene la concentración) indica que debe haber para valores intermedios de λ_p , una dependencia del potencial efectivo con la concentración de despolarizador. Esto se ilustra en la Figura 4.31. Dicha dependencia varía con v y con α pero no resulta muy acusada. A 25°C, p.ej., la máxima variación es sólo $6/\alpha$ mV al cambiar la concentración en un factor de 10; en las situaciones límites del parámetro el potencial no presenta dependencia con la concentración.

La función de corriente y por tanto también n_{ap} , manifiesta una variación más importante con el parámetro cinético siendo por ello la magnitud más conveniente para obtener informaciones sobre el mecanismo de autoprotonación. En la Figura 4.32 la curva continua representa de hecho el comportamiento de n_{ap} , variable de 1 a 2, en función de $\log (1/\lambda_p)$ obtenido de los cálculos.

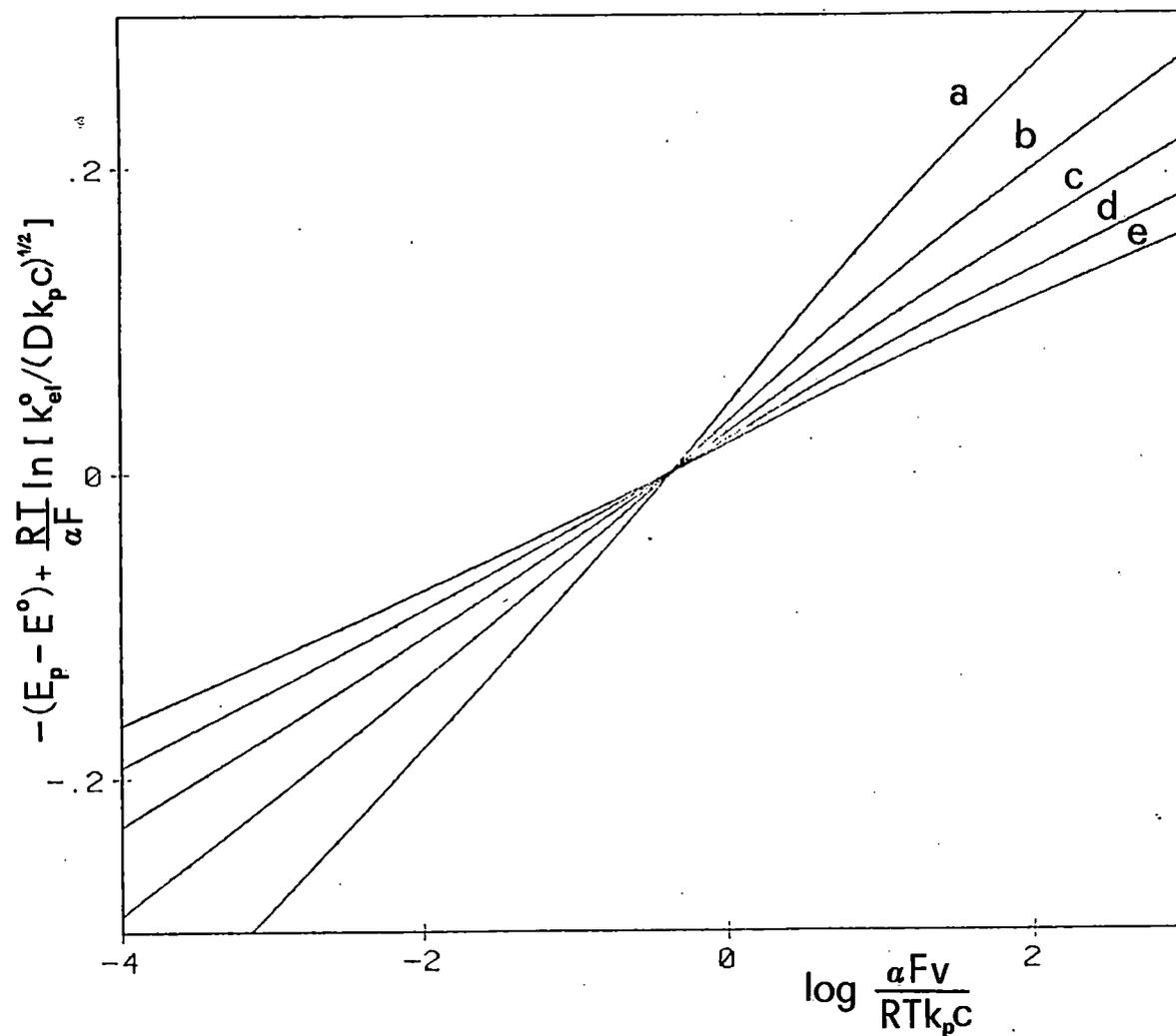


Figura 4.30

Comportamiento teórico del potencial de pico en un mecanismo $E_i C_i E_r C_i$ (etapa final: autoprotonación) en función del parámetro cinético a diversos valores del coeficiente de transferencia: $\alpha = 0.3$ (a); 0.4 (b); 0.5 (c); 0.6 (d) y 0.7 (e)

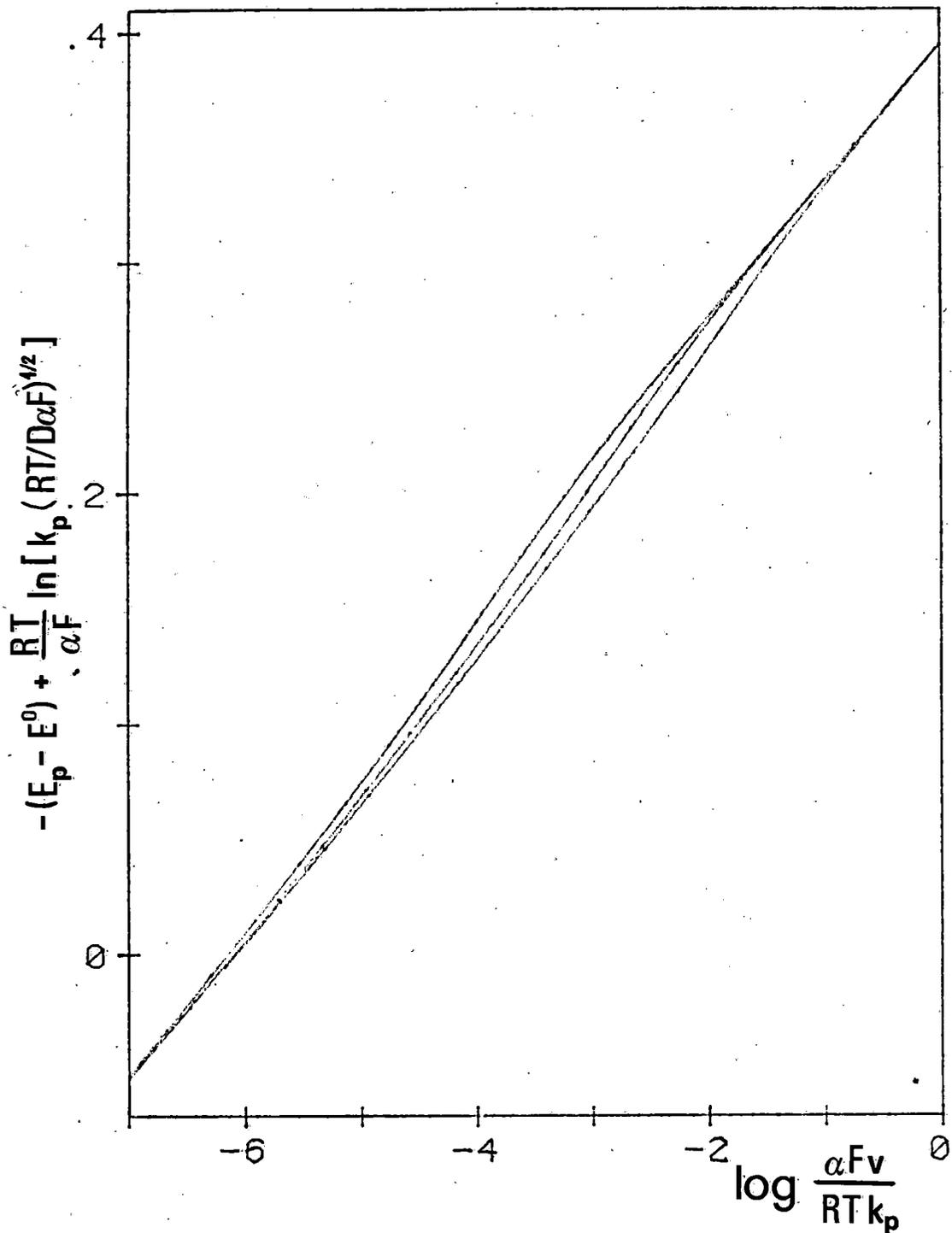


Figura 4.31

Comportamiento teórico del potencial de pico en un mecanismo $E_1C_1E_1R_1C_1$ (etapa final: autoprotonación) en función de la velocidad con $\alpha = 0.5$ y $\log \alpha F / RT k_p = -6$ a diversas concentraciones. Las curvas (de izquierda a derecha) corresponden a los valores de $\log C = -4.0$; -3.0 y -2.0

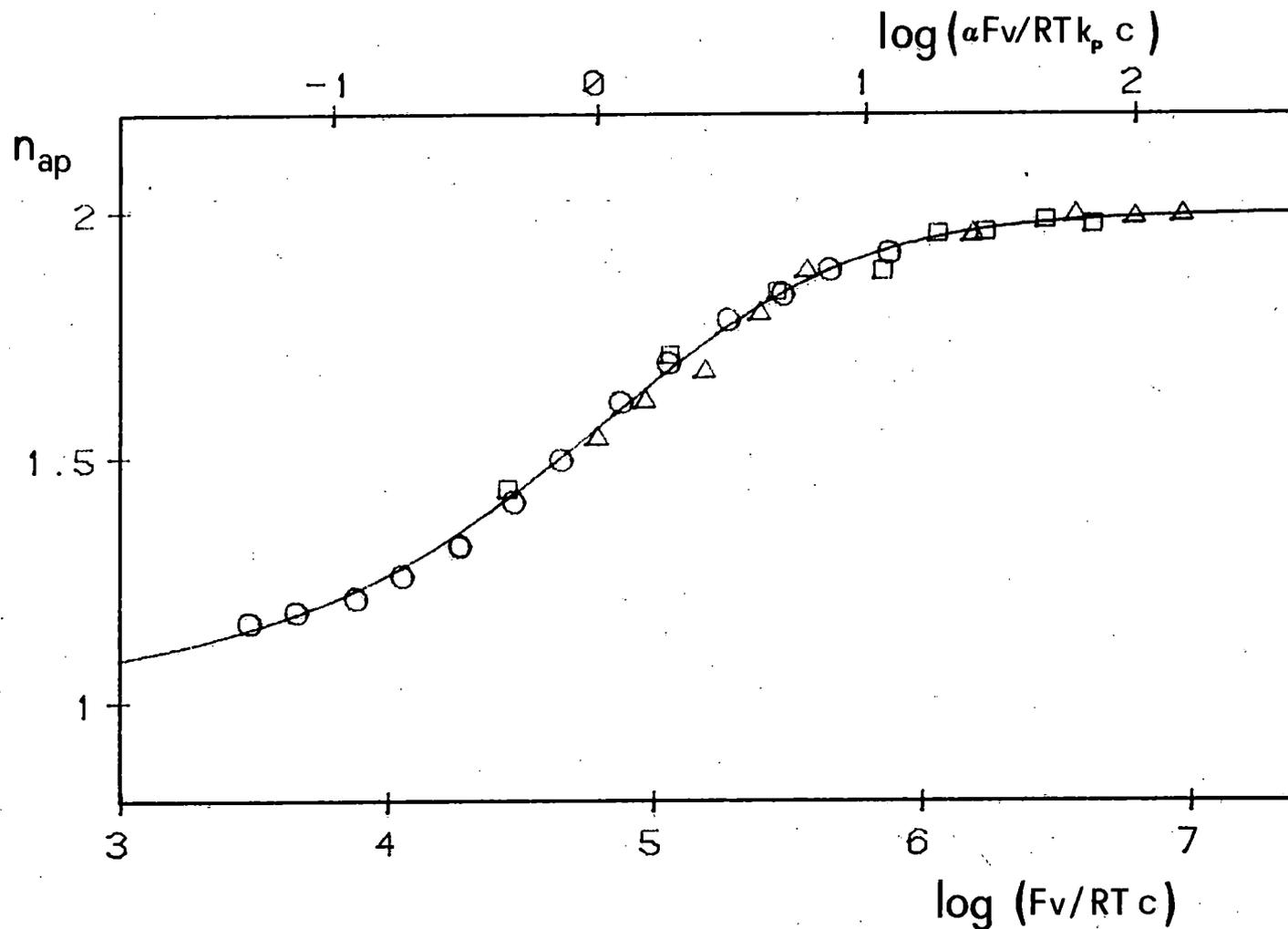


Figura 4.32

Variación de $n_{ap} = \frac{i_p}{0.496 FAC^*(FvD/RT)^{1/2}}$ con la velocidad de barrido v y la concentración del Ph_2CHSPH en DMF+TBAP 0.1M. $C^* = 0.63 \cdot 10^{-3} M$ (○); $1.36 \cdot 10^{-3} M$ (□) y $5.17 \cdot 10^{-3} M$ (△) (escala inferior). La curva continua (escala superior) es el comportamiento teórico de n_{ap} en un mecanismo ECE + autoprotonación que ajusta mejor los datos experimentales

b) Determinación de la constante de velocidad de auto-protonación del Ph₂CHSPH

Al comparar la variación experimental del número aparente de electrones intercambiados n_{ap} , determinados a partir de la altura del pico voltamétrico del Ph₂CHSPH, en función de los parámetros experimentales v y C y calculadas las correspondientes variaciones, según se ha expuesto anteriormente, en función del parámetro cinético $RTk_p C^*/Fav$ permite no sólo comprobar la validez del mecanismo sino obtener también la constante de velocidad de autorprotonación.

