

Aplicabilidad del modelo difusional para la formación de amalgama en cronopotenciometría con corriente programada en el electrodo de gotas de mercurio, después de un tiempo de reposo

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

Recibido: 2-2-88

Aceptado: 9-5-88

Applicability of diffusional model to amalgam formation in chronopotentiometry with programmed current at the dme with a preceding blank period

Summary: The applicability of diffusion model to amalgam formation in chronopotentiometry with programmed current applied to the DME after a blank period is discussed. We propose an alternative model in which the concentration into the electrode is homogeneous in all the points. We demonstrate that the diffusion model is only applicable if the mercury flow rate is smaller than 0.5 mg.s^{-1} .

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

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En recientes publicaciones^{1,2} se ha puesto de manifiesto que las curvas potencial-tiempo correspondientes a un proceso de transferencia de carga del tipo



cuando se aplica al electrodo de gotas de mercurio (EGM) una corriente programada del tipo

$$I(t) = I_0 t^w, \quad w \geq -1/2 \quad (1)$$

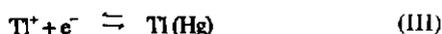
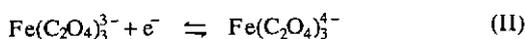
después de un tiempo de reposo, t_1 , y la especie reducida, B, se amalgama con el electrodo, son cualitativamente similares a las obtenidas cuando ambas especies, A y B, son solubles en la disolución electrolítica. Sin embargo, se observa un desplazamiento del cronopotenciograma hacia potenciales más negativos en el primer caso con relación al segundo. Por el contrario, los resultados experimentales ponen de manifiesto que, tanto los cronopotenciogramas como los polarogramas³, cuando existe formación de amalgama, presentan una gran dependencia con las características del capilar. Así, las curvas correspondientes al procesos (1), en estas condiciones, se desplazan hacia potenciales tanto más positivos cuanto mayor es el flujo de mercurio, situándose en ciertas condiciones a potenciales

* Autor para correspondencia

superiores a los teóricos obtenidos cuando ambas especies son solubles en la disolución electrolítica.

Esta falta de concordancia entre los resultados teóricos y experimentales puede aplicarse si tenemos en cuenta que para la obtención de las ecuaciones teóricas correspondientes al proceso (I), cuando existe formación de amalgama, hemos supuesto que dicha especie se difunde en el interior del EGM, sin tener en cuenta la agitación interna provocada por el crecimiento de la gota, que da lugar a una dilución de la especie B en la superficie del electrodo, mayor de la que puede esperarse por simple difusión.

Con el fin de profundizar en el estudio de este comportamiento, hemos seleccionado dos sistemas experimentales reversibles, procesos (II) y (III),



en los cuales el proceso (I) tiene lugar sin formación de amalgama y con formación de amalgama, respectivamente.

Las curvas potencial-tiempo correspondientes al proceso (II) deben ajustarse, según la discusión llevada a cabo en la ref. 2, a la siguiente ecuación:

$$E = E'_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln g_r(m, \beta, \epsilon_i) \quad (2)$$

donde

$$g_r(m, \beta, \epsilon_i) = \frac{1 - N(m, t, t_1) [F(m, \beta) - \epsilon_A F_1(m, \beta) + \epsilon_A^2 F_2(m, \beta)]}{N(m, t, t_1) [F(m, \beta) - \epsilon_B F_1(m, \beta) + \epsilon_B^2 F_2(m, \beta)]} \quad (3)$$

$$E'_{1/2} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_A}{D_B} \right)^{1/2} \quad (4)$$

y el resto de las variables están definidas en la ref. 2.

