

Sobre las ecuaciones de Ruzic para los polarogramas de Kalousek de procesos reversibles $Ox + ne \rightleftharpoons Red$

J. López y F. Vicente*

Departamento de Química-Física. Facultad de Química,
 Burjassot (Valencia)

F. Martínez Ortiz y J. Vera

Departamento de Química Física. Facultad de Ciencias Químicas y Matemáticas. Murcia

Recibido: 11-12-87

Aceptado: 30-12-88

On the equations of Ruzic in Kalousek polarography for reversible process

Summary: The shape of the experimental Kalousek polarograms shown by Cd(II) on the dropping mercury electrode has been compared with the theoretical one. The S_1 and S_2 parameters in Ruzic expressions have been obtained empirically. The usefulness of half branch width, $w_{1/4}$, in K3 and K4 polarograms in order to determine the number of electrons involved in the electrode process has been analyzed.

INTRODUCCIÓN

ECUACIONES DE LOS POLAROGRAMAS DE KALOUSEK¹⁻¹⁰

Las expresiones teóricas de las curvas de intensidad-potencial para procesos reversibles fueron definitivamente establecidas por Ruzic¹¹ a partir del trabajo realizado por Koutecky¹². Ese último evaluó la ecuación general de la intensidad medida, para un proceso reversible, en uno de los semiperíodos del voltaje de onda cuadrada como:

$$M = f_R \cdot t \quad (1)$$

$$i = s_1 i_1 + s_2 (i_2 - i_1) = (s_1 - s_2) i_1 + s_2 i_2 \quad (2)$$

$$s_1 = (2M)^{-7/6} \sum [(2s)^{7/6} - (2s-1)^{7/6}] \quad (3)$$

$$s_2 = (2M)^{-7/6} \sum \{ [(2s-1)^{7/6} - j^{7/6}]^{1/2} - [(2s)^{7/6} - j^{7/6}]^{1/2} \} (-1)^i \quad (4)$$

i_2 corresponde a la intensidad DC para el potencial aplicado durante el semiperíodo en el que se mide i , e i_1 es la corriente del otro semiperíodo. Los valores límite de s_1 y s_2 , calculados por Koutecky son: $s_1 \cong 0.5$ y $s_2 \cong 0.5M^{1/2}$.

Los valores de i_1 e i_2 para las diferentes técnicas son:

	i_1	i_2
K_1	$i_d[X/(1+X)]$	$i(E_{pb})$
K_2	$i(E_{pb})$	$i_d[X/(1+X)]$
K_3	$i_d[AX/(1+AX)]$	$i_d[X/(1+X)]$
K_4	$i_d[X/(1+X)]$	$i_d[AX/(1+AX)]$

Donde $X = \exp[-nF/RT (E_{1/2} - E_{1/2})]$ y $A = \exp[-nF/RT \Delta E]$.

* Autor para correspondencia.



A) Métodos K_1 y K_2

Se pueden distinguir dos casos, cuando el potencial de base de los impulsos se encuentra a valores menos negativos que $E_{1/2}$ (zona residual en DC) y cuando se encuentra a valores más negativos (zona difusiva).

En el primer caso, valores menos negativos, $i(E_{pb})=0$ y las ecuaciones resultan:

$$i_{k1} = (s_1 - s_2) i_d [X/(1+X)] \quad (5)$$

$$i_{k2} = s_2 i_d [X/(1+X)] \quad (6)$$

y para valores más negativos que $E_{1/2}$, $i = i(E_{pb}) = i_d$ y las ecuaciones son:

$$i_{k1} = i_d [(s_1 X + s_2)/(1+X)] \quad (7)$$

$$i_{k2} = i_d [(s_1 X - (s_2 - s_1))/(1+X)] \quad (8)$$

Las intensidades límites, $i_1 = i(X=\infty) - i(X=0)$ resultan:

$$i_{k1} = (s_1 - s_2) i_d \quad (9)$$

$$i_{k2} = s_2 i_d \quad (10)$$

independientemente de la base del potencial aplicado. Son ondas de forma escalonada catódicas las K_2 y anódicas las K_1 . Se puede aplicar sobre ellas todo lo dicho para ondas escalonadas.