El número aparente de electrones definido por (4.70) se obtiene de los datos experimentales según:

$$n_{ap} = \psi'_p / (0.496D^{1/2} \alpha^{1/2} 10^3) \quad (4.72)$$

todos conocidos excepto el factor de proporcionalidad $\alpha^{1/2}$.

Al no disponer de este factor, el ajuste de los puntos experimentales a los calculados es mejor hacerlo programando en ordenador un procedimiento de mínimos cuadrados no lineales que suministra como parámetros de mejor ajuste $\alpha^{1/2}$ y $\log(k_p/\alpha)$ (y por tanto k_p). Ya que, como se ha indicado en el apartado anterior, los valores teóricos de n_{ap}^T frente a $\log(\alpha Fv/RTk_p C^*)$ que se obtienen al resolver las ecuaciones diferenciales, características del sistema, son conocidos para puntos discretos, ha sido necesario adaptar previamente tales puntos a una función que permita obtener a cada valor de $\log(\alpha Fv/RTk_p C^*)$, el correspondiente valor de n_{ap}^T (método de "splines").

El mejor ajuste se obtiene cuando $\alpha=0.5$ y $\log(k_p/\alpha)=4.49$ (ver Figura 4.32). La constante de autoprotónación, según estos datos, resulta ser: $k_p=3.1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

c) Determinación de la constante standard de transferencia electrónica del Ph₂CHSP

A causa de la reacción de autoprotónación, no es posible con este sulfuro utilizar los métodos aplicados con los otros dos, para determinar la constante standard de

trasferencia electrónica.

El análisis teórico del mecanismo muestra, de hecho, que solo cuando esta es muy rápida -o, naturalmente, muy lenta, de tal forma que prácticamente no tenga lugar- se tiene una relación lineal entre el potencial de pico y la velocidad, independiente de la concentración, análoga pero no igual a la (4.45) o la (4.46), según que la segunda TE tenga lugar en el electrodo o en la disolución.

Sobre este particular, comentamos que el parámetro de competición p entre mecanismo ECE y DISP vale en este sulfuro, en las condiciones de velocidad y concentración más altas, alcanzadas, (200 V/s y $5.2 \cdot 10^{-3} M$) $p = 2.0 \cdot 10^{-5}$, lo que indica que, también en este caso, está favorecida la TE al electrodo y por lo tanto el tratamiento teórico hecho para un mecanismo ECE es adecuado a nuestro sistema.

Como se ha observado, en condiciones intermedias, en las cuales la velocidad de autoprotónación no es demasiado rápida ni demasiado lenta, el potencial de pico no es, teóricamente, función lineal de $\log v$ y de C , depende en general de los siguientes parámetros (α , E^0 , k_{el}^0 , k_p) según:

$$E_p = -\frac{RT}{2\alpha F} \ln v + \frac{RT}{2\alpha F} G\left(\frac{RT k_p C^*}{\alpha F v}\right) + E^0 + \frac{RT}{\alpha F} \ln \left| k_{el}^0 \left(\frac{RT}{D\alpha F}\right)^{1/2} \right| \quad (4.73)$$

dónde $G(RT k_p C^*/\alpha F v)$ es una función cuyo argumento puede conocerse; también en este caso, para puntos discretos. Así, se ha ajustado a estos puntos una función que permite obtener valores de G para cualquier valor del argumento (también mediante el método de "splines"). La determinación de k_{el}^0 solo puede efectuarse por ajuste de los valores experimentales a los teóricos, previstos por la ec. 4.73 mediante tratamiento por mínimos cuadrados no lineales.

El procedimiento de ajuste puede llevarse a cabo sea introduciendo los valores de α y de k_p , obtenidos por procedimiento análogo a partir del valor de n_{ap} para obtener el valor del parámetro único $E^0 + (RT/\alpha F) \ln |k_{el}^0 (RT/D\alpha F)^{1/2}|$ del cual se puede sacar la constante standard de transferencia, o bien dejando como parámetros α y k_p .

Se ha recurrido al último método por ser el que lleva a un mejor ajuste de los datos. (Figura 4.7, curva continua). Los valores de α y k_p que se obtienen, inferiores a los encontrados a partir de n_{ap} , son respectivamente $\alpha=0.43$ y $k_p = 1.0 \cdot 10^4$. El valor del tercer parámetro $E^0 + (RT/\alpha F) \cdot \ln k_{el}^0 (RT/D\alpha F)^{1/2}$, una vez sustituido $\alpha=0.43$ y los valores de E^0 y D , que se obtuvieron previamente, permite calcular la constante standard de transferencia $k_{el}^{o,ap} = 1.24 \cdot 10^{-3}$ cm/s.

Otra estimación, menos rigurosa, del coeficiente α y de la constante de transferencia, puede conseguirse a partir de la variación de $\ln i_p$ vs. E_p a distintas velocidades. La pendiente de la línea bastante recta, que se obtiene, define $\alpha=0.44$ y de su ordenada en el origen -52.03 , admitiendo la aplicabilidad de (4.47) e introduciendo $C=5.17 \cdot 10^{-6}$ mol/cm³ y $A=2.45 \cdot 10^{-2}$ cm², se determina la constante de transferencia: $k_{el}^{o,ap} = 1.15 \cdot 10^{-3}$ cm/s. (Figura 4.33)

El método es menos riguroso ya que a causa de la reacción de autoprotonación, la ec. (4.47) no es totalmente correcta en este caso. Teóricamente la relación es efectivamente lineal:

$$\ln(i_p / 2FACk_{el}^0) = Q(v,C) - \alpha F(E - E^0) / RT \quad (4.74)$$

pero la ordenada en el origen Q es función de v y de C pudiendo variar, de forma no monótona, entre un mínimo y un máximo dados por $\ln 0.2175$ y $\ln 0.2325$, respectivamente. El valor de $Q = \ln 0.227$, según (4.47) es el límite al cual tiende a valores muy grandes o muy pequeños del parámetro de autoprotonación y por tanto de velocidad y de concentración.

Teniendo en cuenta este mínimo y máximo en el valor de Q , se encuentra que la constante de transferencia $k_{el}^{o,ap}$ puede variar entre $1.13 \cdot 10^{-3}$ y $1.20 \cdot 10^{-3}$ cms⁻¹.

Finalmente hacemos notar que no existe una relación sencilla entre la corriente y el potencial al pié de la onda voltamétrica.

4.8 - Síntesis de los resultados del estudio de los tres sulfuros

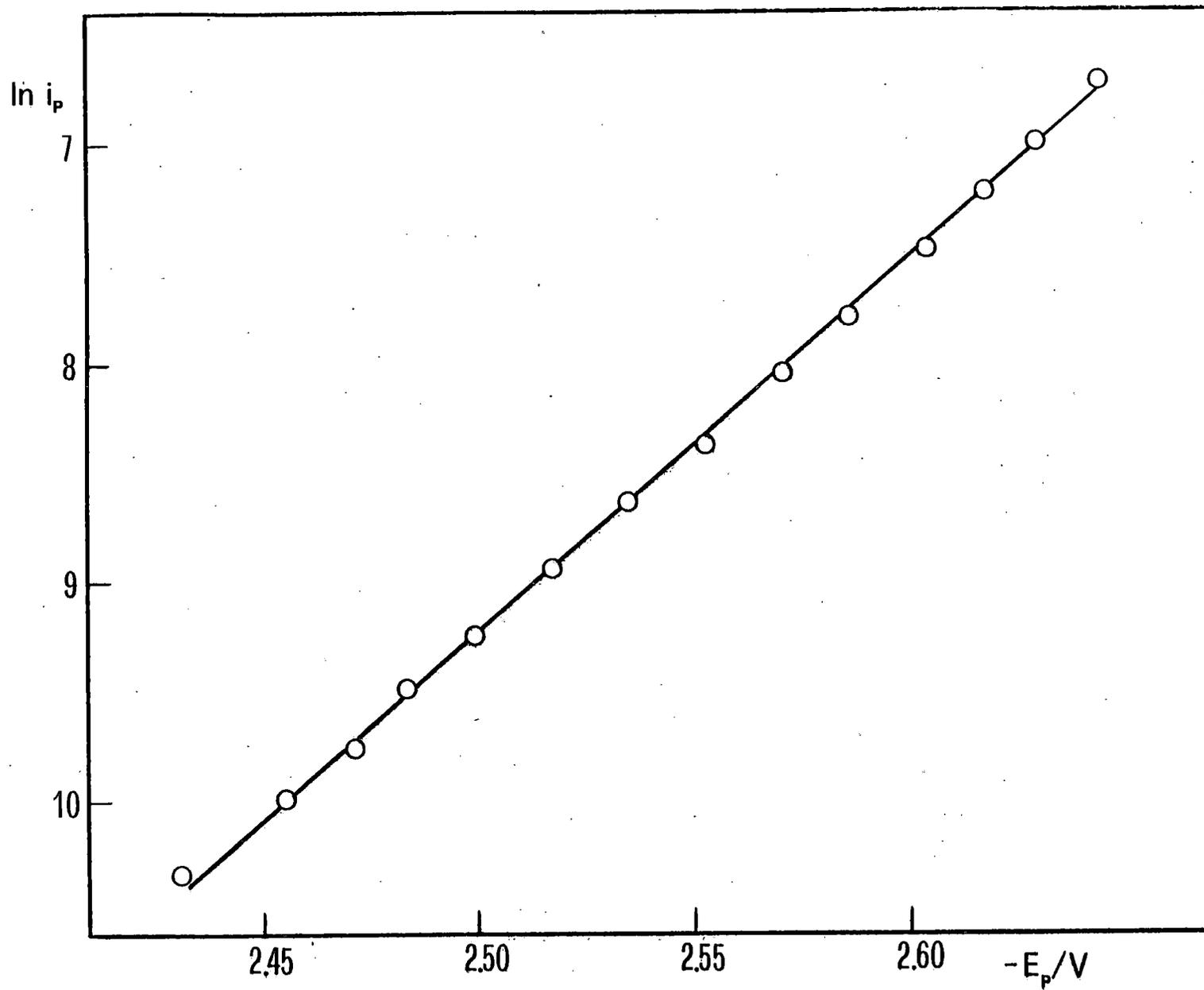


Figura 4.33

Variación de $\ln i_p$ vs. E_p del Ph_2CHSPH $5.17 \cdot 10^{-3} \text{M}$ en $\text{DMF} + \text{TBAP}$ 0.1M

a) Trifenilmetilfenilsulfuro Ph_3CSPh

Los resultados expuestos anteriormente comprueban que la reducción de este sulfuro en el electrodo de Hg transcurre como proceso bielectrónico según un mecanismo ECE, dando origen al anión tiofenato (estable en disolución) y al anión Ph_3C^- estable si la disolución es prácticamente anhidra, dada su basicidad relativamente baja ($\text{pK}_a=30.6$ en DMS del Ph_3CH [30]).

La etapa química intermedia consiste en la ruptura del enlace C-S del radical anión formado en la primera transferencia electrónica. La constante de velocidad de este proceso de ruptura k_2 es muy elevada (Tabla 4.8) y no permite en modo alguno observar la formación del radical anión primario. El proceso está limitado, en todas las condiciones experimentales, a la lentitud de la primera etapa de TE en el electrodo. De hecho, con las medidas voltamétricas de potencial de pico y corriente de pico, este último resultado podía ya ser previsto partiendo del valor tan alto de la constante k_2 de desaparición del radical anión.

Analizando el diagrama a zonas que se muestra en la Figura 4.34, (las líneas continuas se han calculado con $\alpha=0.42$) válido para mecanismos ECE [13], se observa que el punto representativo del sistema corresponde a un valor de la abscisa variable entre 6.8 (a $v=0.2$ V/s) y 3.8 (a $v=200$ V/s) y se encuentra siempre en la parte derecha de la gráfica, característica de un sistema bielectrónico. Para que la etapa lenta del proceso sea siempre la primera TE, es decir que el sistema se encuentre en la zona IR2 (irreversible bielectrónico) a todas las velocidades, es suficiente que la ordenada sea inferior a 0.98 (con abscisa 6.8), lo que corresponde a una constante de transferencia $k_{el}^0 < 5.7 \cdot 10^{-2} \text{ cms}^{-1}$.

En realidad, el valor medio de las distintas determinaciones de $k_{el}^{0,ap}$ resulta $3.0 \cdot 10^{-4} \text{ cms}^{-1}$ (Tabla 4.13) y la localización efectiva del sistema es la representada en el diagrama (fig. 4.34), con una ordenada variable entre -1.3 y 2.8.

La constante de transferencia es por consiguiente intrinsecamente pequeña y la transferencia aparece lenta aún en aquellas medidas distintas de las efectuadas en el pico voltamétrico.

