

Análisis de la aplicabilidad de dos funciones corriente-tiempo, impuestas al EGM después de un tiempo de reposo, a partir de las ecuaciones de las concentraciones superficiales

J. Albaladejo, A. Molina*, F. Martínez-Ortiz y M. López-Tenés
Departamento de Química-Física. Universidad de Murcia

Recibido: 2-2-88
Aceptado: 9-5-88

Study of the applicability of two current-time functions imposed to the DME after a blank period, from the analysis of the equations corresponding to surface concentrations

Summary: We demonstrate that equations obtained in chronopotentiometry when the current-time function is applied after a blank period, t_1 , are valid for $w \geq -1/2$ if the perturbation is of the form $I_0 t^w$. If the perturbation is of the form $I_0(t_1 + t)^w$ the equations are valid for all the real values of w .

Key words: chronopotentiometry, dropping mercury electrode, electrode kinetics.

INTRODUCCIÓN

La teoría correspondiente a cronopotenciometría con corriente programada, ha sido ampliamente desarrollada en los últimos años, tanto en electrodos estacionarios^{1,2,3} como no estacionarios^{4,5}. Recientemente se ha deducido la teoría correspondiente a una nueva técnica denominada «Cronopotenciometría con corriente programada en el electrodo de gotas de mercurio (EGM) después de un tiempo de reposo previo, t_1 », que tiene la particularidad de eliminar muchos de los inconvenientes de las técnicas cronopotenciométricas anteriores⁶. Una de las grandes ventajas que plantea la introducción de un tiempo de reposo previo t_1 , es la enorme versatilidad que presenta esta técnica a la hora de aplicar diferentes tipos de perturbación al EGM. Así, en el caso $t_1 = 0$, la imposición de una corriente programada al EGM del tipo $I(t) = I_0 t^w$ está restringida a valores de $w \geq 1/6$ ⁴.

En este trabajo se lleva a cabo un análisis de las ecuaciones obtenidas para las concentraciones superficiales en cronopotenciometría después de un tiempo de reposo previo, tanto para la aplicación al EGM de una perturbación del tipo $I(t) = I_0 t^w$ como del tipo $I(t) = I_0(t_1 + t)^w$, con el fin de demostrar matemáticamente que el rango de validez de las mismas es muy superior al obtenido cuando a este electrodo se le aplica una corriente programada sin un tiempo de reposo previo.

A) APLICACIÓN AL EGM DE UNA FUNCIÓN CORRIENTE-TIEMPO (fct) DEL TIPO $I(t) = I_0 t^w$, DESPUÉS DE UN TIEMPO DE REPOSO

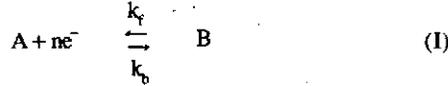
Como es conocido, el tiempo de transición τ es el observable más característico de un cronopotenciograma, debido por una parte, a la facilidad con que puede medirse, y

* Autor para correspondencia



por otra, a que su valor resulta independiente de los parámetros cinéticos de la etapa de transferencia de carga.

Si consideramos el proceso de electrodo



donde k_f y k_b son las constantes de velocidad heterogéneas de transferencia de carga, se define τ como el valor de t para el cual se anula la concentración del depolarizador en la superficie del electrodo. Es evidente por tanto, que para disponer de una expresión analítica de τ , debemos disponer previamente de la expresión de la concentración superficial de la especie A. Para ello, si consideramos el EGM como una esfera creciendo, y tenemos en cuenta que el sistema de ecuaciones diferenciales que describen el transporte de masa al electrodo correspondiente al proceso (1) es el siguiente

$$\hat{D}_A C_A = \hat{D}_B C_B = 0 \quad (1)$$

$$\hat{D}_i = \frac{\partial}{\partial t} - D_i \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{a^3}{3r^2} \frac{\partial}{\partial r} \quad (2)$$