B) Métodos K_3 y K_4

Se obtienen ondas en forma de pico, pero que a diferencia de las obtenidas en DP no son simétricas. Si las expresiones son:

$$i_{k3} = (s_1 - s_2) i_d [AX/(1+AX)] + s_2 i_d [X/(1+X)] \quad (11)$$

$$i_{k4} = (s_1 - s_2) i_d [X/(1+X)] + s_2 i_d [AX/(1+AX)] \quad (12)$$

los picos se obtienen (máximo en K_4 y mínimo en K_3) para:

$$X_{k3(\min)} = (b^{1/2} \sqrt{A} - 1) / (A - b^{1/2} \sqrt{A}) \quad (13)$$

$$X_{k4(\max)} = (b^{-1/2} \sqrt{A} - 1) / (A - b^{-1/2} \sqrt{A}) \quad (14)$$

$$b = 1 - s_1/s_2 \quad (15)$$

A frecuencias suficientemente altas $s_1 \ll s_2$ y $b \cong 1$, resulta entonces:

$$X_{\min} \sim 1/\sqrt{A} \quad X_{\max} \sim 1/\sqrt{A} \quad (16)$$

$$E_{\min} \sim E_{1/2} - \Delta E/2 \quad E_{\max} \sim E_{1/2} - \Delta E/2 \quad (17)$$

Ambos picos aparecen a valores próximos a $E_{1/2} - \Delta E/2$,

pero a potenciales menos negativos en K_3 y más negativos en K_4 .

Los valores aproximados, de la intensidad de pico son:

$$i_{k3(\min)} = i_d [s_1 \sqrt{A}/(1+\sqrt{A}) + s_2 (1-\sqrt{A})/(1+\sqrt{A})] \quad (18)$$

$$i_{k4(\max)} = i_d [s_1/(1+\sqrt{A}) - s_2 (1-\sqrt{A})/(1+\sqrt{A})] \quad (19)$$

El primer valor se denomina $i_{p,a}$ y al segundo $i_{p,c}$. Otros valores de intensidades que se miden son:

$$i_{p,t}(K_3) = i(X=\infty) - i(X_{\min}) \quad (20)$$

$$i_{p,c}(K_4) = i(X_{\max}) - i(X=0) \quad (21)$$

se cumplen las relaciones, para procesos reversibles:

$$i_{p,a} = i_{p,c} \quad (22)$$

$$i_{p,t}(K_3) = i_{p,t}(K_4) \quad (23)$$

La obtención de valores de n a partir de las curvas de Kalousek es difícil debido a la complejidad de la función $E=f(i)$. Cualquier intervalo de potencial, para dos valores idénticos de i es función de n , amplitud del impulso (-50mV en nuestro caso) y del número de impulsos aplicados.

EXPERIMENTAL

Los registros polarográficos se han obtenido con un Polarógrafo Polarecord E-506 (Metrohm Herisau). El electrodo auxiliar ha sido de platino y el de referencia Ag/AgCl. Con puente salino saturado de KCl. Las disoluciones se han termostatizado mediante un termostato Heto E-623. Se empleó un tampón de ácido acético (Panreac) y acetato sódico trihidratado (Probus) de calidades pro-análisis. Para la preparación de las disoluciones de Cd(II) se empleó cloruro de cadmio de calidad pro-análisis (Merck).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En K_3 un intervalo de potencial fácilmente medible es la diferencia de potencial entre el mínimo y el valor para el cual i vuelve a tomar el valor cero. En K_4 , sería la diferencia entre el valor máximo y el punto en el que la intensidad tiene valor correspondiente a $E=-\infty$. Ambos incrementos tienen el carácter de una semianchura de rama, ($W'_{1/4}$) y su valor es igual para ambos casos:

$$nF/RT w'_{1/4} = \text{Ln} [((\sqrt{A} - b^{1/2}) (bA - 1)) / ((b^{1/2} A - \sqrt{A}) (1 - b))] \quad (24)$$

La principal dificultad para la utilización de esta ecuación es la dependencia con n de la expresión incluida en el logaritmo, lo que hace necesario un cálculo iterativo para una frecuencia y amplitud del impulso fijas.