Por otra parte, las curvas E/t correspondientes al sistema (III), si utilizamos el modelo difusional para la formación de amalgama, deben ajustarse a la ecuación ²:

$$E = E'_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln g_{ra}(m, \beta, \epsilon_i) \quad (5)$$

siendo

$$g_{ra}(m, \beta, \epsilon_i) = \frac{1 - N(m, t, t_1) [F(m, \beta) - \epsilon_A F_1(m, \beta) + \epsilon_A^2 F_2(m, \beta)]}{N(m, t, t_1) [F(m, \beta) - \epsilon_B F_1(m, \beta) + \epsilon_B^2 F_2(m, \beta)]} \quad (6)$$

Si presentamos gráficamente E vs. $\ln g_r$ para el sistema (II), se obtienen siempre linealidades excelentes, con pendientes muy próximas al valor teórico (RT/nF), y valores del potencial de onda media reversible, $E'_{1/2}$, totalmente independientes de las condiciones de trabajo (tabla 1). Por el contrario, para el sistema (III), a pesar de obtener buenas linealidades de las representaciones gráficas de E vs. $\ln g_{ra}$, los valores de $E'_{1/2}$ encontrados son tanto menos negativos cuanto mayor es el flujo de mercurio (tabla 2). Así, el valor más negativo ($E'_{1/2} = -0.465$ V) se obtiene con el electrodo de gota colgante ($m_{\text{Hg}} = 0$), y el menos negativo cuando $m_{\text{Hg}} = 3.23 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$.

Para interpretar cualitativamente estos resultados experimentales hemos propuesto, para la formación de amalgama, un modelo denominado de HOMOGENEIDAD INTERNA, en el que consideramos el caso ideal de que no exista difusión en la fase mercurio, sino que ésta se homogeneice totalmente debido a la agitación interna originada por el crecimiento de la gota (desde un punto de vista riguroso, no es posible considerar simultáneamente la difusión y la agitación interna).

TEORÍA

Si consideramos el proceso (I) y suponemos que la especie reducida se amalgama con el electrodo, de forma que la concentración de la misma esté uniformemente distribuida en todos los puntos de éste ⁴, las ecuaciones diferenciales y condiciones de contorno que describen el transporte de masas al electrodo, si aplicamos una perturbación de la

TABLA 1. Valores de $E'_{1/2}$ obtenidos de la representación de E frente a $\ln g_r(m, \beta, \epsilon_i)$ para el sistema $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ (A) / $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ (B) en $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.2 M. $C_A^* = 2.0$ mM. $D_A = D_B = 6.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. T = 25 °C pH = 4.5

w	m_{Hg} mg.s ⁻¹	t_1 s	I_0 $\mu\text{A} \cdot \text{s}^{-w}$	Pendiente V	$E'_{1/2}$ V	Coefficiente de correlación
1	(*)	(*)	15.0	0.0260	-0.248	0.9995
0	0.49	6.0	7.5	0.0262	-0.248	0.9998
1	0.49	4.0	6.0	0.0253	-0.248	0.9992
1	1.19	1.0	12.0	0.0258	-0.249	0.9991
1	3.23	1.0	30.0	0.0256	-0.248	0.9996

(*) EGC, $r_0 = 0.056$ cm.

TABLA 2. Valores de $E'_{1/2}$ obtenidos de la representación de E frente a $\ln g_{rs}$ (m, β, ξ_A, ξ_B) para el sistema Tl^+ (A) / $Tl(Hg)$ (B) en KNO_3 0.2 M. $C_A^* = 2.0$ mM. $D_A = 1.72 \cdot 10^{-5}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$. $D_B = 0.99 \cdot 10^{-5}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$. $T = 25$ °C.

w	m_{Hg} mg.s ⁻¹	t_i s	I_0 $\mu A \cdot s^{-1}$	Pendiente V	$E'_{1/2}$ V	Coefficiente de correlación
0	(*)	(*)	15,0	0.0260	-0.464	0.9999
1	(*)	(*)	18.0	0.0260	-0.465	0.9999
0	0.49	3.0	9.6	0.0270	-0.462	0.9996
1	0.49	1.0	9.0	0.0255	-0.463	0.9999
1	1.19	1.0	7.5	0.0245	-0.455	0.9996
1	3.23	1.0	36.0	0.0239	-0.450	0.9986

(*) EGC, $r_0 = 0.056$ cm.