donde D_i es el coeficiente de difusión de la especie i , la resolución del sistema de ecuaciones (1) con las condiciones de contorno adecuadas, permite obtener los perfiles de concentración de las especies A y B tal y como se describe en la referencia 7. En la superficie del electrodo ($r = r_0$), las concentraciones de A y B están definidas por las siguientes expresiones analíticas:

$$C_A(r_0, t) = C_A^* - C_A^* N(m, t_1, t) [F(m, \beta) - \epsilon_A F_1(m, \beta) + \epsilon_A^2 F_2(m, \beta)] \quad (3)$$

$$C_B(r_0, t) = C_B^* + \gamma C_B^* N(m, t_1, t) [F(m, \beta) - \epsilon_B F_1(m, \beta) + \epsilon_B^2 F_2(m, \beta)] \quad (4)$$

donde r_0 es el radio del EGM dependiente del tiempo, t_1 es el tiempo transcurrido entre el nacimiento de la gota y la aplicación de la perturbación, t es el tiempo (variable de 0 a τ) durante el que se aplica la misma y C_A^* y C_B^* son las concentraciones de A y B, respectivamente, en el seno de la disolución. Además:

$$\gamma = \left(\frac{D_A}{D_B} \right)^{1/2} \quad (5)$$

$$N(m, t_1, t) = \beta^2 N_s t^m \quad (6)$$

$$N_s = \frac{2I_0}{nFD_A^{1/2} A_0 C_A^*} \quad (7)$$

$$\beta = \left(\frac{t}{t_1 + t} \right)^{1/3} \quad (8)$$

$$\epsilon_i = \frac{2(D_i t)^{1/2}}{a(t_1 + t)^{1/3}} \quad (9)$$

$$m = w - 1/6 \quad (10)$$

$$A_0 = 4\pi a^2 \quad (11)$$

$$a = \left(\frac{3m_{Hg}}{4\pi d} \right)^{1/3} \quad (12)$$

$$F(m, \beta) = \frac{1}{P_{m,4}} + A(m) \beta^3 + B(m) \beta^6 + C(m) \beta^9 + \dots \quad (13)$$

$$A(m) = \frac{1}{(6m+10)} \frac{1}{P_{m,4}} \quad (14)$$

$$B(m) = \frac{7}{2(6m+10)(6m+16)} \frac{1}{P_{m,4}} \quad (15)$$

$$C(m) = \frac{20}{(6m+10)(6m+16)(6m+22)} \frac{1}{P_{m,4}} \quad (16)$$

$$F_1(m, \beta) = A_1(m) + B_1(m) \beta^3 + C_1(m) \beta^6 + \dots \quad (17)$$

$$A_1(m) = \frac{3}{2(6m+7)} \quad (18)$$

$$B_1(m) = \frac{9}{2(6m+7)(6m+13)} \quad (19)$$

$$C_1(m) = \frac{81}{4(6m+7)(6m+13)(6m+19)} \quad (20)$$

$$F_2(m, \beta) = A_2(m) + B_2(m) \beta^3 + \dots \quad (21)$$

$$A_2(m) = \frac{3}{2(6m+10)} \frac{1}{P_{m,4}} \quad (22)$$

$$B_2(m) = \frac{9}{(6m+10)(6m+16)} \frac{1}{P_{m,4}} \quad (23)$$

$$P_{m,4} = \frac{P_{6m+4}}{3} = \frac{2\Gamma\left[1 + \frac{6m+4}{6}\right]}{\Gamma\left[\frac{1}{2} + \frac{6m+4}{6}\right]} \quad (24)$$

Por tanto, la expresión del tiempo de transición, τ , obtenida igualando a cero la ecuación (3) es:

$$\frac{1}{N_s} = \tau^m \beta_\tau^2 [F(m, \beta_\tau) - \epsilon_{0,A} \beta_\tau \tau^{1/6} F_1(m, \beta_\tau) + \epsilon_{0,A}^2 \beta_\tau^2 \tau^{1/3} F_2(m, \beta_\tau)] \quad (25)$$