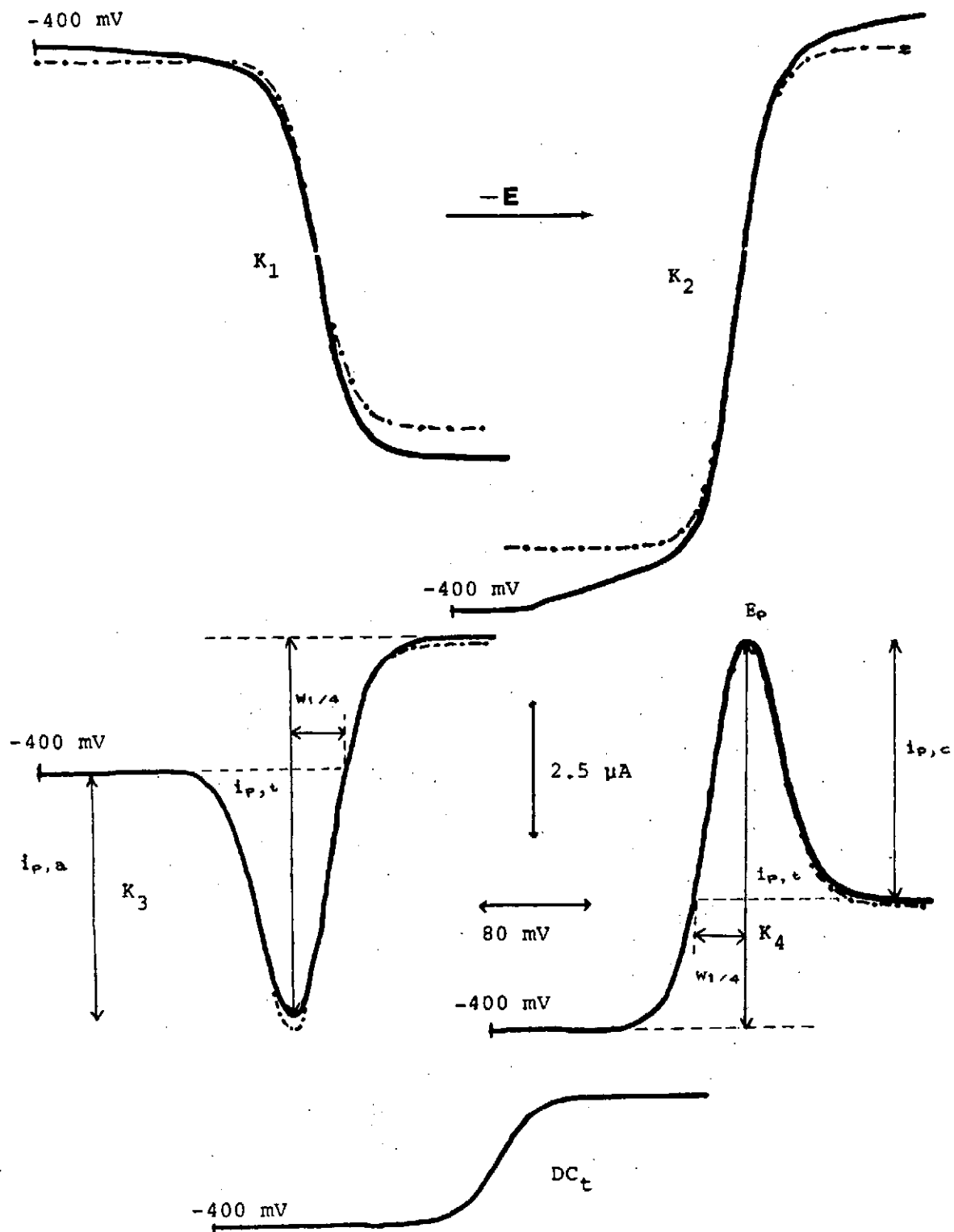


FIGURA 1. Comparación de las ondas experimentales con las ecuaciones teóricas de Ruzic.
 $T=298K$; $[Cd(II)]=4 \cdot 10^{-4}$; $pH=4.8$; $I=0.5$ M; $t=0.8s$; $m=2.63$ mgr/s; $\Delta E=-50mV$;
 $E_{pk_3}=E_{pk_4}=-390mV$; $f_k=75$ Hz.

La variación de las intensidades límite y de pico se ajustan en todos los casos a líneas rectas frente a $M^{1/2}$ y para las intensidades obtenidas en K_3 y K_4 las pendientes son semejantes, tal como predicen las ecuaciones. (Tabla 1).

De el valor de la pendiente obtenemos el valor de s_2 , valor coincidente con el trabulado por Koutecky $s_2 = 0.493M^{1/2} \cong 0.5M^{1/2}$.

De la ordenada en el origen no es posible obtener el

valor de s_1 , debido a la gran dispersión que presentan estos valores; para obtenerlo utilizamos las relaciones:

$$\Delta i(K_3) = |i_{p,a}| - |i_{p,c}| = s_1 i_d \quad (25)$$

$$\Delta i(K_4) = i_{p,c} - i_{p,a} = s_1 i_d \quad (26)$$

Los valores así obtenidos presentan una constancia, (tabla 2) con un valor de s_1 próximo a la unidad (un valor