Los resultados expuestos anteriormente acerca de la determinación de la constante de transferencia, dan también el valor experimental del coeficiente de transferencia $\alpha^{\text{ex}} = 0.42$ mientras que de la amplitud de semipico se obtiene un valor de 0.43. En teoría, también a partir de la función de corriente o de la función $\psi'_p = n(D\alpha)^{1/2} \cdot 0.496 \cdot 10^3$ es posible calcular α . El valor constante de ψ'_p a altas velocidades es 1.35 del cual resulta un valor $\alpha = 0.39$. Se ha aceptado, no obstante, el valor para α^{exp} de 0.42, dando más peso a las medidas basadas en el potencial. Tabla 4.13.

El comportamiento voltamétrico del Ph_3CSPH ha sido estudiado también sobre otros electrodos (Pt y C vítreo) con vistas a comprobar si existían interacciones específicas del sulfuro con el Hg. El proceso parece también en estos casos condicionado a la lentitud de la transferencia electrónica, como se hace patente en la variación lineal de E_p frente a $\log v$, con pendiente más bien alta (del orden de 88 mV) y un valor casi constante de la función de corriente, al menos para velocidades intermedias.

En la hipótesis, que el potencial standard del sulfuro no viene afectado por la naturaleza del electrodo, la relación (4.45) puede utilizarse para estimar el coeficiente de transferencia y la constante standard de TE. Sobre Pt $\alpha = 0.33$ y $k_{\text{el}}^{\text{o}} = 8.6 \cdot 10^{-4} \text{ cms}^{-1}$, mientras sobre CV $\alpha = 0.34$ y $k_{\text{el}}^{\text{o}} = 7.2 \cdot 10^{-4} \text{ cms}^{-1}$. Los valores son muy similares entre ambos electrodos y se diferencian un poco de los que se obtienen con el de Hg aunque siempre dentro del mismo orden de magnitud. Una comparación más cuantitativa requiere la corrección de las $k_{\text{el}}^{\text{o,ap}}$ por la contribución del potencial de la doble capa, pero sólo se conoce este potencial en la interfase Hg/DMF.

La corrección de α^{exp} por la variación del potencial de la doble capa con el potencial del electrodo de Hg, es

muy pequeña $\alpha^{ap}=0.43$, por tanto ligeramente superior al determinado experimentalmente |27 |

$$\alpha^{ap} = \alpha^{exp}/(1 + d\phi^d/dE) \quad (4.75)$$

Esto se debe a que la variación $(d\phi^d/dE)_{E=E^o}$ es muy pequeña a potenciales negativos en los que tiene lugar la reducción del sulfuro (Tabla 4.13).

La corrección por la doble capa de la constante standard, tomando el valor de α^{ap} , se calcula de acuerdo con: |27 |

$$\ln k_{el}^o = \ln k_{el}^{o,ap} - \alpha^{ap} F\phi^d/RT \quad (4.76)$$

(dónde ϕ^d es el potencial del OHP determinado a partir de las curvas de capacidad diferencial de la doble capa Hg/DMF -Figura 4.23- correspondiente a $E=E_s^o$) dando origen a un aumento de casi un orden de magnitud en la constante ya que resulta: $k_{el}^o = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$ (Tabla 4.13).

Este valor de k_{el}^o es intermedio respecto a los calculados aplicando la relación de Marcus y la de Hush basados en datos de transferencia electrónica homogénea, Tabla 4.8, aunque es sensiblemente más próximo al dato encontrado de acuerdo con la teoría de Marcus.

La reducción en fase homogénea con el concurso de agentes adecuados para la reacción de TE, da lugar a los mismos productos que se generan en la reducción electroódica. El proceso en casi todas las condiciones experimentales, tiene también como "rds" la transferencia de un electrón al sulfuro. La constante de velocidad de esta transferencia homogénea está ligada a la diferencia de potencial entre las dos parejas redox implicadas, según una relación sencilla que se obtiene para las reacciones bimoleculares en disolución y, en particular, para una TE.

Cualitativamente se puede observar que tanto la TE en disolución como heterogénea, están caracterizadas por una energía libre standard de activación relativamente alta, Tablas 4.8 y 4.13. Esto podría indicar p.ej. una carga muy localizada en el estado de transición y por tanto una energía de reorganización del disolvente muy superior a la ob-

tenida por la teoría de Marcus apoyada en el radio molecular o bien una contribución importante de la energía de distorsión de los enlaces en el paso al estado de transición, como se sugiere en la oxidación de los metal-alquilos | 36 |.

En determinadas condiciones la TE al sulfuro en disolución resulta limitada por la difusión de los productos del complejo de colisión, o de encuentro, lo que podría aportar una prueba de la existencia del radical anión como producto primario de la reducción | 32 |.

Pueden también establecerse condiciones tales, que la ruptura del radical anión, precedida de la transferencia electrónica como etapa de equilibrio, aparece como etapa lenta de la reducción homogénea y es, en estas condiciones, que ha sido posible determinar el valor de la constante de velocidad k_2 .

La segunda TE, en la reducción homogénea, puede tener lugar en el electrodo o bien en disolución con el mismo reductor responsable de la primera TE. Puede excluirse la intervención del radical anión del sulfuro como reductor, dada su baja concentración en disolución como consecuencia de su tiempo de vida media muy pequeño.

Es más probable que sea la hipótesis de la TE en disolución la más favorable: ya que la primera TE en disolución es relativamente lenta y transcurre relativamente lejos del electrodo, las etapas sucesivas podrán producirse fácilmente antes de que las especies implicadas tengan tiempo de difundirse hacia el electrodo para intercambiar allí el segundo electrón (mecanismo SET) | 54 |.

b) Monofenilmetilfenilsulfuro PhCH_2SPh

La reducción procede también para este sulfuro según un mecanismo ECE, con formación de anión tiofenato y del anión PhCH_2^- , que por su fuerte basicidad | 30 | es fácilmente protonado por especies ácidas presentes en disolución, dando definitivamente PhCH_3 . El anión no se ha observado en nuestras condiciones. El pK_a del tolueno en DMS es 45.

La ruptura del enlace C-S que sigue a la primera TE, es también algo más rápida que la del Ph_3CSPH , Tabla 4.8, lo que motiva que, al menos en voltametría, la etapa lenta resulta ser la primera TE, aún cuando su constante de transferencia fuera del orden de 10^{-1} , como puede comprobarse en el diagrama de zonas, Figura 4.34, (curva a trazos calculada con $\alpha = 0.56$). La localización efectiva del sistema a- variar v entre 0.2 y 200 V/s es la que se muestra en la figura. También en este caso el efecto del valor elevado de la constante de ruptura del radical anión hace que el proceso aparezca controlado por la velocidad de la primera TE, lo que refuerza la relativa lentitud de la propia transferencia. La constante standard media $k_{el}^{o,ap} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$, Tabla 4.13, no es en efecto excesivamente baja.

El coeficiente de transferencia medio se ha admitido ser $\alpha^{exp} = 0.56$, de acuerdo con los valores encontrados junto con los de las constantes de transferencia. No se ha tomado en consideración el valor encontrado mediante la amplitud de semipico ($\alpha = 0.5$) ni el obtenido a partir de la función de corriente ($\alpha = 0.46$). Tanto el coeficiente como la constante standard de transferencia, resultan de todos modos más altas que los correspondientes al Ph_3CSPH .

Estos resultados se confirman por el comportamiento sobre otros electrodos (Pt y C vitreo). El valor prácticamente constante de la función de corriente con la velocidad y la variación casi lineal de E_p vs. $\log v$ (pendiente $\sim 60 \text{ mV}$) indican que el proceso de reducción está siempre controlado por la TE irreversible. Los coeficientes y constantes de transferencia calculadas, admitiendo que el potencial standard E^o del sulfuro sea independiente de la naturaleza del electrodo, resultan más elevados que en el caso del Ph_3CSPH . En efecto, sobre Pt, $\alpha = 0.51$ y $k_{el}^{o,ap} = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$ y sobre C vitreo, $\alpha = 0.46$ y $k_{el}^{o,ap} = 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$. Como se vé las constantes standard aparentes no difieren mucho de la obtenidas con el electrodo de Hg, Tabla 4.13, mientras que los coeficientes de transferencia son algo más bajos. También en este caso la comparación indica, al menos cualitativamente, que no existen interacciones específicas del sulfuro con el Hg.

La comparación cuantitativa requeriría el conocimiento de la doble capa para conocer la influencia de ϕ^d de los distintos materiales electródicos.

En el electrodo de Hg la corrección de α^{exp} por el potencial de la capa difusa ϕ^d (ec. 4.75) resulta muy pequeña, Tabla 4.13. La corrección de la constante standard por análogo motivo, ec. (4.76) es más importante. El valor que se obtiene: $k_{\text{el}}^0 = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ cms}^{-1}$ resulta más aproximada a la que prevé la teoría de Marcus, (Tabla 4.13).

Por lo que respecta a la reducción llevada a cabo en fase homogénea, valen para este sulfuro las mismas consideraciones hechas anteriormente con el Ph_3CSPh . La única anotación específica se refiere al valor más bajo de la energía libre de activación standard del proceso de transferencia electrónica en disolución, es decir un valor más alto de la constante standard de transferencia isotópica respecto al valor encontrado con el Ph_3CSPh , de acuerdo con el resultado obtenido en la transferencia electrónica heterogénea (Tabla 4.13).

c) Difenilmetilfenilsulfuro Ph_2CHSPH

La reducción electroquímica de este sulfuro, siempre según un mecanismo ECE con ruptura del enlace C-S, se complica por la reacción, relativamente lenta de protonación del anión Ph_2CH^- por el propio Ph_2CHSPH .

Esta reacción, aunque está favorecida termodinámicamente, (generalizando los datos de pK_a en DMSO), presenta una constante de velocidad de transferencia protónica más bien baja ($2.0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en promedio a partir de datos de corriente y potencial) respecto a constantes análogas de TE. Un $\text{pK} = -5.6$, como es el valor en este caso, comportaría una constante de transferencia electrónica cercana a la de un valor difusivo; de todos modos si el dato no fuese correcto del todo la reacción debe ser favorable termodinámicamente para que pueda tener lugar.

Las características ácidas del despolarizador no per-

miten, sin embargo que ejerza su acción protonante sobre el radical anión primario a causa del tiempo de vida muy breve de éste último.

Dè nuevo la elevada velocidad de la reacción de ruptura del enlace C-S del radical anión y la relativa lentitud de su formación en el electrodo, hacen que sea esta la rds en todas las condiciones experimentales. En la Fig. 4.34 se muestra la localización del sistema al variar v entre 0.2 y 200 V/s.

El valor del coeficiente de transferencia determinado junto con el de la constante de transferencia (medidas de E_p vs. $\log v$ y de $\log i_p$ vs. E_p), resulta también en este caso distinto del obtenido a partir de la función de corriente aunque la diferencia es de signo opuesto a la observada con los otros sulfuros.

Se ha aceptado como valor más correcto el obtenido por ajuste de los datos de potencial de pico en función de $\log v$, $\alpha^{\text{exp}} = 0.43$ y al corregir por la influencia de la doble capa, (ec. 4.75) $\alpha^{\text{exp}} = 0.44$.

En cuanto a la constante standard de transferencia se ha tomado el valor de $k_{\text{el}}^{\text{o,ap}} = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$ que, una vez hecha la corrección por el potencial de la doble capa difusa, ec. (4.76), da finalmente $k_{\text{el}}^{\text{o}} = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ cms}^{-1}$. Este valor es intermedio de los obtenidos con los otros dos sulfuros. También esta k_{el}^{o} se acerca más a las previsiones hechas según la teoría de Marcus que a las de la teoría de Hush.

Los estudios con otros electrodos confirman asimismo el comportamiento con el de Hg.

La reducción mediante catalizadores procede con un mecanismo análogo siempre que a las dos TTEE heterogéneas se sustituyan las correspondientes TTEE homogéneas.