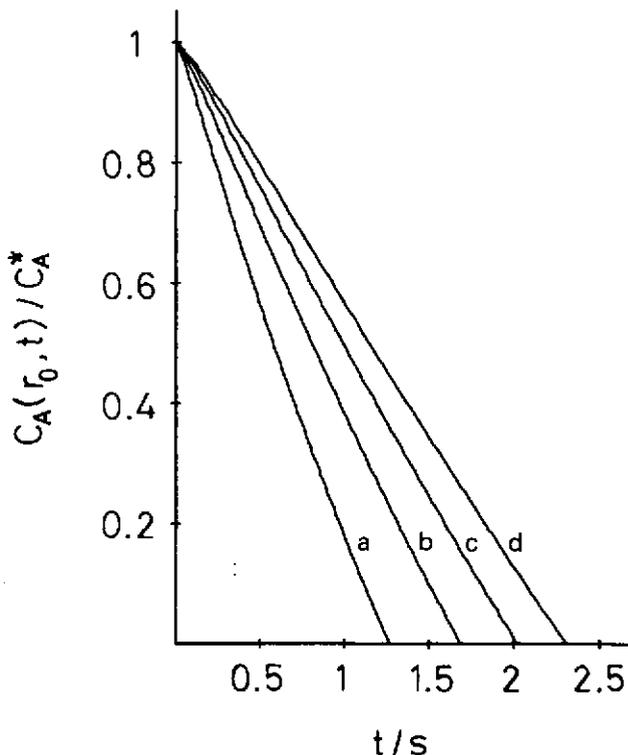
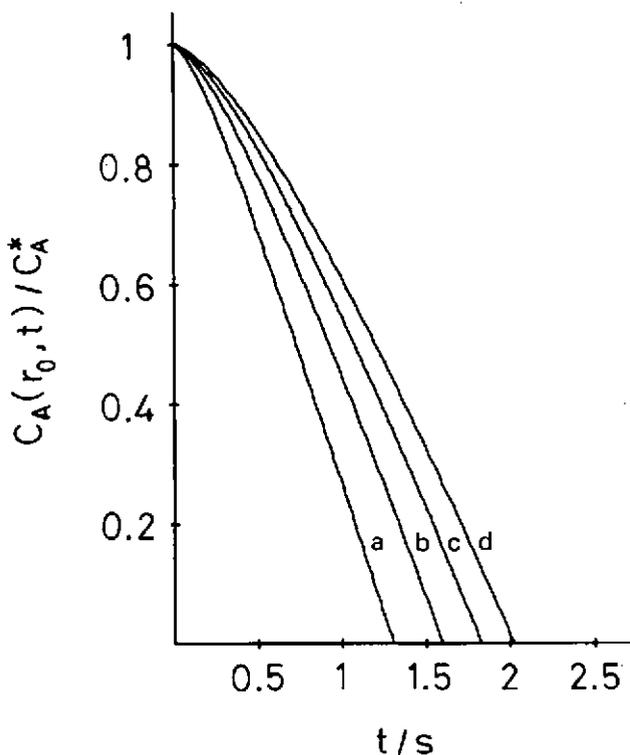


FIGURA 1. Variación de $C_A(r_0, t)/C_A^*$ con t (ec. (27)), $w = 1$, $N_s = 3.0 \text{ s}^{-3/6}$. Los valores de t_1 en s. son: a) 1.0, b) 2.0, c) 3.0, d) 4.0.

FIGURA 2. Variación de $C_A(r_0, t)/C_A^*$ con t (ec. (27)), $w = 2/3$, $N_s = 3.0 \text{ s}^{-1/2}$. Otras condiciones como en la figura 1.

donde $\xi_{0,A} = 2D_A^{1/2}/a$ y β_t es el valor de la variable β para $t = \tau$.