TABLA 1. Dependencia de i_1, i_p para las ondas Kalousek del Cd(II) con M. T=298 K; $[Cd(II)] = 4 \cdot 10^{-4}$; pH=4.8; l=0.5 M; $i_d = 2.485 \mu A$.
m=2.63mgr/s; $\Delta E = -50$ mV; $E_{pb}(K_3) = E_{pb}(K_4) = -390$ mV; t=0.6 s.

M	K_1	K_2	K_3		K_4	
	$i_1(\mu A)$	$i_1(\mu A)$	$i_{p,a}(\mu A)$	$i_{p,c}(\mu A)$	$i_{p,a}(\mu A)$	$i_{p,c}(\mu A)$
15	-2.61	4.86	-1.50	3.78	3.96	1.74
30	-4.62	6.66	-2.70	5.10	5.16	2.88
45	-5.70	-7.70	-3.65	-5.90	-6.00	-3.80
90	-9.40	10.90	-5.95	8.20	8.20	6.00
180	-13.95	15.30	-9.00	11.25	11.40	9.00

Representación $i(\mu A) = AM^{1/2} + B$

	A	B	r	S_1	S_2
$i_1(K_1)$	1.186	-1.920	.9999	0.89	0.55
$i_1(K_2)$	1.260	0.125	.9999	—	0.58
$i_{p,a}(K_3)$	-0.791	1.604	.999	0.84	0.48
$i_{p,c}(K_3)$	0.796	0.783	.999	2.91	0.49
$i_{p,c}(K_4)$	0.780	0.860	.999	3.18	0.48
$i_{p,a}(K_4)$	-0.766	1.282	.999	0.68	0.47

TABLA 2. Valores de s_1 obtenidos a partir de las ondas K_3 y K_4 del Cd(II) para diferentes M
T=298 K; $[Cd(II)] = 4 \cdot 10^{-4}$; pH=4.8; l=0.5 M; $i_d = 2.485 \mu A$.
m=2.63mgr/s; $\Delta E = -50$ mV; T=0.6s.

$$i_b(K_3) = |i_{p,a}| - |i_a| = S_1 i_d \quad i_c(K_4) = i_{p,c} - i_{p,a} = s_1 i_d$$