La reacción de autoprotonación es suficientemente rápida en las condiciones de velocidad de barrido (relativamente bajas) y de concentraciones de sulfuro (relativamente altas) empleadas en las medidas de catálisis, para no perturbar apreciablemente el comportamiento del sistema,

TABLA 4.13

	$\emptyset\text{CH}_2\text{S}\emptyset$	$\emptyset_2\text{CHS}\emptyset$	$\emptyset_3\text{CS}\emptyset$
E_s^o (V) ^a	-2.565	-2.341	-1.991
α^{SP}	0.56	0.43	0.42
$k_{\text{el}}^{\text{O,ap}}$ (cm s^{-1})	1.5×10^{-3}	1.2×10^{-3}	3.0×10^{-4}
$(d\phi^{\text{d}}/dE)_{E_s^o}$	0.019	0.019	0.021
$(\phi^{\text{d}})_{E_s^o}$ (V)	-0.1353	-0.1317	-0.1242
α^{ap} ^b	0.57	0.44	0.43
k_{el}^{O} (cm s^{-1}) ^c	3.0×10^{-2}	1.1×10^{-2}	2.4×10^{-3}
Z_e (cm s^{-1}) ^d	4.4×10^3	3.8×10^3	3.3×10^3
$\Delta G_{\text{O}}^{\ddagger \text{el}}$ (KJ mol^{-1}) ^e	29.5	31.6	35.2
k_{el}^{O} (cm s^{-1}) ^f	1.6×10^{-1}	3.2×10^{-2}	2.1×10^{-2}
k_{el}^{O} (cm s^{-1}) ^g	5.9×10^{-6}	2.7×10^{-7}	1.3×10^{-7}
k_p ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)		2×10^4	

- a) Potencial standard obtenido de las medidas de catalisis mediante la (4.16)
- b) Coeficiente de transferencia electronica heterogenea corregido segun la (4.79)
- c) constante de transferencia electronica heterogenea corregido segun la (4.76)
- d) Factor de colision heterogeneo calculado de la (4.34)
- e) Energia libre standard de activacion para la TE heterogenea del valor de k_{el}^{O} experimental segun la (4.33)
- f) Constante de TE heterogenea calculada de la (4.33) segun la teoria de Marcus (4.31)
- g) Constante de TE heterogenea calculada de la (4.3) segun la teoria de Hush (4.32)

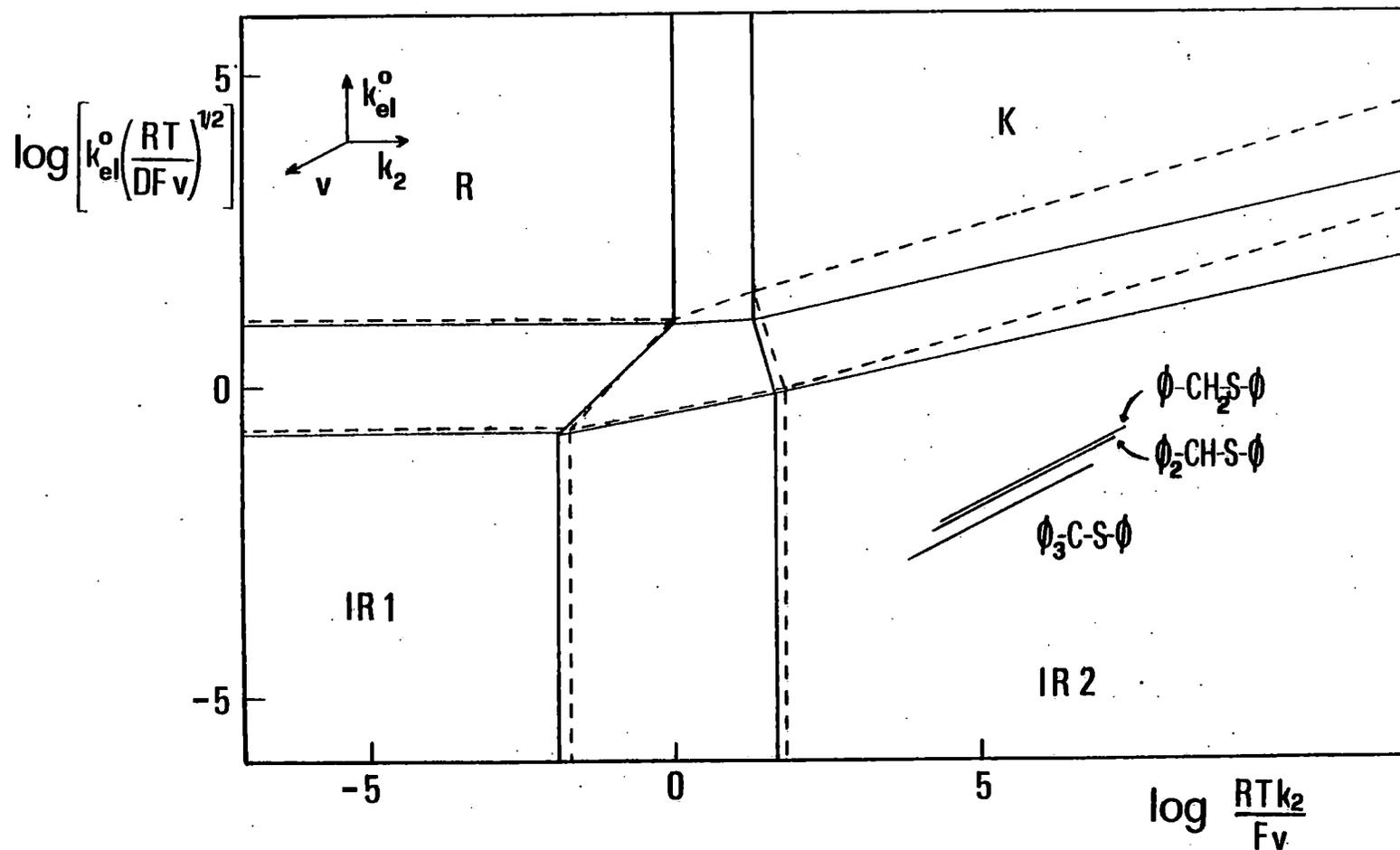


Figura 4.34

Diagrama a zonas que ilustra la posición de un sistema sujeto a un mecanismo de tipo ECE en función de los parámetros de TE (ordenada) y de la etapa química (abscisa). La zona R corresponde a una TE irreversible simple; la IR1 a una TE irreversible (monoelectrónica); la K a un mecanismo ECE reversible controlado por la reacción química (condiciones cinéticas); la IR2 a un mecanismo E.C.E controlado por la primera TE. Las zonas intermedias entre las marcadas son casos de i_i transición. La línea continua responde a $\alpha=0.42$ y la de trazos a $\alpha=0.56$. Las rectas a la derecha sitúan el comportamiento de los tres sulfuros en el intervalo de velocidad (V/s) $0,2 < v < 200$.

aparte del hecho de limitar practicamente a la mitad la concentración de sulfuro disponible y que aparezca la velocidad de la TE con un valor doble del real.

Analogamente a lo que sucede con la TE heterogénea, tambien en la homogénea, más bien lenta, el valor de la energía libre standard de activación se encuentra entre los valores de la de los otros dos sulfuros, Tabla 4.8.

5. - CONCLUSIONES

Se ha analizado el proceso de reducción de tres sulfuros orgánicos: PhCH_2SPh , Ph_2CHSPh y Ph_3CSPh en dimetilformamida, disolvente formalmente aprótico, en presencia de perclorato de tetrabutilamonio como electrolito soporte, con el fin de establecer el mecanismo y determinar los parámetros cinéticos y termodinámicos del proceso. El estudio efectuado permite extraer las siguientes conclusiones:

1.- La reducción electroquímica tiene lugar según el mismo esquema para los tres sulfuros, en un proceso bi-electrónico que conlleva la ruptura del enlace C-S y no aparece modificada por el material del electrodo utilizado, como queda demostrado por los productos de electrolisis a macroescala, tiofenol e hidrocarburo correspondiente.

2.- La reducción puede realizarse también por vía química si se utilizan como agentes reductores los radicales aniones de moléculas orgánicas como: hidrocarburos aromáticos, heterociclos, nitrilos aromáticos y algún compuesto carbonílico. Los productos que se obtienen son los mismos de la reducción heterogénea.

3.- El proceso por tanto, no implica reacciones con el material del electrodo, con formación de compuestos organo-metálicos ni sigue rutas diferentes en presencia de otras especies en disolución.

4.- La reducción en el electrodo tiene lugar según un mecanismo ECE(C): El radical anión del sulfuro formado en la primera transferencia electrónica se descompone rápidamente formando el anión tiofenato y un radical neutro arilalquílico. Este es reducible al potencial de su formación (su potencial standard es mucho más positivo que los potenciales de reducción de los sulfuros) y acepta un electrón directamente del electrodo, en cuyas proximidades se ha formado, dando origen al anión del correspondiente hidrocarburo.

5.- Los aniones de los hidrocarburos formados en el proceso de reducción son más o menos estables dependiendo de su basicidad: El anión Ph_3C^- , poco básico, es estable si la disolución es suficientemente anhidra; el anión Ph_2CH^- tiene un tiempo de vida relativamente breve y puede ser protonado también por el sulfuro de partida que posee un átomo de hidrógeno relativamente ácido; el anión del tolueno viene siempre protonado por impurezas ácidas, no eliminables, presentes en la disolución, pero no por el sulfuro de partida y no es observable en nuestras condiciones experimentales.

6.- También la reducción en fase homogénea tiene lugar con un mecanismo análogo: dos transferencias electrónicas, en este caso por parte del agente reductor, separadas por la etapa de ruptura del enlace C-S y seguida eventualmente de la protonación del anión arilalquílico por impurezas ácidas o por el sulfuro de partida. El reductor que se forma en el electrodo por reducción del correspondiente compuesto orgánico, regenera la sustancia de partida, originando así un ciclo catalítico.

7.- En la mayor parte de las condiciones experimentales, el proceso de reducción homogénea (catalítico), está controlado por la primera transferencia electrónica al sulfuro, que constituye la etapa determinante de la velocidad. La constante de velocidad de esta etapa ha sido determinada para cada catalizador.

8.- Las constantes individuales de velocidad de la transferencia electrónica sulfuro-catalizador, pueden relacionarse, de acuerdo con las teorías cinéticas de reacciones químicas bimoleculares en fase líquida y con las teorías más modernas de procesos de transferencia electrónica entre especies en disolución, con la diferencia del potencial standard del sulfuro en exámen y el de los catalizadores individuales empleados.

9.- De la correlación citada, se han podido determinar los potenciales standard de los tres sulfuros, no asequibles por otra vía. Los valores de los potenciales muestran que, desde un punto de vista termodinámico, la reacción de formación del correspondiente radical anión está favorecida en el orden: $\text{Ph}_3\text{CSPh} > \text{Ph}_2\text{CSPh} > \text{PhCH}_2\text{SPh}$.

10.- La misma correlación ha permitido determinar el valor de la energía libre standard de activación de la transferencia electrónica sulfuro-catalizador. Basados en teorías de la transferencia electrónica, como la de Marcus y en datos citados en la literatura, ha sido posible separar la energía de activación en las contribuciones debidas al catalizador y al sulfuro. Esta última contribución, correspondiente a la energía libre de activación del intercambio electrónico entre el sulfuro y el radical anión, resulta del orden de 50 kJmol^{-1} y varían en el orden: $\text{Ph}_3\text{CSPh} > \text{Ph}_2\text{CHSPh} > \text{PhCH}_2\text{SPh}$. La energía libre de activación para el mismo proceso, calculado a partir de la teoría de Marcus que considera la energía de reorganización del disolvente, teniendo en cuenta el radio molecular de las especies, resultan sensiblemente inferiores ($15\text{-}20 \text{ kJmol}^{-1}$) y en el orden inverso.

11.- En determinadas condiciones experimentales el proceso de reducción homogénea puede tener como etapa lenta la reacción de desaparición del radical anión de los sulfuros, mientras la transferencia electrónica aparece como un pre-equilibrio, termodinamicamente desfavorecido. Esta situación ha permitido determinar la constante de velocidad de ruptura del enlace C-S de los tres sulfuros lo que constituye una ulterior evidencia de que la transferencia electrónica al sulfuro y la ruptura del enlace C-S no deben constituir un proceso único concertado. Las constantes individuales son muy elevadas, del orden de 10^8 s^{-1} y muestran una cierta tendencia en el orden: $\text{Ph}_3\text{CSPh} < < \text{Ph}_2\text{CHSPh} < \text{PhCH}_2\text{SPh}$, paralela a la de las constantes standard de TE, como si el radical que se forma más rápidamente, pero menos favorecido desde el punto de vista

termodinámico, desapareciera más rápidamente.

12.- El proceso de reducción heterogéneo resulta notablemente influido por la presencia de agua en cantidad más o menos grande. La única condición para obtener resultados repetibles y analizables es la de deshidratar al máximo la disolución. El agua podría modificar las características de la doble capa electrodo/disolución y cambiar el comportamiento electroquímico. Sin embargo, este aspecto no ha sido todavía investigado.

13.- La reducción en el electrodo está controlada por la lentitud de la transferencia electrónica en los diferentes materiales electrodoicos ensayados. El coeficiente de transferencia α^{exp} , resulta un poco diferente de 0.5 sobre Hg y generalmente inferior al emplear otros electrodos. El valor de α diferente de 0.5 no puede explicarse por efectos de la doble capa ya que la corrección por el potencial de la doble capa es muy pequeña.

14.- El conocimiento del potencial standard ha permitido determinar las constantes standard de TE heterogénea, resultan relativamente bajas y en el orden: $Ph_3CSPH < Ph_2CHSPH < PhCH_2SPh$, es decir, en el mismo que las de TE homogénea. Su corrección por el efecto del potencial de la doble capa, en la hipótesis que el lugar de reacción sea en/o próximo al OHP, lleva a valores de las constantes superiores en un orden de magnitud. Al compararlas con las que se obtienen para las constantes de TE homogénea aplicando modelos teóricos se observa que los valores experimentales se acercan mucho a los obtenidos según la teoría de Marcus -que toma en cuenta el efecto de la carga imagen en el calculo de la energía de reorganización del disolvente- más bien que a aquellos basados en la teoría de Hush que afirman que tal efecto es despreciable.

Conviene no obstante señalar que la energía libre standard de activación de la TE heterogénea, así como de la TE homogénea, son mucho mayores de las que se

calculan con las teorías usuales sobre TE en disolución basadas en un mecanismo elemental de reorganización del disolvente.

Los valores altos, pueden implicar que la carga parcial en el estado de transición esté muy localizada en una parte de la molécula, p.ej. sobre el átomo de azufre - o sobre el grupo S-Ph- mas bien que sobre toda su extensión. Ya que esta parte es común a los tres sulfuros, no debería observarse diferencia sensible en el paso de una a otra. Otra posibilidad es que el estado de transición prevea también una notable variación de las distancias y de los ángulos de enlace, además de una simple variación en la solvatación, p.ej., en preparación a la ruptura definitiva del enlace C-S.