Para estudiar el comportamiento de la ecuación (3) a diferentes valores del exponente de la función perturbación, w , definiremos la función:

$$H(m, \beta, t, \epsilon_{0,A}) = \beta^2 t^m [F(m, \beta) - \epsilon_{0,A} \beta t^{1/6} F_1(m, \beta) + \epsilon_{0,A}^2 \beta^2 t^{1/3} F_2(m, \beta)] \tag{26}$$

según la cual la ecuación (3) se transforma en la siguiente

$$\frac{C_A(r_0, t)}{C_A^*} = 1 - N_s H(m, \beta, t, \epsilon_{0,A}) \tag{27}$$

1) Si $w > 1/6$ ($m > 0$), H es siempre creciente con t ; por lo tanto, existirá un valor de $t = \tau$ tal que $H = 1/N_s$. Dicho valor de t es único y viene definido por la ecuación (25). En las figuras 1 y 2 se muestra la variación de $C_A(r_0, t)$ con t a diferentes valores de t_1 . Como puede observarse, en todos los casos $C_A(r_0, t)$ es decreciente con t , siendo τ el punto de corte de una determinada curva con el eje de abscisas.

2) Si $-1/2 < w \leq 1/6$, la situación difiere de la anterior

debido a que H en estas condiciones está acotada superiormente y, por tanto, $C_A(r_0, t)$ tiene una cota inferior (ver ec. (27)). El valor de H para t correspondiente a esa cota superior es precisamente $1/(N_s)_{\min}$. Es decir, el valor máximo de H fija un N_s (dependiente de t_1) que denominaremos $(N_s)_{\min}$, por debajo del cual no existirá tiempo de transición. Cuando $N_s > (N_s)_{\min}$ siempre existe tiempo de transición; sin embargo, en este caso, de la resolución de la ecuación (25) se obtienen dos valores positivos posibles de τ : τ_1 y τ_2 , siendo $\tau_1 < \tau_2$. No obstante, el valor de τ corresponde al menor de los mismos, τ_1 , ya que el considerar $\tau = \tau_2$ implicaría que $C_A(r_0, t) < 0$ si $\tau_1 < t < \tau_2$, lo cual carece de significado físico. En las figuras 3 y 4 se muestra la variación de $C_A(r_0, t)$ con t para $w = 0$ y $w = 1/3$ a diferentes valores de N_s . Como puede observarse, en algunos casos ($N_s < (N_s)_{\min}$) no se detecta tiempo de transición (curvas «e» de las figuras 3 y 4).

3) En el caso particular $w = -1/2$, H es siempre decreciente con t , por tanto, $C_A(r_0, t)$ es creciente con t (figura 5), no observándose en ningún caso tiempo de transición. No obstante, en estas condiciones es posible elegir un valor de N_s que hace $C_A(r_0, t) = 0$. Este valor es precisamente $N_s = 2t_1^{2/3} / \pi^{1/2}$, lo que está de acuerdo con los datos obtenidos en la referencia 8 para un electrodo plano estacionario de área $A = A_0 t_1^{2/3}$.



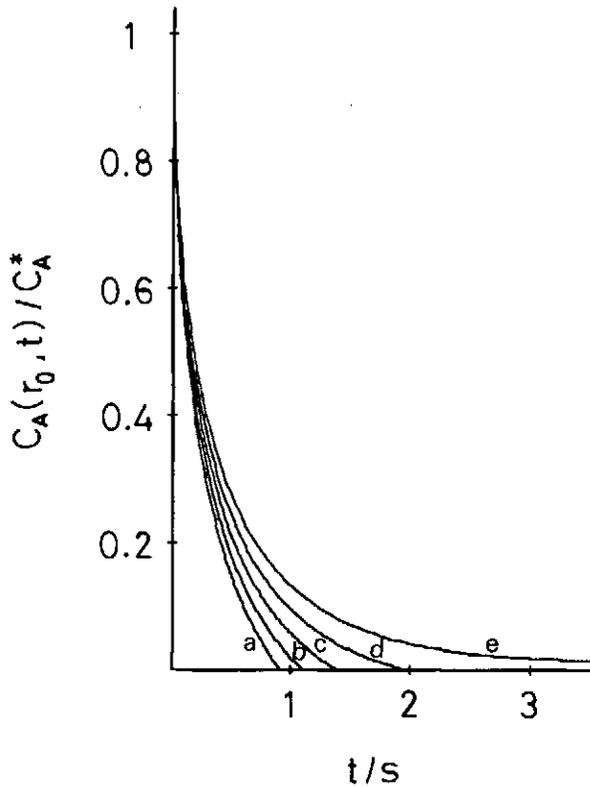


FIGURA 3. Variación de $C_A(r_0,t)/C_A^*$ con t (ec. (27)), $w=0$, $t_1=1s$. Los valores de N_s en $s^{1/6}$ son: a) 2.7, b) 2.6, c) 2.5, d) 2.4, e) 2.3.