forma dada por las ec. (1) después de un tiempo de reposo, son las siguientes:

$$\hat{D}_A C_A = \hat{D}_B C_B = 0 \quad (7)$$

$$D_i = \frac{\partial}{\partial t} - D_i \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{a^2}{3r^2} \frac{\partial}{\partial r} \quad (8)$$

$$\left. \begin{array}{l} t=0, r > r_0 \\ t > 0, r \rightarrow \infty \end{array} \right\} : \quad C_A = C_A^* \quad , \quad C_B = 0 \quad (9)$$

$$t > 0, r \rightarrow -\infty : \quad C_A = 0 \quad , \quad C_B = C_B^* \quad (10)$$

$$t > 0, r = r_0 :$$

$$D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right)_{r=r_0} = \frac{I(t)}{nFA(t_s)} \quad (11)$$

$$C_B(0, t) = C_B^* + \frac{3}{4\pi nF r_0^2} \int_0^t I(t) dt \quad (12)$$

$$\frac{I(t)}{nFA(t_s)} = k_f C_A(0, t) - k_b C_B(0, t) \quad (13)$$

Procediendo de forma análoga a la descrita en la ref. 2, encontramos para las concentraciones superficiales de las especies A y B las siguientes expresiones:

$$C_A(0, t) = C_A^* - C_A^* N(m, t, t_i) [F(m, \beta) - \epsilon_A F_1(m, \beta) + \epsilon_A^2 F_2(m, \beta)] \quad (14)$$

$$C_B(0, t) = C_B^* + \frac{9C_A^*}{2(6m+7)} \epsilon_A N(m, t, t_i) \quad (15)$$

La concentración de la especie A no se ve afectada por las condiciones de contorno (10) y (12), y es idéntica a la deducida en la ref. 2. Por lo tanto, esta suposición no tiene incidencia en la expresión para el tiempo de transición, τ , para el que se obtiene:

$$\frac{1}{N_s} = \tau^n \beta_\tau^2 [F(m, \beta) - \epsilon_0 \beta_\tau^2 \tau^{1/6} F_1(m, \beta) + \epsilon_0^2 \beta_\tau^2 \tau^{1/3} F_2(m, \beta)] \quad (16)$$

Si sustituimos las ecs. (14) y (15) en la ec. (13) y además, hacemos las siguientes definiciones:

$$\theta(t) = \theta_0 t \quad (17)$$

$$\theta_0 = \frac{4k_s^2}{D_A} \quad (18)$$

$$\eta(t) = \frac{nF}{RT \ln 10} [E(t) - E^0] \quad (19)$$

$$\mu = C_B^* / C_A^* \quad (20)$$

obtenemos las siguientes ecuaciones para las curvas potencial-tiempo:

$$\begin{aligned} & \theta(t)^{-1/2} N(m, t, t_i) 10^{\alpha \eta(t)} = \\ & = 1 - N(m, t, t_i) [F(m, \beta) - \epsilon_A F_1(m, \beta) + \epsilon_A^2 F_2(m, \beta)] - \\ & - 10^{\eta(t)} \left\{ \mu + \frac{9}{2(6m+7)} N(m, t, t_i) \epsilon_A \right\} \end{aligned} \quad (21)$$

Si $k_s \rightarrow \infty$ (proceso reversible), la ec. (21) se simplifica a

$$\eta(t) = \log \frac{1 - N(m, t, t_i) [F(m, \beta) - \epsilon_A F_1(m, \beta) + \epsilon_A^2 F_2(m, \beta)]}{\mu + \frac{9}{2(6m+7)} N(m, t, t_i) \epsilon_A} \quad (22)$$

Por otra parte, para un proceso totalmente irreversible ($k_s \ll 1$), la ec. (21) se reduce a

$$\eta(t) = \frac{1}{\alpha} \log \frac{1 - N(m, t, t_i) [F(m, \beta) - \epsilon_A F_1(m, \beta) + \epsilon_A^2 F_2(m, \beta)]}{N(m, t, t_i) \theta(t)^{-1/2}} \quad (23)$$