15.- Para uno de los sulfuros, el Ph_2CHSPH , se ha puesto de manifiesto la existencia de una reacción de protonación del anión difenilmétil por obra del propio despolarizador. La determinación de la constante de velocidad de tal reacción, del orden de $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, ha sido posible desarrollando el tratamiento teórico de un sistema de este tipo - mecanismo ECEC, en el cual la etapa lenta es la primera TE- y comparando los resultados calculados con los experimentales.

6.- BIBLIOGRAFIA

- (1)- R.Gerdil, J. Chem. Soc. B, 1071 (1966)
- (2)- G.Farnia, A.Ceccon y P.Cesselli, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2, 1016 (1972)
- (3)- G.Farnia, M.G.Severin, G.Capobianco y E.Vianello, 31st I.S.E. Meeting, Venice, Abstr. N.28E (1980)
- (4)- G.Farnia, M.G.Severin, G.Capobianco y E.Vianello, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2, 1 (1978)
- (5)- G.Capobianco, G.Farnia, M.G.Severin y E.Vianello, J. Electroanal. Chem., 165, 251 (1984)
- (6)- Yu.M.Kargin, T.A.Padkovyrina, G.A.Chmutova y T.G.Mannafov, Zh. Obshch. Khim., 46, 2459 (1976) (Engl. Transl., 46, 2357 (1976))
- (7)- Yu.M.Kargin, V.Z.Latypova, O.G.Yakovleva, N.M.Khusaenov y A.I.Arkipov, Zh. Obshch. Khim., 49, 2267 (1979) (Engl. Transl., 49, 1992 (1979))
- (8)- Yu.M.Kargin, V.Z.Latypova, O.G.Yakovleva, A.A.Vafina, A.N.Ustyugov y A.V.II'yasov, Zh. Obshch. Khim., 52, 655 (1982) (Engl. Transl., 52, 572 (1982))
- (9)- J.Pinson y J.M.Saveant, J. Am. Chem. Soc., 100, 1506 (1978)
- (10)- L.Griggio, J. Electroanal. Chem., 140, 155 (1982)
- (11)- G.Capobianco, G.Farnia, M.G.Severin y E.Vianello, J. Electroanal. Chem., 136, 197 (1982)
- (12)- R.Nicholson, J.Shain, Anal. Chem., 36, 706 (1964)
- (13)- L.Nodjo, J.M.Saveant, J. Electroanal. Chem., 48, 113 (1973)
- (14)- J.M.Saveant y E.Vianello, Electrochim. Acta, 12, 629 (1967)
- (15)- C.Amatore, G.Capobianco, G.Farnia, G.Sandona, J.M. Saveant, M.G.Severin y E.Vianello, J. Am. Chem. Soc., (1985) in press
- (16)- I.M.Kolthoff y A.I.Medalia, J. Am. Chem. Soc., 71, 3777 (1949)
- (17)- A.Blazek y J.Korita, Collect. Czech. Chem. Commun., 18 326 (1953)
- (18)- H.Lund y J.Simonet, J. Electroanal. Chem., 65, 205 (1975)

- (19)- J.M.Saveant y E.Vianello, *Electrochim. Acta*, 10, 905 (1965)
- (20)- C.E.Loader, C.J.Timmons, *J. Chem. Soc. (C)*, 1457 (1967)
- (21)- J.Bishop Tingle, B.F.Parlett Brenton, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, (1910)
- (22)- J.Kendall, J.E.Booge, *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 1712 (1916)
- (23)- C.Fiuzi, V.Bellavita, *Gazzetta*, 62, 699 (1932)
- (24)- B.E.Conway, H.Angerstein-Kozlowska, W.B.A.Sharp y E.E. Criddle, *Anal. Chem.*, 45, 1331 (1973)
- (25)- D.J.G.Ives y G.J.Janz, "Reference Electrode. Theory and Practice", Academic Press (1961)
- (26)- J.F.Coetzee ed., "Purification of solvents", Pergamon Press, pp. 32 (1982)
- (27)- W.R.Fawcett, y J.S.Jaworski, *J. Phys. Chem.*, 87, 2972 (1983)
- (28)- B.Persson, y B.Nygaard, *J. Electroanal. Chem.*, 56, 373 (1974)
- (29)- B.Jaun, J.Schwars y R.Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 5741 (1980)
- (30)- F.G.Bardwell, J.E.Bares, J.E.Bartness, G.E.Drucker, J. Gerhold, G.J.McCollum, M.Van Der Puy, N.R.Varnier y W.S.Matthews, *J. Org. Chem.*, 42, 326 (1977)
- (31)- W.N.Olmstead, Z.Margolin y F.G.Bordwell, *J. Org. Chem.*, 45, 3295 (1980)
- (32)- C.P.Audrieux, C.Blocman, J.M.Dumas-Bouchiat y J.M.Saveant, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 3431 (1979) y referencias que se citan
- (33)- J.Y.Becker, "The Chemistry of Functional Groups, Supp. D". S.Patai, Z.Rapport y cols., J.Wiley, pp.203 (1983) y referencias que se citan
- (34)- C.P.Audrieux, C.Blocman, J.M.Dumas-Bouchiat, F.M'Halla y J.M.Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, 113, 19 (1980)
- (35)- C.P.Audrieux, C.Blocman, J.M.Dumas-Bouchiat, F.M'Halla y J.M.Saveant, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 3806 (1980)
- (36)- L.Eberson, "Adv. Phys. Org. Chem.", vol. 18, V.Gold y D.Bethele, eds., Academic Press, pp. 73 (1982) y referencias que se citan
- (37)- C.Amatore, M.Gareil y J.M.Saveant, *J. Electroanal. Chem.* 147, 1 (1983) y referencias que se citan

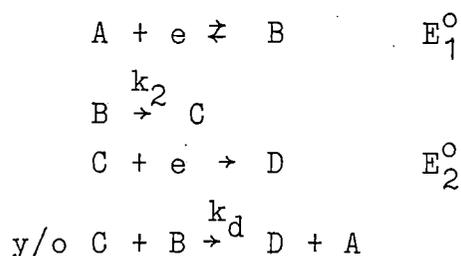
- (38)- F.Scandola, V.Balzani y G.B.Schuster, J. Am. Chem. Soc., 103, 2519 (1981)
- (39)- H.Kojima y A.J.Bard, J. Am. Chem. Soc., 97, 6317 (1975)
- (40)- K.Suga y S.Aoyagui, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 755 (1973)
- (41)- J.E.Pure y P.J.Sherrington, Trans. Faraday Soc., 57, 1795 (1961)
- (42)- "Handbook of Chemistry and Physics", 55th ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, (1974-75)
- (43)- S.Sariso, G.Reichenbach, S.Santini y A.Ceccon, J. Chem. Soc. Perkin II, 1588 (1974)
- (44)- M.A.Ratner y R.D.Levine, J. Am. Chem. Soc., 102, 4898 (1980)
- (45)- B.A.Kowert, L.Marcoux y A.J.Bard, J. Am. Chem. Soc., 94, 5538 (1972)
- (46)- K.Suga, S.Ishikawa y S.Aoyagui, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 808 (1973)
- (47)- R.A.Marcus, J. Chem. Phys., 24, 4966 (1956) y: 43, 679 (1965)
- (48)- N.S.Hush, J. Chem. Phys., 28, 962 (1958); Trans. Faraday Soc., 57, 557 (1961)
- (49)- A.J.Bard y L.R.Faulkner, "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications", J. Wiley, ch.5 (1980)
- (50)- P.Delahay, "Double Layer and Electrode Kinetics", Wiley-Interscience, NY, (1965)
- (51)- W.R.Fawcett, B.M.Ikeda y J.B.Sellan, Can. J. Chem., 57, 2268 (1979)
- (52)- C.Amatore y J.M.Saveant, J. Electroanal. Chem., 85, 27 (1977)
- (53)- F.M.Triebe, K.J.Bahani y M.D.Hawley, J. Am. Chem. Soc., 101, 4637 (1979)
- (54)- C.P.Audrieux, J.M.Dumas-Bouchiat y J.M.Saveant, J. Electroanal. Chem., 87, 55 (1978)
- (55)- S.W.Feldberg y A.J.Bard ed., "Electroanalytical Chemistry", vol. 3, Marcel Dekker, New York (1963)
- (56)- W.F.Ames, "Numerical Methods for Partial Differential Equations", Academic Press, New York (1977)
- (57)- D.Britz, "Digital Simulation in Electrochemistry", Springer-Verlag, Berlin (1981)
- (58)- M.L.Olmstead, R.G.Hamilton y R.S.Nicholson, Anal. Chem., 41, 260 (1969)
- (59)- G.L.Booman y D.T.Pence, Anal. Chem., 37, 1366 (1965)
- (60)- C.Amatore y J.M.Saveant, J. Electroanal. Chem., 102, 21 (1979)

(61)- M.K.Hanafey, R.L.Scorr, T.H.Ridgway y C.N.Reilley,
Anal. Chem., 50, 116 (1978)

7.- APENDICES

7.1 - Análisis matemático del mecanismo de catálisis redox homogénea de un proceso bielectrónico

La reducción electroquímica de muchos substratos orgánicos tiene lugar mediante un proceso bielectrónico del tipo:



dónde la especie C resulta reducible mucho más fácilmente que la especie A ($E_2^{\circ} \gg E_1^{\circ}$) y por tanto la segunda TE puede ocurrir, además de en el electrodo también en la disolución, con una velocidad igual probablemente a la de difusión de las dos especies una hacia la otra.

Un ejemplo de este tipo de mecanismo se tiene en la reducción de halogenuros arílicos [32,33], si bien a menudo otras reacciones pueden complicar el proceso global. En este caso la reacción $B \rightarrow C$ (la pérdida de un ion halogenuro del radical anión primario, con formación de un radical neutro) es muy veloz y más allá de las posibilidades de medida con técnicas electroquímicas.

El proceso aparece por tanto siempre bielectrónico p.ej. en voltametría, y puede ser controlado cinéticamente bien por la reacción química $B \rightarrow C$ o por la velocidad de la TE, o por ambas.

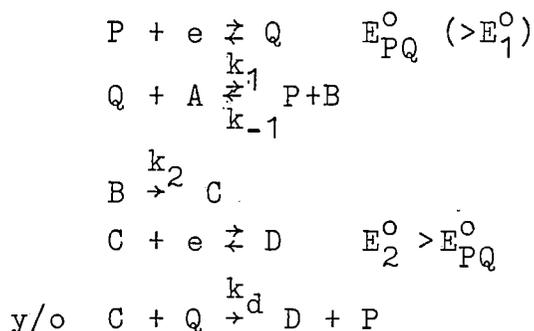
La reducción puede desarrollarse también por vía homogénea, utilizando reactivos adecuados de TE. Saveant y col. han desarrollado un método muy simple y práctico para seguir la reducción homogénea mediante catálisis redox homogénea y han analizado, teóricamente, el comportamiento voltamétrico de un sistema de tal tipo [34].

El método de la catálisis redox homogénea, consiste en producir en el electrodo, por reducción de un catalizador ade-

cuado, una especie -generalmente radicales aniones estables de moléculas orgánicas- capaz de actuar como reductor de A en disolución, mediante una reacción redox. Se tiene así efectivamente un proceso catalítico toda vez que el catalizador se regenera en la reacción redox. Esto conlleva que la corriente de reducción del catalizador -cuya reducción ocurre a través de una TE monoeléctrica reversible- aumente al iniciarse el proceso catalítico en una cantidad que depende de la velocidad de la propia reducción catalítica.

El grado de catálisis puede por tanto determinarse por la relación entre la corriente de reducción (p.e. la i_p voltamétrica) del catalizador en presencia y en ausencia de catálisis: $R = i_p / i_p^d$, donde i_p^d es la corriente de pico de una TE nernstiana, $i_p^d = 0.4463 F A C^* (F v D / RT)^{1/2}$.

En el mecanismo antes indicado, el correspondiente proceso de reducción catalizado (P/Q es el par redox catalizador) se expresa por el siguiente esquema de reacciones:



la penúltima reacción se supone tiene lugar a potenciales más positivos que la reducción de P, corresponde a un mecanismo del tipo ECE (en realidad ECCE).

En estas condiciones, la transferencia electrónica homogénea (última reacción), corresponde a un mecanismo de tipo SET -solution electron transfer-, puede competir fácilmente con la TE en el electrodo [54].