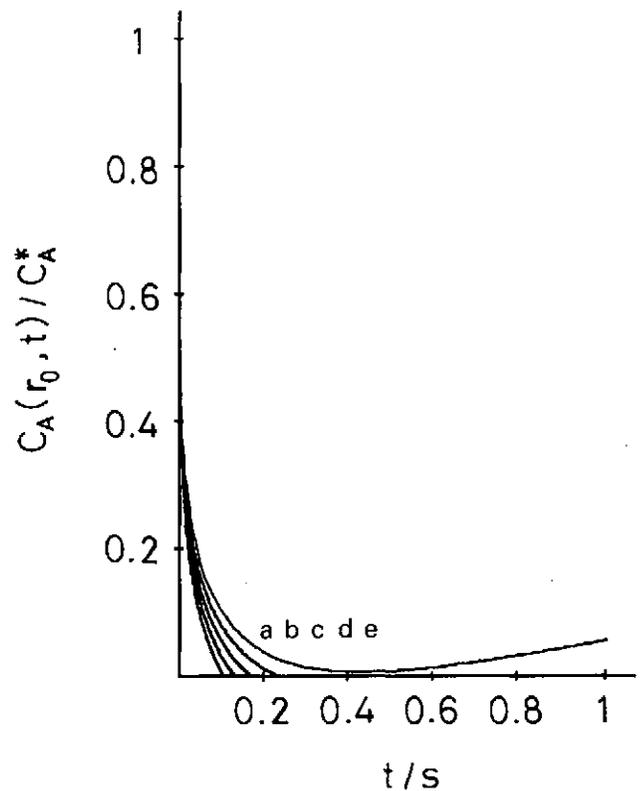


FIGURA 4. Variación de $C_A(r_0,t)/C_A^*$ con t (ec. (27)), $w = -1/3$, $t_1=1s$. Los valores de N_s en $s^{1/2}$ son: a) 2.1, b) 2.05, c) 2.0, d) 1.95, e) 1.9.

Evidentemente, la ecuación (25) no será válida si $w < -1/2$ ya que, en estas condiciones, de las ecuaciones (3) y (27) se deduce que $C_A(r_0,t) = -\infty$, resultado carente de significado físico.

B) APLICACIÓN AL EGM DE UNA fct DEL TIPO $I(t) = I_0(t_1 + t)^m$, SIENDO t_1 UN TIEMPO DE RE-POSO PREVIO

La expresión obtenida para la concentración superficial de la especie A, considerando el EGM como una esfera creciendo, es la siguiente:

$$C_A(r_0, t) = C_A^* - C_A^* N(m, t_1, t) [F(m, \Omega) - \epsilon_A F_1(m, \Omega) - \epsilon_A^2 F_2(m, \Omega)] \tag{28}$$

donde

$$N(m, t_1, t) = \Omega N_s (t_1 + t)^m \tag{29}$$

$$\Omega = \left(\frac{t}{t_1 + t} \right)^{1/2} \tag{30}$$

$$F(m, \Omega) = \frac{1}{\pi^{1/2}} [1 - A(m) \Omega^2 + B(m) \Omega^4 - C(m) \Omega^6 + D(m) \Omega^8 - E(m) \Omega^{10} + \dots] \tag{31}$$

$$A(m) = \frac{6m-1}{18} \tag{32}$$

$$B(m) = \frac{108m^2 - 144m + 1}{1080} \tag{33}$$

$$C(m) = \frac{216m^3 - 756m^2 + 546m - 49}{9072} \tag{34}$$

$$D(m) = \frac{3024m^4 - 20160m^3 + 39480m^2 - 19600m - 3227}{653184} \tag{35}$$

$$E(m) = \frac{244944m^5 - 2653560m^4 + 9822090m^3}{323326080} + \frac{-13993020m^2 + 5207929m + 1299605}{323326080} \tag{36}$$