Evidentemente, esta última ecuación tampoco se ve afectada por las condiciones de contorno (10) y (12) y es idéntica a la obtenida en la ref. 2.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las figuras 1 y 2 se muestran los cronopotenciogramas experimentales para el sistema (III), junto con los teóricos obtenidos utilizando el modelo difusional² y el modelo de homogeneidad interna. El valor de E^0 se ha obtenido a partir de $E'_{1/2}$, para el que hemos tomado $E'_{1/2} = -0.465$ V (valor que se obtiene al aplicar el modelo difusional al electrodo de gota colgante). Para los coeficientes de difusión de las especies oxidada y reducida hemos tomado los valores $D_{Tl^+} = 1.72 \times 10^{-5}$ cm²s⁻¹ (obtenido a partir de medidas de tiempo de transición) y $D_{Tl(Hg)} = 0.99 \times 10^{-5}$ cm²s⁻¹⁵. Como puede observarse, si se trabaja con flujos de mercurio pequeños (figura 1), los cronopotenciogramas experimentales son prácticamente coincidentes con los teóricos obtenidos mediante el modelo difusional. Por el contrario, para flujos de mercurio

elevados, los resultados experimentales son intermedios entre los teóricos obtenidos con ambos modelos (figura 2). En consecuencia, se recomienda la utilización de capilares con flujo de mercurio pequeño (<0.50 mg.s⁻¹) en los estudios cornopotenciométricos con el EGM que impliquen formación de amalgama, pues en otro caso, la agitación interna provocada por el crecimiento de la gota no es despreciable, y produce desviaciones importantes respecto al modelo difusional.

EXPERIMENTAL

Los cronopotenciogramas se han obtenido con un potenciostato/galvanostato AMEL 567 (rampa lineal) o un generador de onda cuadrada AMEL 565 (escalón de corriente), utilizando el electrómetro AMEL 563 y el registrador HP-AMEL 862/D.

Se han utilizado dos capilares. El primero de ellos presentaba un flujo de mercurio $m_{Hg} = 0.49$ mg.s⁻¹ a una altura de la columna de mercurio $h = 50$ cm, sumergido en una disolución acuosa de KNO₃ 0.2 M, a un potencial $E = -1.0$ V. El segundo, presentaba, para $h = 62$ cm, un flujo de mercurio $m_{Hg} = 3.23$ mg.s⁻¹, en condiciones idé-

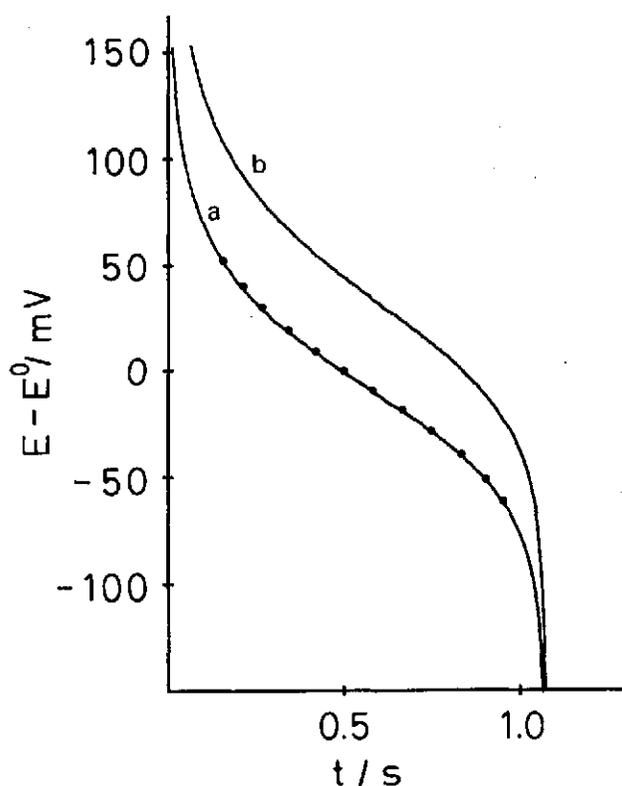


FIGURA 1. Curvas E/t calculadas: a) con la ecuación (5); b) con la ecuación (22). $w = 1$, $I_0 = 9.0 \mu A.s^{-1}$, $t_1 = 1.0$ s, $m_{Hg} = 0.49$ mg.s⁻¹, $D_A = 1.72 \times 10^{-5}$ cm²s⁻¹ ($\xi_{0,A} = 0.405$ s^{-1/6}), $D_B = 0.99 \times 10^{-5}$ cm²s⁻¹ ($\xi_{0,B} = 0.307$ s^{1/6}), $C_A^* = 2.0$ mM, $n = 1$, $\mu = 0$, $T = 25$ °C.