Analizaremos aquí los dos tipos de mecanismo para obtener las ecuaciones que permiten describir matemáticamente el proceso de catálisis redox homogénea.

a) Mecanismo ECE

El sistema está descrito por la siguiente serie de ecuaciones diferenciales, en las que se supone, por simplificar, que el coeficiente de difusión de todas las especies es el mismo y que la difusión es lineal y semiinfinita:

$$\partial C_P / \partial t = D \partial^2 C_P / \partial x^2 + k_1 C_A C_Q - k_{-1} C_P C_B \quad (7.1)$$

$$\partial C_Q / \partial t = D \partial^2 C_Q / \partial x^2 - k_1 C_A C_Q + k_{-1} C_P C_B \quad (7.2)$$

$$\partial C_A / \partial t = D \partial^2 C_A / \partial x^2 - k_1 C_A C_Q + k_{-1} C_P C_B \quad (7.3)$$

$$\partial C_B / \partial t = D \partial^2 C_B / \partial x^2 + k_1 C_A C_Q - k_{-1} C_P C_B - k_2 C_B \quad (7.4)$$

$$\partial C_C / \partial t = D \partial^2 C_C / \partial x^2 + k_2 C_B \quad (7.5)$$

En la hipótesis de que la TE en el par P/Q sea nernstiana, el problema se limita a analizar el comportamiento del sistema a los potenciales de reducción del sistema P/Q ($E \gg E_1^0$) a los cuales no ocurre la reducción directa de A en el electrodo, y que en estos mismos potenciales la reducción de C es extremadamente fácil ($E \ll E_2^0$), de modo que su concentración junto al electrodo sea prácticamente nula, las condiciones de contorno pueden ser formuladas según (inicialmente sólo están presentes en disolución P y A) :

$t=0, \quad x>0 \quad \text{y} \quad t>0, \quad x \rightarrow \infty :$

$$C_P = C_P^* \quad (7.6)$$

$$C_A = C_A^* \quad (7.7)$$

$$C_Q = C_B = C_C = 0 \quad (7.8)$$

$t>0, \quad x=0$

$$D \partial C_P / \partial x = -D \partial C_Q / \partial x = i_1 / FA \quad (7.9)$$

$$C_P = C_Q \exp \left[\frac{F(E - E_{PQ}^0)}{RT} \right] \quad (7.10)$$

$$D \partial C_C / \partial x = i_2 / FA \quad (7.11)$$

$$C_C = 0 \quad (7.12)$$

$$D \partial C_A / \partial x = -D \partial C_B / \partial x = 0 \quad (7.13)$$

La corriente total medida y el potencial aplicado en voltametría están dados respectivamente por:

$$i / FA = (i_1 + i_2) / FA \quad (7.14)$$

$$E = E_i - vt \quad t < t_1 \quad E = E_i - 2vt_1 + 2vt \quad t > t_1 \quad (7.15)$$

La secuencia de ecuaciones puede simplificarse notablemente de acuerdo con algunas consideraciones:

i) La suma de las ecuaciones (7.1) y (7.2) lleva a:

$$\partial(C_P + C_Q)/\partial t = D\partial^2(C_P + C_Q)/\partial x^2 \quad (7.16)$$

que puede ser sustituida en la (7.1) y resuelta aplicando la transformación de Laplace con las condiciones de contorno (7.6), (7.8) y (7.9)

$$C_P + C_Q = C_P^* \quad (7.17)$$

Entonces, para cada x y t la suma de las concentraciones de P y Q es siempre igual a su concentración inicial C_P^* . Esto es cierto normalmente si el proceso de reducción es una TE simple y por lo general también cierto en un proceso catalítico.

La relación (7.17) permite expresar p.ej. la concentración de P, C_P , en términos de C_Q , y en particular permite simplificar la expresión de las condiciones de contorno (7.10). Sustituyendo en (7.10) $C_P = C_P^* - C_Q$ se obtiene:

$$(C_Q)_{x=0} = \frac{C_P^*}{1 + \exp\{F(E - E_{PQ}^0)/RT\}} \quad (7.18)$$

Se observa que esta expresión es también válida normalmente con una TE reversible simple. Es decir, C_Q junto al electrodo es independiente del proceso de catálisis.

ii) En el supuesto que la reacción $B \rightarrow C$ sea siempre extremadamente rápida -de hecho, este es el límite del tratamiento que sigue y su validez está sometida a esta condición- y teniendo en cuenta que B no está presente inicialmente en la disolución ni se forma en el electrodo, se puede admitir que esté presente en un estado estacionario debido a la reacción química de formación y de desaparición (y no está sujeta prácticamente a difusión), es decir que se cumpla con B

$$\partial C_B / \partial t - D\partial^2 C_B / \partial x^2 = 0 \quad \text{lo que implica por (7.4)}$$

$$k_1 C_A C_Q = k_{-1} C_P C_B - k_2 C_B$$

la relación permite obtener una expresión de C_B que se sustituye en las otras ecuaciones:

$$C_B = k_1 C_A C_Q / (k_{-1} C_P + k_2) \quad (7.19)$$

Las ecuaciones (7.2), (7.3) y (7.5), teniendo en cuenta la (7.17) se simplifican por tanto en:

$$\partial C_Q / \partial t = D \partial^2 C_Q / \partial x^2 - k_1 C_A C_Q / |k_{-1} (C_P^* - C_Q) / k_2 + 1| \quad (7.20)$$

$$\partial C_A / \partial t = D \partial^2 C_A / \partial x^2 - k_1 C_A C_Q / |k_{-1} (C_P^* - C_Q) / k_2 + 1| \quad (7.21)$$

$$\partial C_C / \partial t = D \partial^2 C_C / \partial x^2 + k_1 C_A C_Q / |k_{-1} (C_P^* - C_Q) / k_2 + 1| \quad (7.22)$$

Una última simplificación se tiene sumando (7.20) y (7.22):

$$\partial (C_Q + C_C) / \partial t = D \partial^2 (C_Q + C_C) / \partial x^2$$

También esta expresión, como la (7.16) puede resolverse mediante las transformadas de Laplace teniendo en cuenta (7.8). Resulta en términos de transformadas para $x=0$:

$$\overline{(C_Q + C_C)}_{x=0} = -\sqrt{D/s} \cdot \overline{(d(C_Q + C_C)/dx)}_{x=0} = \overline{(C_Q)}_{x=0} \quad (7.23)$$

dónde para la última relación se ha hecho uso de la (7.12).

Expresando las transformadas de los flujos en términos de transformadas de la corriente:

$$\overline{(C_Q)}_{x=0} = (Ds)^{-1/2} (\bar{i}_2 - \bar{i}_1) / FA \quad (7.24)$$

Observamos que para una reacción de TE en ausencia de catálisis, $P + e \rightleftharpoons Q$, cuya descripción puede ser, como se ha indicado anteriormente

$$\begin{aligned} C_P + C_Q &= C_P^* & t=0, x>0 & & C_Q &= 0 \\ \partial C_Q / \partial t &= D \partial^2 C_Q / \partial x^2 & \text{y } t>0, x \rightarrow \infty & & & \\ & & t>0, x=0 & & -D \partial C_Q / \partial x &= i_Q^d / FA \\ & & & & C_Q &= C_P^* / \{ 1 + \exp |F(E - E_{PQ}^0) / RT| \} \end{aligned}$$

La solución de las ecuaciones diferenciales de C_Q en términos de las transformadas de Laplace de la concentración junto al electrodo, lleva a:

$$\overline{(C_Q)}_{x=0}^d = -(D/s)^{1/2} \overline{(dC_Q/dx)}_{x=0} = (sD)^{-1/2} (\bar{i}^d / FA) \quad (7.25)$$

dónde se ha hecho uso de la relación entre el flujo de Q y la corriente en condiciones reversibles. Volviendo al campo origen, se tiene de (7.24) y (7.18):

$$\overline{(C_Q)}_{x=0} = \frac{1}{(\pi D)^{1/2} FA} \int_0^t \frac{(i_1 - i_2)(\eta)}{(t - \eta)^{1/2}} d\eta = \frac{C_P^*}{1 + \exp |F(E - E_{PQ}^0) / RT|} \quad (7.27)$$

y de la (7.26), teniendo en cuenta las condiciones de contorno:

$$(C_Q)_{x=0}^d = \frac{1}{(\pi D)^{1/2} F_A} \int_0^t \frac{i^d(\eta)}{(t-\eta)^{1/2}} d\eta = \frac{C_P^*}{1 + \exp|F(E - E_{PQ}^0)/RT|} \quad (7.27)$$

Las dos expresiones (7.26) y (7.27) son por tanto iguales y serán iguales también las funciones bajo el signo de integral, es decir:

$$i_1 - i_2 = i^d \quad (7.28)$$

Esto indica que en el cálculo de la relación $R = i_p / i_p^d = (i_1 + i_2)_p / i_p^d$, es suficiente determinar el valor de la componente i_1 de la corriente total, en cuanto R viene dado en términos de i_1 por:

$$R = 2(i_{1,p} / i_p^d) + 1 \quad (7.29)$$

Para la determinación de R es por tanto suficiente en este caso resolver el sistema compuesto por las ecuaciones (7.20) (7.21) y de las condiciones de contorno e iniciales (7.7), (7.8), (7.9), (7.13) y (7.18) junto a la expresión (7.15) del potencial en función del tiempo.

La solución se simplifica si las ecuaciones se pasan a forma adimensional con las sustituciones:

$$\begin{aligned} \tau &= Fvt/RT \quad ; \quad y = x(Fv/RTD)^{1/2} \quad ; \quad q = C_Q/C_P^* \quad ; \quad a = C_A/C_P^* \quad ; \\ \gamma^T &= C_A^*/C_P^* \quad ; \quad \lambda_1 = k_1 RTC_P^*/Fv \quad ; \quad \lambda_{-1}/\lambda_2 = k_{-1} C_P^*/k_2 \\ u &= F(E_i - E_{PQ}^0)/RT \quad ; \quad \psi_1 = i_1 / |FAC_P^*(DfV/RT)^{1/2}| \end{aligned}$$

las ecuaciones diferenciales y las condiciones de contorno se transforman, según lo indicado en la Tabla 7.1 (caso general).

La solución del sistema de ecuaciones se efectúa transformando los términos diferenciales en diferencias finitas -dada la imposibilidad de utilizar técnicas del tipo de la transformación de Laplace a causa del término cinético no lineal- depende tres parámetros λ_1 , λ_{-1}/λ_2 y γ^T , además de u , esto es, del potencial inicial que puede elegirse siempre suficientemente positivo para que la solución sea independiente de su valor exacto.

En estas ecuaciones se puede observar que existen tambien dos situaciones límites, más simples, dependiendo del valor del parámetro $k_{-1}C_P^*/k_2 = \lambda_{-1}/\lambda_2$.

Cuando este parámetro es muy pequeño el término $\lambda_{-1}(1-q)/\lambda_2$ se puede despreciar respecto a 1 en el denominador del término cinético. Las ecuaciones se reducen al caso b) Tabla 7.1, que corresponde ($k_2 \gg k_{-1}C_P^*$) a una situación en la cual el proceso catalítico está controlado por la velocidad de la TE de $Q+A \rightarrow B+P$. La solución dependerá ahora solo de dos parámetros: λ_1 y γ^T .

En la otra situación límite, cuando λ_{-1}/λ_2 es muy grande, las ecuaciones se reducen al caso c) Tabla 7.1, y dependen tambien solo de dos parámetros: $\lambda_1\lambda_2/\lambda_{-1}$ y γ^T . Esto corresponde al caso en que la etapa lenta del proceso de catálisis es la reacción $B \rightarrow C$ ($k_2 \ll k_{-1}C_P^*$), y la TE actúa como un preequilibrio rápido termodinámicamente desfavorecido.

El caso general corresponde a una situación intermedia entre ambos límites, y el parámetro $k_{-1}C_P^*/k_2$ actúa de parámetro de competición entre los dos mecanismos. Observamos que el aumento de la concentración de catalizador tiende a desplazar el sistema de la situación b) a aquella general a) y eventualmente hacia la límite c).

b) Mecanismo SET

La secuencia de ecuaciones diferenciales que describe el sistema es, en este caso, con las mismas suposiciones del mecanismo precedente:

$$\partial C_P / \partial t = D \partial^2 C_P / \partial x^2 + k_1 C_A C_Q - k_{-1} C_P C_B + k_d C_C C_Q \quad (7.30)$$

$$\partial C_Q / \partial t = D \partial^2 C_Q / \partial x^2 - k_1 C_A C_Q + k_{-1} C_P C_B - k_d C_C C_Q \quad (7.31)$$

$$\partial C_A / \partial t = D \partial^2 C_A / \partial x^2 - k_1 C_A C_Q + k_{-1} C_P C_B \quad (7.32)$$

$$\partial C_B / \partial t = D \partial^2 C_B / \partial x^2 + k_1 C_A C_Q - k_{-1} C_P C_B - k_2 C_B \quad (7.33)$$

$$\partial C_C / \partial t = D \partial^2 C_C / \partial x^2 + k_2 C_B - k_d C_C C_Q \quad (7.34)$$

Con las hipótesis ya anticipadas y suponiendo además que la reducción de C en el electrodo no tenga lugar -y por tanto su flujo al electrodo sea nulo- valen las mismas con-

diciones iniciales y de contorno, ecs. (7.6) a (7.8), del mecanismo anterior y la condición de contorno ($x=0$):

$t > 0$, $x = 0$:

$$D \partial C_P / \partial x = -D \partial C_Q / \partial x = i / FA \quad (7.35)$$

$$C_P = C_Q \exp \left\{ F(E - E_{PQ}^0) / RT \right\} \quad (7.36)$$

$$D \partial C_A / \partial x = D \partial C_B / \partial x = D \partial C_C / \partial x = 0 \quad (7.37)$$

La corriente total en este caso se debe solo a la reducción de P, ec (7.35) y para el potencial vale la relación precedente (7.15).

También en este caso la suma de (7.30) y (7.31) lleva a la simplificación (7.16), la cual siguiendo el mismo razonamiento hecho con el mecanismo ECE, dá lugar a las expresiones (7.17) y (7.18).