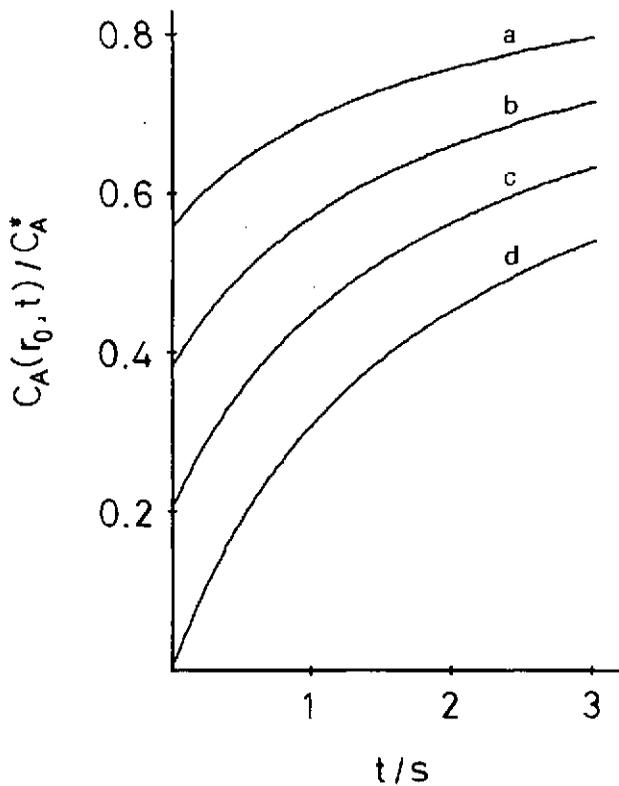


FIGURA 5. Variación de $C_A(r_0, t)/C_A^*$ con t (ec. (27)), $w = -1/2$, $t_1 = 1s$. Los valores de N_1 en $s^{2/3}$ son: a) 0.5, b) 0.7, c) 0.9, d) 1.13 $((N_1)_{max})$.

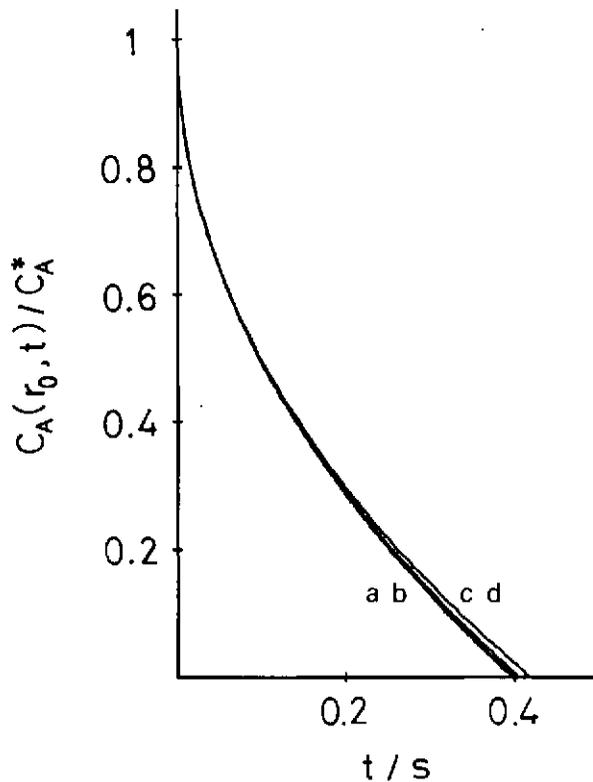


FIGURA 7. Variación de $C_A(r_0, t)/C_A^*$ con t (ec. (28)), $w = 2/3$, $N_1 = 2.85 s^{-1/2}$. Los valores de t_1 en s. son: a) 4, b) 3, c) 2, d) 1.