M	$i_b(\mu A)$	S_1	$i_c(\mu A)$	S_1
15	2.28	0.92	2.22	0.89
30	2.40	0.96	2.28	0.92
45	2.25	0.91	2.20	0.89
90	2.25	0.91	2.20	0.89
180	2.25	0.91	2.40	0.96

TABLA 3. Valores de semianchura de rama para las ondas K_3 y K_4 del Cd(II) para diferentes valores de M
 $T=298\text{ K}$; $[Cd(II)] = 4 \cdot 10^{-4}$; $pH=4.8$; $l=0.5\text{ M}$.
 $m=2.63\text{ mgr/s}$; $\Delta E=-50\text{ mV}$; $n(\text{teórico})=2$.

t(s)	$f_1(\text{Hz})$	$M_{W_{1/4}}$	(mV), $K_{3W_{1/4}}$	(mV), $K_{4W_{1/4}}$	(mV), teórico
0.6	25	15	28	32	29.9
0.4	75	30	36	34	35.6
0.6	50	30	36	36	35.6
0.6	75	45	36	40	38.6
0.4	150	60	36	36	40.7
1.0	75	75	40	40	42.3
0.6	150	90	40	42	43.6
1.2	75	90	40	40	43.6
0.6	300	180	44	46	48.4

medio de 0.92), que difiere del tabulado por Koutecky (0.5).

Las posiciones de máximos y mínimos se ajustan a lo señalado en la ecuación (17) próximos a $E_{1/2}-\Delta E/2$, a potenciales menos negativos en K_4 .

La semianchura de rama $W'_{1/4}$ tienen también valores próximos a los teóricos (tabla 3). Sin embargo para obtener valores de n es necesario trabajar con una gran sensibilidad, sobre todo para un número de impulsos bajo.

La variación de t , depende por un lado de i_d ($t^{1/6}$) y del número de impulsos ($t^{1/2}$); la representación $\log t/\log i$ conduce a pendientes próximas a 2/3.

Las ecuaciones teóricas reproducen perfectamente las ondas reversibles obtenidas experimentalmente del Cd(II), (fig. 1) utilizando los valores de s_1 y s_2 obtenidas experimentalmente y para $n=2$. Para las ondas escalonadas existe la diferencia de la corriente de carga, ya que esta última no es contemplada teóricamente; las ondas K_3 y K_4 son reproducidas con gran exactitud, aunque las intensidades de pico en K_3 son ligeramente inferiores a las teóricas. Estas ligeras discrepancias son el orden las que corresponden a la aproximación de esfericidad electroquímica supuesta en las ecuaciones de Ruzic.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 RALEK, M.: Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Praga (1952).
- 2 KALOUSEK, M. y RALEK, M.: Chem. Listy (1954), 48, 808.
- 3 BARKER, G.C.: «Progress in Polarography». (1962), Vol. II, pág. 411, Interciencia, New York.
- 4 THOMSON, P.; STRADYN, P. y TUTANE, K.: Zavod. Lab. (1967), 33, 261.
- 5 BOS, M: Anal. Chem. Acta (1978), 103, 367.
- 6 MATSUDA, H.: Elektrochem. (1958), 62, 977.
- 7 KAMBARA, T: Bull. Chem. Soc. Japan (1954), 27, 529.
- 8 KINARD, W. F.; PHILIP, R. H. y PROST, R. C. Anal. Chem. (1967), 39, (13), 1556.
- 9 NÚÑEZ-FLORES, M. A., SANZ, C, MONLEÓN, C. y VICENTE, F.: Portugaliae Electrochem. (1987), Acta 5, 5-15.
- 10 VICENTE, F.; NÚÑEZ-FLORES y SANZ, C.: Electrochimica Acta. (1985), 30 (12), 1723.
- 11 RUZIC, I: J. Electroanal. Chem. (1972), 39, 111.
- 12 KOUTECKY, J.: Coll. Czech. Chem. Comm. (1956), 21, 433.