Además de suponer que la reacción $B \rightarrow C$ es muy rápida y que puede hacerse la hipótesis respecto a B de mantener un estado estacionario en disolución, debido a la igualdad de las velocidades de formación y de desaparición por reacción química y a ausencia de difusión:

$$\partial C_B / \partial t - D \partial^2 C_B / \partial x^2 = 0$$

Análoga suposición puede hacerse en este caso para C. También C en este caso no se encuentra inicialmente en la disolución, ni, por hipótesis, se forma en el electrodo. Su velocidad de desaparición por la TE $C + Q \rightarrow D + P$ debe ser muy grande si $E_2^0 \gg E_{PQ}^0$. Es pues razonable que también para ella no se tenga difusión hacia o desde el electrodo y que esté presente en un estado estacionario, en el espacio y en el tiempo:

$$\partial C_C / \partial t - D \partial^2 C_C / \partial x^2 = 0$$

Estas dos suposiciones permiten obtener las expresiones tanto de C_B como de C_C . C_B viene dada siempre por (7.19) y C_C será:

$$C_C = k_2 C_B / k_d C_Q = k_1 k_2 C_A / \left\{ k_d (k_{-1} C_P + k_2) \right\} \quad (7.38)$$

Sustituyendo las ecuaciones (7.19) y (7.38) en la (7.31) y (7.32), teniendo en cuenta además (7.17), se tiene:

$$\partial C_Q / \partial t = D \partial^2 C_Q / \partial x^2 - 2k_1 C_A C_Q / |k_{-1} (C_P^* - C_Q) / k_2 + 1| \quad (7.39)$$

$$\partial C_A / \partial t = D \partial^2 C_A / \partial x^2 - k_1 C_A C_Q / |k_{-1} (C_P^* - C_Q) / k_2 + 1| \quad (7.40)$$

La solución de las ecuaciones (7.39) y (7.40) con las condiciones iniciales y de contorno (7.7), (7.8), (7.35), (7.18) y (7.37), permiten obtener el valor de la corriente y por tanto i_p y $R = i_p / i_p^d$, donde i_p^d viene dada por la ecuación $i_p^d = 0.4463 \text{ FAC}_P^* (FvD/RT)^{1/2}$, válida para una transferencia monoelectrónica reversible.

Realizando la misma transformación en términos adimensionales con $\psi = i_p / |\text{FAC}_P^* (FvD/RT)^{1/2}|$, se obtiene el sistema de ecuaciones y condiciones válidas en el caso general para un mecanismo SET que se muestran en la Tabla 7.1

Se puede notar que las ecuaciones son similares a las precedentes, excepto los coeficientes en el término cinético. Valen para ellas las mismas consideraciones hechas con el mecanismo ECE en sus simplificaciones para valores extremos del parámetro de competición, que es siempre $k_{-1} C_P^* / k_2$ casos b) y c).

Las ecuaciones diferenciales de los casos b) y c) han sido resueltas. La solución a valores dados de γ^T y del otro parámetro (λ_1 ó $\lambda_1 \lambda_2 / \lambda_{-1}$) da el comportamiento de la corriente adimensional (ψ o ψ_1) en función del potencial. El valor de la corriente adimensional de pico permite obtener la relación R en los dos mecanismos a los valores de los dos parámetros. Los cálculos muestran que a valores de R no excesivamente elevados, no existen diferencias apreciables entre los dos mecanismos (es decir, el grado de catálisis no es una magnitud útil para discriminar entre los dos mecanismos).

Los valores de R en el mecanismo SET (caso límite b), en función del parámetro $\lambda_1 = RTk_1 C_P^* / Fv$ y diversos valores de γ^T se ilustran en la Figura 7.1. Se aprecia que en este caso límite, el grado de catálisis depende de la relación C_P^* / v y tiende a aumentar al aumentar la concentración de catalizador y al disminuir la velocidad.

En el caso límite c), el parámetro $\lambda_1 \lambda_2 / \lambda_{-1} = k_1 k_2 / k_{-1} (RT/Fv)$

TABLA 7.1

ECE	SET
$R = 2 \frac{\psi_1^P}{0.4463} + 1$	$R = \frac{\psi^P}{0.4463}$
<p>a) $\partial q/\partial \tau = \partial^2 q/\partial y^2 - \lambda_1 a q / \lambda_{-1} (1-q) / \lambda_2 + 1$ $\partial a/\partial \tau = \partial^2 a/\partial y^2 - \lambda_1 a q / \lambda_{-1} (1-q) / \lambda_2 + 1$ general</p>	<p>$\partial q/\partial \tau = \partial^2 q/\partial y^2 - 2\lambda_1 a q / \lambda_{-1} (1-q) / \lambda_2 + 1$ $\partial a/\partial \tau = \partial^2 a/\partial y^2 - \lambda_1 a q / \lambda_{-1} (1-q) / \lambda_2 + 1$</p>
<p>b) $\partial q/\partial \tau = \partial^2 q/\partial y^2 - \lambda_1 a q$ transferencia elec- $\partial a/\partial \tau = \partial^2 a/\partial y^2 - \lambda_1 a q$ tronica etapa lenta $\lambda_{-1}/\lambda_2 \ll 1$</p>	<p>$\partial q/\partial \tau = \partial^2 q/\partial y^2 - 2\lambda_1 a q$ $\partial a/\partial \tau = \partial^2 a/\partial y^2 - \lambda_1 a q$</p>
<p>c) $\partial q/\partial \tau = \partial^2 q/\partial y^2 - (\lambda_1 \lambda_2 / \lambda_{-1}) a q / (1-q)$ reaccion $\partial a/\partial \tau = \partial^2 a/\partial y^2 - (\lambda_1 \lambda_2 / \lambda_{-1}) a q / (1-q)$ B→C etapa lenta $\lambda_{-1}/\lambda_2 \gg 1$</p>	<p>$\partial q/\partial \tau = \partial^2 q/\partial y^2 - 2(\lambda_1 \lambda_2 / \lambda_{-1}) a q / (1-q)$ $\partial a/\partial \tau = \partial^2 a/\partial y^2 - (\lambda_1 \lambda_2 / \lambda_{-1}) a q / (1-q)$</p>
<p>Condiciones iniciales y de contorno</p> <p>$\tau = 0, y > 0; \tau > 0, y \rightarrow \infty:$ $q = 0, a = \gamma^T$</p> <p>$\tau > 0, y = 0:$ $-\partial q/\partial y = \psi_1; \partial a/\partial y = 0$ $q = 1 / (1 + \exp(u) \exp(-\tau))$</p>	<p>$\tau = 0, y > 0; \tau > 0, y \rightarrow \infty:$ $q = 0, a = \gamma^T$</p> <p>$\tau > 0, y = 0:$ $-\partial q/\partial y = \psi; \partial a/\partial y = 0$ $q = 1 / (1 + \exp(u) \exp(-\tau))$</p>

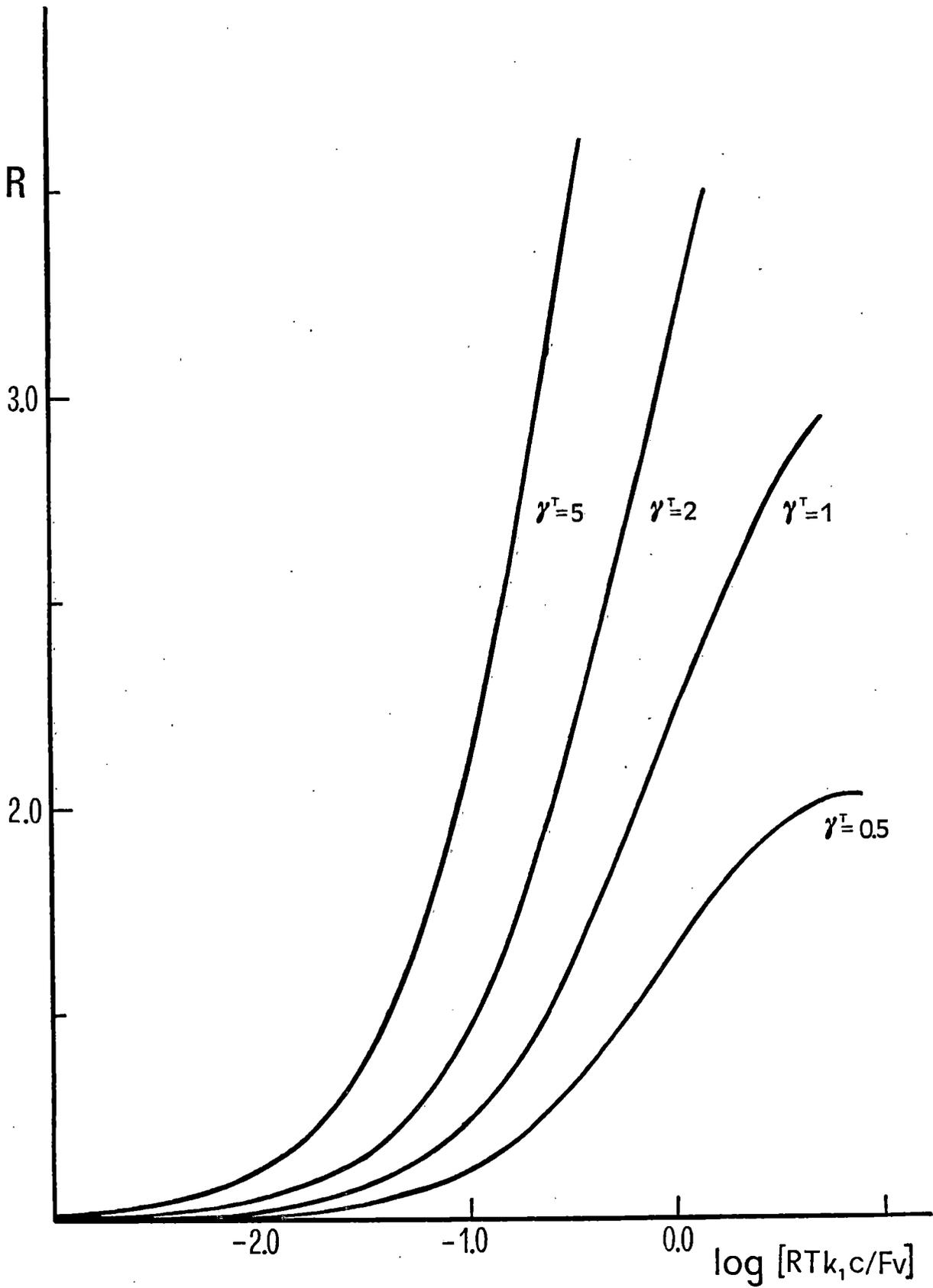


Figura 7.1

Variación teórica de R en un mecanismo SET (caso límite b) en función del parámetro λ_1 y diversos valores de γ^T

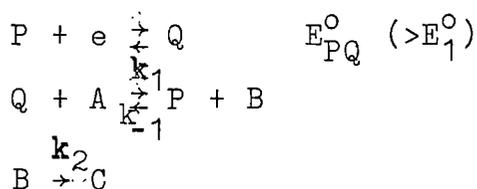
no depende de la concentración. La catálisis en este caso no varia cambiando la concentración de catalizador: esto constituye un criterio de diagnóstico para establecer, si es posible, cual es la etapa lenta del proceso catalítico.

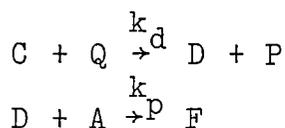
Como ya se ha dicho, no es posible discriminar, a partir de los valores de R, si la segunda TE tiene lugar en el electrodo o en la disolución. No obstante, ciertas consideraciones cualitativas permiten afirmar que cuanto más alto es R, y por tanto cuanto más rápida es la reacción catalítica, tanto más próxima al electrodo se formará la especie C responsable de la segunda TE. El mecanismo ECE resulta por tanto favorecido en las condiciones en las cuales la catálisis es muy grande (al límite total [34]), en tanto que el mecanismo SET se produce cuando las especies reaccionantes, en particular Q, tienen tiempo suficiente de difundirse en la disolución y dar origen a los productos, lejos del electrodo. La misma interpretación, con una base cuantitativa se ha dado para la competición entre mecanismo ECE y ECDisp, en la reducción menos complicada de substratos orgánicos. [52].

7.2 - Análisis matemático del mecanismo de catálisis redox homogénea en presencia de autoprotónación

El mecanismo de reducción electroódica del Ph_2CHSPH se complica por la presencia de la etapa final de autoprotónación, que sustrae despolarizador y hace variar por tanto su concentración efectiva. Análoga complicación debe ocurrir asimismo en el proceso catalítico (ver resultados de la electrolysis) y en la descripción matemática del sistema.

El esquema de reacción en el proceso catalítico, en la hipótesis de un mecanismo SET que parece el más probable en nuestras condiciones experimentales, se puede expresar formalmente en este caso como:





La presencia de la reacción de autoprototonación modifica solamente las ecuaciones diferenciales de la concentración de la especie A, ec (7.32) por la introducción del término cinético nuevo $-k_p C_A C_D$:

$$\partial C_A / \partial t = D \partial^2 C_A / \partial x^2 - k_1 C_A C_Q + k_{-1} C_P C_B - k_p C_A C_D \quad (7.41)$$

pero no hace variar las condiciones iniciales y de contorno.