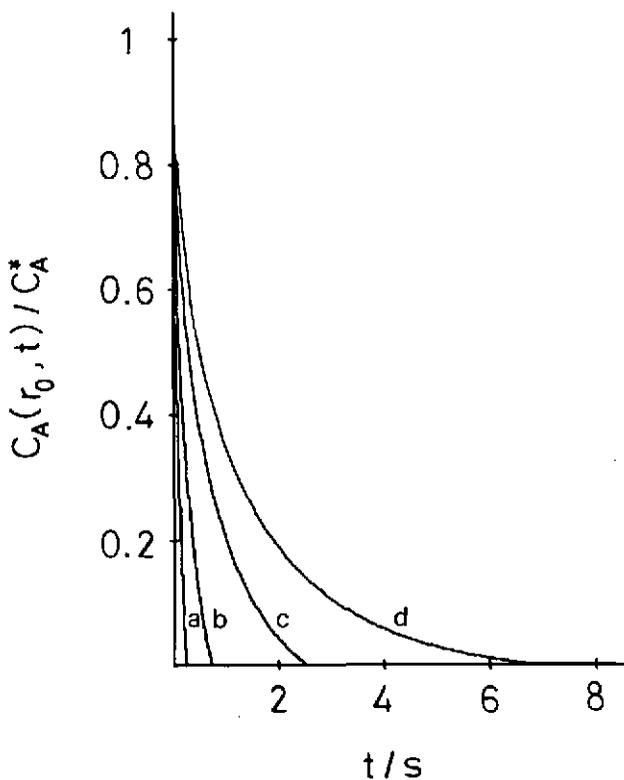


FIGURA 6. Variación de $C_A(r_0, t)/C_A^*$ con t (ec. (28)), $w = 0$, $N_1 = 2.85 s^{1/6}$. Los valores de t_1 en s son: a) 0.5, b) 1, c) 2, d) 3.

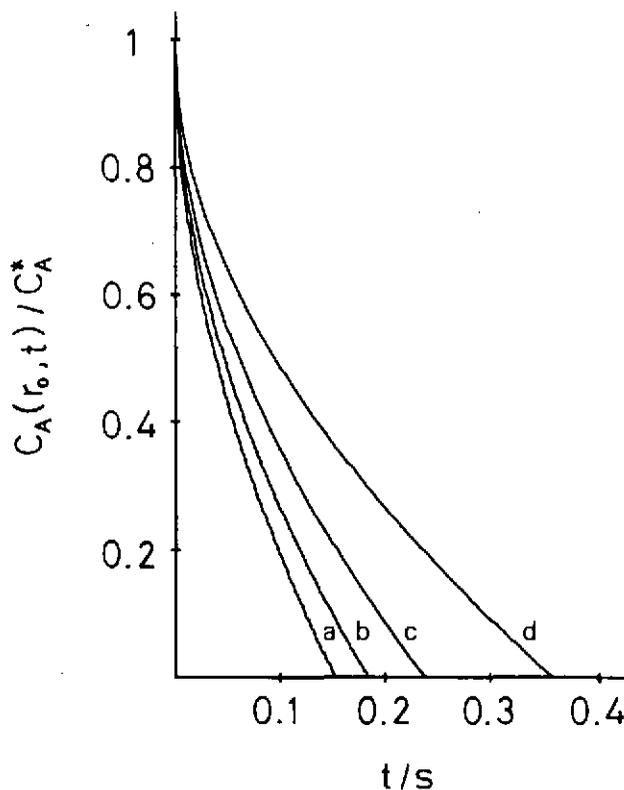


FIGURA 8. Variación de $C_A(r_0, t)/C_A^*$ con t (ec. (28)), $w = 1$, $N_1 = 2.85 s^{-5/6}$. Otras condiciones como en la figura 7.