(e): Valores experimentales para el sistema $Tl^+/Tl(Hg)$ en las mismas condiciones. $E'_{1/2} = -0.465$ V.

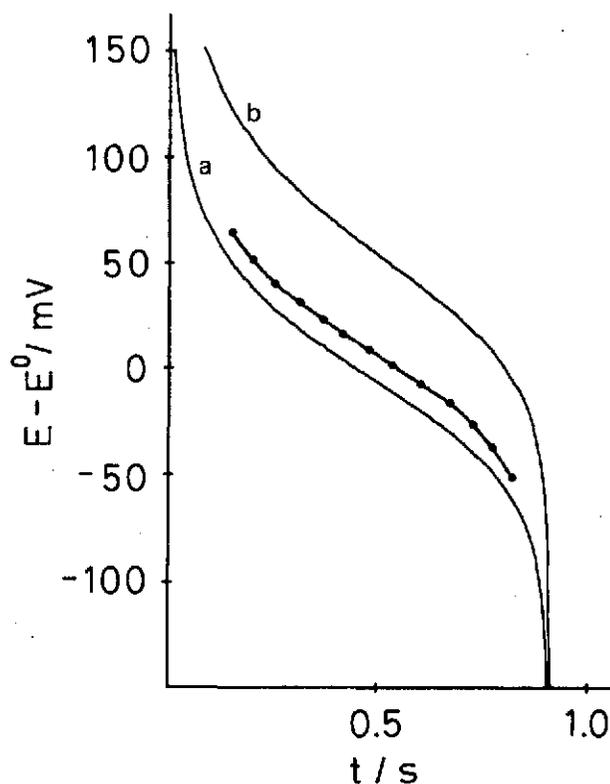


FIGURA 2. Curvas E/t calculadas: a) con la ecuación (5); b) con la ecuación (22). $I_0 = 36.0 \mu A.s^{-1}$, $m_{Hg} = 3.23$ mg.s⁻¹ ($\xi_{0,A} = 0.216$ s^{-1/6}, $\xi_{0,B} = 0.164$ s^{-1/6}). Las restantes condiciones como en la figura 1.

ticas que el anterior. Como electrodo de gota colgante se ha utilizado un METROHM EA290 (de radio 0.06 cm). Los potenciales se refieren en todos los casos al electrodo de calomelanos saturado.

El agua fue bidestilada y el mercurio sometido a purificación electrolítica y destilado tres veces. El resto de los productos fueron MERK del tipo «Reactivo para Análisis».

Las disoluciones electrolíticas se prepararon a partir de otras más concentradas (5.0×10^{-2} M) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (ligeramente acidulada) y TINO_3 , a las que se añadía la cantidad necesaria de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (pH = 4.5) o KNO_3 , respectivamente.

La temperatura se mantuvo constante (25 ± 0.1 °C), y la altura de la columna de mercurio se variaba en cada

caso para obtener el flujo deseado. Las curvas E/t se leyeron directamente del registro gráfico.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 MOLINA, A.; MARTÍNEZ-ORTIZ, F.; ZAPATA, J. and ALBALADEJO, J.: J. Electroanal. Chem., 227 (1987)1.
- 2 MOLINA, A.; MARTÍNEZ-ORTIZ, F. and ALBALADEJO, J.: J. Electroanal. Chem., 251, 249 (1988).
- 3 HEYROVSKÝ, J. and KUTA, J.: Principles of Polarography, Academic Press, New York, 1966.
- 4 GALUS, Z.; GOLAS, J. and OSTERYOUNG, J.: Electrochim. Acta, 32(1987)669.
- 5 BARANSKI, A.; FITAK, S. and GALUS, Z.: J. Electroanal. Chem., 60(1975)175.