Se hace ahora necesaria la descripción, en términos de ecuaciones diferenciales, y correspondientes condiciones iniciales y de contorno, de la variación en el tiempo y en el espacio de la concentración de la especie D:

$$\partial C_D / \partial t = D \partial^2 C_D / \partial x^2 + k_d C_C C_Q - k_p C_A C_D \quad (7.42)$$

$$t=0, \quad x>0 \quad \text{y} \quad t>0, \quad x \rightarrow \infty : \quad C_D = 0 \quad (7.43)$$

$$t>0, \quad x=0 : \quad D \partial C_D / \partial x = 0 \quad (7.44)$$

en la cual se ha hecho la hipótesis, válida con un mecanismo SET, que la formación de D no tenga lugar en el electrodo (comparar con (7.37) para la especie C) y que no esté inicialmente presente en la disolución.

En las condiciones en las cuales la reacción de autoprototonación es suficientemente rápida -tal que D no se acumule en la disolución durante los tiempos empleados- el tratamiento matemático se simplifica notablemente. Se puede por tanto aceptar también para D (al igual que se vió anteriormente con B y con C) un estado estacionario homogéneo, según el cual la especie D no está sometida a difusión sino solo a las reacciones químicas de formación y desaparición con la misma velocidad.

$$\partial C_D / \partial t - D \partial^2 C_D / \partial x^2 = 0 \quad \text{es decir:} \quad k_d C_C C_Q = k_p C_A C_D$$

que permite obtener una expresión para C_D :

$$C_D = k_d C_C C_Q / k_p C_A \quad (7.45)$$

Teniendo en cuenta la relación ya encontrada con C_C (7.38),

la concentración de D puede expresarse también como:

$$C_D = k_1 k_2 C_Q / |k_p (k_{-1} C_P + k_2)| \quad (7.46)$$

Introduciendo esta relación, junto con (7.19) que da C_B y la (7.17) que da C_P , en la (7.41), se obtiene finalmente que la concentración de la especie A satisface:

$$\partial C_A / \partial t = D \partial^2 C_A / \partial x^2 - 2k_1 C_A C_Q / |k_{-1} (C_P^* - C_Q) / k_2 + 1| \quad (7.47)$$

y al expresarla en términos adimensionales:

$$\partial a / \partial \tau = \partial^2 a / \partial y^2 - 2\lambda_1 a q / |\lambda_{-1} (1-q) / \lambda_2 + 1| \quad (7.48)$$

que difiere de la correspondiente de la Tabla 7.1, mecanismo SET caso a), por el factor 2 en el término cinético. Las restantes relaciones son iguales.

Sin embargo si se pone en las ecuaciones diferenciales y condiciones de contorno de la Tabla 7.1 y en la (7.8), $\lambda'_1 = 2\lambda_1$ y $a' = a/2$, resulta:

$$\partial q / \partial \tau = \partial^2 q / \partial y^2 - 2\lambda'_1 a' q / |\lambda_{-1} (1-q) / \lambda_2 + 1| \quad (7.49)$$

$$\partial a' / \partial \tau = \partial^2 a' / \partial y^2 - \lambda'_1 a' q / |\lambda_{-1} (1-q) / \lambda_2 + 1| \quad (7.50)$$

$$\tau = 0, y > 0 \quad \text{y} \quad \tau > 0, y \rightarrow \infty : q = 0 \quad a' = \gamma^T = \gamma/2 \quad (7.51)$$

$$\tau > 0, y = 0 : -\partial q / \partial y = \psi \quad \partial a' / \partial y = 0 \quad (7.52)$$

$$q = 1 / |1 + \exp(u) \exp(-\tau)| \quad (7.53)$$

Este sistema es por tanto idéntico al que se vió anteriormente, Tabla 7.1, correspondiente a un mecanismo SET simple de catálisis redox homogénea. Sin embargo las curvas teóricas se calculan para valores de $\gamma^T = \gamma^S/2$, y el valor de λ'_1 , y por tanto k'_1 , que se obtiene de la comparación entre los datos experimentales y las curvas teóricas, corresponde efectivamente a $2\lambda_1$. Es decir, el valor obtenido k'_1 es el doble de k_1 real.

7.3 - Resolución de las ecuaciones diferenciales por el método de las diferencias finitas

Los sistemas de ecuaciones diferenciales y condiciones de contorno que han debido resolverse para obtener la descripción teórica de los procesos estudiados (Apdos. 4.7a) y 7.1 de esta Memoria: autoprotónación y catálisis) contie-

nen términos cinéticos no lineales, que impiden la solución mediante la técnica usual de transformadas de Laplace. El método adoptado, muy común para la solución de este tipo de problemas electroquímicos [55 a 57], ha sido el de transformar las ecuaciones diferenciales en ecuaciones en diferencias finitas y dar por tanto su solución en forma numérica.

El método de las diferencias finitas puede ser usado en forma implícita o explícita.

El primer caso [57 a 59] y [34], si bien reduce el tiempo de cálculo es un tanto arbitrario cuando en las ecuaciones aparecen términos cinéticos complicados.

El segundo método [55, 56, 60], es relativamente más lento pero mucho más fácil de aplicación. Este es el que se ha seguido en el estudio.

El tiempo (adimensional) τ_{\max} , necesario para pasar, en un proceso voltamétrico, de un potencial inicial dado E_i , -elegido de modo que la corriente (adimensional) ψ , sea suficientemente baja respecto p.ej. a i_p que pueda considerarse nula- a otro potencial final E_f se subdivide en un número N de intervalos de pequeña amplitud $\Delta\tau$, tales que $N\Delta\tau = \tau_{\max}$ y $n\Delta\tau = \tau$ con $0 \leq n \leq N$. En cada intervalo de tiempo $\Delta\tau$, se calcula la variación de concentración (adimensional) de todas las especies implicadas, suponiendo que el proceso difusivo y cinético tengan lugar independientemente [55] (es decir, se calcula primero la variación Δc debida a la difusión y después la correspondiente $\Delta c'$ debida a la reacción química). En el mismo intervalo de tiempo se calcula también la corriente adimensional, bajo forma de flujo al electrodo de las especies implicadas, de acuerdo con las condiciones de contorno.

A tal fin, la coordenada espacial que interviene en el proceso -teóricamente $0 < y < \infty$, aunque en la práctica se limita a un espacio finito- se subdivide en un número M de pequeños intervalos de amplitud Δy . Cada intervalo se caracteriza por un índice creciente i (1, 2, ..., M). El centro de cada intervalo constituye el punto en el cual se calcula la concentración (y su variación), que por tanto está calcula-

lada a distancias Δy , todas iguales, menos para $i=1$ en el cual el punto se encuentra a distancia $\Delta y/2$ del electrodo (la concentración en el electrodo está caracterizada por $i=0$).

El espacio máximo implicado, o distancia, puede ser valorado basándose en cual es el grosor de la zona afectada en un proceso difusivo, a lo largo de τ_{\max} , correspondiente a una especie que experimenta una TE simple, en condiciones tales que su concentración junto al electrodo sea nula (por tanto máxima velocidad de difusión) es decir, para una especie que obedezca a las ecuaciones adimensionales:

$$\begin{aligned} \partial c / \partial \tau &= \partial^2 c / \partial y^2 \\ \tau=0, \quad y>0 \quad \text{y} \quad \tau>0, \quad y \rightarrow \infty &: \quad c=1 \\ \tau>0, \quad y=0 &: \quad c=0 \\ \partial c / \partial y &= \psi \end{aligned}$$

La solución analítica de esta ecuación diferencial muestra que la variación de c en el espacio y en el tiempo, viene dada por:

$$c(y, \tau) = 1 - \operatorname{erfc}(y/2\sqrt{\tau})$$

y por lo tanto $c \rightarrow 1$ cuando $\operatorname{erfc}(y/2\sqrt{\tau}) \rightarrow 0$. Ya que esto ocurre en la práctica cuando $y/2\sqrt{\tau} > 4$, el espacio máximo en el que interesa la función responde a $y_{\max} = 8\sqrt{\tau_{\max}}$.

Durante el n -ésimo intervalo de tiempo debe determinarse el flujo en el electrodo $(\partial c / \partial y)_{y=0}$. La expresión de la derivada en términos de diferencias finitas se obtiene mediante una combinación lineal de las concentraciones junto al electrodo c_0 y en los intervalos cercanos c_1, c_2, \dots , etc, donde el número de términos en la combinación depende del grado de aproximación deseado [60]. Expresando, de hecho, la concentración en cada intervalo mediante un desarrollo de Taylor en torno a $y=0$, por ejemplo para c_1 :

$$c_1 = c_0 + (\Delta y/2) \left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_0 + \frac{(\Delta y/2)^2}{2} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\right)_0 + \frac{(\Delta y/2)^3}{6} \left(\frac{\partial^3 c}{\partial y^3}\right)_0 + \dots \quad (7.54)$$

La combinación lineal que aproxima $(\partial c / \partial y)_0$ al segundo orden es decir, despreciando los términos a partir de $(\Delta y/2)^3$, re-

sulta |58| y |61|:

$$(\partial c/\partial y)_0 = (9c_1 - 8c_0 - c_2)/(3\Delta y) = FC \quad (7.55)$$

La expresión para c_0 y/o para FC queda determinada, en el mismo intervalo de tiempo, a partir de las condiciones de contorno, que normalmente dan una relación explícita para c_0 , en términos del potencial y por tanto del tiempo (comportamiento nernstiano) ó una relación entre la corriente y los flujos de dos especies diferentes (comportamiento cuasi nernstiano) ó una relación entre la concentración y el flujo de una sola especie (comportamiento irreversible).

En este último caso se tendrá, p.ej.,:

$$(\partial c/\partial y)_0 = \exp(u)\exp(-\tau)c_0 = \exp(u)\exp(-n\Delta\tau)c_0$$

Utilizando la relación (7.55), se puede obtener una expresión para c_0 :

$$c_0 = (9c_1 - c_2)/|8 + 3\Delta y \exp(u - j\Delta\tau)| \quad (7.56)$$

que puede ser introducida nuevamente en (7.55) y obtener finalmente una expresión del flujo en una TE irreversible, en términos solamente de c_1 y c_2 .

Durante el intervalo n-ésimo de tiempo, debe calcularse la variación de concentración, en disolución, y por tanto en todos los intervalos espaciales i-ésimos para todas las especies implicadas, debida a la difusión. Con tal fin, el término diferencial $(\partial^2 c/\partial y^2)_i$ se valora por un procedimiento análogo al indicado con el término $(\partial c/\partial y)_0$, basándose en los valores discretos de las concentraciones en el intervalo i-ésimo y en aquellos próximos. En una aproximación de segundo orden, esto implica solo las concentraciones c_{i-1} y c_{i+1} distantes en Δy de c_i , según:

$$(\partial^2 c/\partial y^2)_i = (c_{i+1} - 2c_i + c_{i-1})/(\Delta y)^2 \quad (7.57)$$

y para un proceso de difusión, esta es igual a la variación en el tiempo de la concentración, es decir, en términos de las diferencias explícitas:

$$(\partial^2 c/\partial y^2)_i = (\partial c/\partial \tau)_i \approx (c_i^* - c_i)/\Delta \tau \quad (7.58)$$

que junto a la (7.57) permite calcular el nuevo valor de la

reacción electroquímica (en FC), estos se utilizan para determinar la variación de concentración y por tanto los valores de la concentración, de utilizarse en el intervalo siguiente de tiempo, por efecto de la reacción. Un modo menos riguroso para calcular la variación debida al término cinético p.ej. en una reacción de segundo orden donde $\partial c/\partial \tau = -\lambda c^2$, consiste en utilizar la aproximación:

$$c_i = c_i^* - (\Delta\tau)\lambda c_i^{*2} \quad (7.63)$$

Este término es precisamente el que limita las dimensiones del intervalo $\Delta\tau$. De hecho, en este caso p.ej., que la contribución cinética debe ser inferior al valor de la concentración precedente (c_i^*), para no obtener un valor negativo de c_i , es decir:

$$c_i^* > (\Delta\tau)\lambda c_i^{*2}$$

En realidad para que este tipo de aproximación consiga reproducir adecuadamente el comportamiento de las concentraciones, es además necesario que la variación $(\Delta\tau)\lambda c_i^{*2}$ sea a lo sumo igual al 10% de la concentración original [55], es decir:

$$c_i^* 0.1 > (\Delta\tau)\lambda c_i^{*2}$$

y esto sobre todo para valores grandes de λ , limita el valor máximo de $\Delta\tau$ y aumenta por tanto notablemente el tiempo de cálculo.

El esquema de resolución consiste pues en:

- 1- Fijar el valor del potencial inicial adecuado, el tiempo máximo y el espacio máximo implicado efectivamente en el proceso.
- 2- Fijar el valor de $\Delta\tau$ y de Δy y calcular el número de intervalos temporales y espaciales.
- 3- Establecer las condiciones iniciales de concentración (igualdad de la concentración de una especie dada en todo el espacio interesado)
- 4- Determinación del flujo en el electrodo (y por tanto la corriente)
- 5- Calcular los valores de concentración c^* , modifica-

dos para la difusión, en todo el espacio según las ecuaciones (7.59) y (7.62)

- 6- Modificar, en todo el espacio, los valores de concentración por la contribución cinética.
- 7- Incrementar el tiempo en una cantidad $\Delta\tau$ y repetir ciclicamente desde 4-.

La presente Tesis fue leída en La Laguna ante el Tribunal formado por Dr. J.M. Costa Torres (Presidente), Dr. E. Viarelli, Dr. F. J. Garcia Mendilover y Dr. Gonzalez Gonzalez (Vocales) y Dr. Fatas Lahoz (Secretario)

Meritiendo la calificación de "Cum Laude"

La Laguna, 8 de Mayo de 1985.

Juan y Enrique Fatas

Elio Viarelli