$$F_1(m, \Omega) = \frac{1}{4} [1 + A_1(m) \Omega^2 + B_1(m) \Omega^4 + \dots] \quad (37)$$

$$A_1(m) = \frac{1-3m}{8} \quad (38)$$

$$B_1(m) = \frac{72m^2 - 120m + 5}{432} \quad (39)$$

$$F_2(m, \Omega) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left[\frac{1}{6} - A_2(m) \Omega^2 - \dots \right] \quad (40)$$

$$A_2(m) = \frac{1-2m}{20}$$

y la expresión para el tiempo de transición es la siguiente:

$$\frac{1}{N_s} = (t_1 + \tau^m \Omega) - \epsilon_{0,A} \Omega^{2/3} \tau^{1/6} F_1(m, \Omega) - \epsilon_{0,A}^2 \Omega^{4/3} \tau^{1/3} F_2(m, \Omega) \quad (41)$$

donde Ω es el valor de la variable Ω para $t = \tau$ y los restantes símbolos tienen el significado indicado anteriormente.

En estas condiciones, cuando $w > 1/6$ la situación es similar a la predicha en el caso anterior. No obstante, la variación de $C_A(r_0, t)$ con t es cualitativamente diferente, ya que en este caso, a pesar de que la corriente se aplica después de un tiempo de reposo t_1 , este valor inicial interviene directamente en la función perturbación (ver figuras 6, 7 y 8). Obsérvese que en el caso particular $w = 2/3$, para el cual la densidad de corriente aplicada es siempre constante ($= I_0/A_0$), se obtiene una variación mínima de $C_A(r_0, t)$ con t_1 .

Cuando $w < 1/6$ existe un $(N_s)_{\min}$, cuya determinación se discute de forma similar a la indicada anteriormente, por debajo del cual la ecuación (41) carece de solución. Sin embargo, en este caso, si $N_s > (N_s)_{\min}$ siempre existe tiempo de transición sin restricciones físicas para el valor

TABLA I. Tiempos de transición (τ) calculados a partir de la ecuación (41) a diferentes valores de w , con $N_s = 5.465 \text{ s}^{-m}$ y $t_1 = 1 \text{ s}$. Los valores de $\xi_{0,A}$, en $\text{s}^{-1.6}$, se indican como subíndices de τ .

w	$\tau_{0.0/s}$	$\tau_{0.15/s}$
0	0.119	0.126
-1/3	0.127	0.134
-1/2	0.131	0.139
-2/3	0.136	0.145
-1	0.147	0.160
-4/3	0.162	0.178
-2	0.226	0.309

de w (ver tabla I). La explicación de este hecho, que confiere una extraordinaria aplicabilidad a esta técnica, radica en que $C_A(r_0, 0) = C_A^*$ (ec. (28)) para cualquier valor real de w .

BIBLIOGRAFÍA

- BOND, A.M.: Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry, Dekker, New York, 1980. Pág. 101 y referencias allí incluidas.
- ASTRUC, M. and BONASTRE, J.: Electrochim. Acta, 15, 369(1970).
- KONTTURI, K.; LINDSTROM, M. and SUNDHOLM, G.: J. Electroanal. Chem., 63, 273(1975).
- GÁLVEZ, J.: J. Electroanal. Chem., 132, 15 (1982).
- GÁLVEZ, J.; MOLINA, A.; PÉREZ, T. and CÓRDOBA, M. H.: Anal. Chem., 56, 887(1984).
- MOLINA, A.; MARTÍNEZ-ORTIZ, F.; ZAPATA, J. and ALBALADEJO, J.: J. Electroanal. Chem., 227, 1(1987).
- MOLINA, A.; MARTÍNEZ-ORTIZ, F. and ALBALADEJO, J.: J. Electroanal. Chem., 251, 249 (1988).
- DEENEN, P.; LINDSTROM, M. and SUNDHOLM, G.: J. Electroanal. Chem., 101, 291(1979).
- MOLINA, A.; LÓPEZ-TENÉS, M.; ALBALADEJO, J. and MARTÍNEZ-ORTIZ, F.: J. Electroanal. Chem., 252, 11 (1988).