

Determinación de coeficientes de difusión a partir de medidas de tiempos de transición en cronopotenciometría con el EGM aplicando la perturbación 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: 8-6-88

Determination of diffusion coefficients from transition time measurements in chronopotentiometry with programmed current applied to the DME after a blank period

Summary: In this paper we use the equations obtained for transition time in chronopotentiometry with programmed current applied to the DME after a blank period in order to determine the diffusion coefficients of species $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ (in $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.2M), Tl^+ (in KNO_3 0.2M), Cr^{3+} (in NaClO_4 0.5M) and Zn^{2+} (in NaNO_3 0.5M). We demonstrate that by means of this method it is possible to obtain accurate values of the diffusion coefficients although there are an important uncertainty in the transition time.

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

INTRODUCCIÓN

La respuesta asociada a una perturbación impuesta a un electrodo ha venido utilizándose para la obtención de diferentes parámetros (cinéticos, dinámicos y termodinámicos), característicos de un sistema físico determinado. En este sentido, las distintas técnicas potencioestáticas han recibido una gran atención, como lo pone de manifiesto el gran número de publicaciones encaminadas al cálculo de estas magnitudes^{1,2}. Sin embargo, resulta sorprendente el escaso interés que para este fin han suscitado las técnicas galvanostáticas, y más concretamente la cronopotenciometría. Esta escasa resonancia se debe, fundamentalmente, a que los electrodos estacionarios (que han sido los

más frecuentemente utilizados con esta técnica) presentan una superficie difícilmente limpia y reproducible.

Recientemente, se ha desarrollado la teoría rigurosa que permite la aplicación de las técnicas cronopotenciométricas al electrodo de gotas de mercurio (EGM), ampliamente utilizado en electroquímica debido a sus especiales características. Entre las técnicas cronopotenciométricas aplicables al EGM, cabe destacar la más reciente, que consiste en la aplicación de una corriente programada después de un tiempo de reposo, t_1 . Esta técnica une las ventajas derivadas del uso del EGM (limpieza y reproducibilidad de la superficie electródica), de la utilización de un tiempo de reposo (que elimina los inconvenientes derivados del uso de los primeros instantes de la vida de la gota³) y de la

* Autor para correspondencia

corriente programada (gran versatilidad de prestaciones).

En este trabajo se desarrolla una aplicación importante de la cronopotenciometría con corriente programada en el electrodo de gotas de mercurio, impuesta después de un tiempo de reposo, consistente en la determinación de coeficientes de difusión a partir de la medida de tiempos de transición, que es el observable más característico en un cronopotenciograma y resulta independiente de los parámetros cinéticos de la etapa de transferencia de carga.

EXPERIMENTAL

Los cronopotenciogramas se han obtenido con un potenciostato galvanostato AMEL 551, modulado por un generador de funciones 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 $m_{Hg} = 0.49 \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$ a una altura de la columna de mercurio $h = 50 \text{ cm}$, a un potencial $E = -1.0 \text{ V}$. El segundo presentaba para $h = 35 \text{ cm}$ un flujo de mercurio $m_{Hg} = 1.74 \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$, en idénticas condiciones que el anterior. Los potenciales se refieren, en todos los casos, al electrodo de calomelanos saturado.

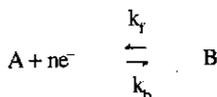
El agua fue bidestilada y el mercurio sometido a purificación electrolítica y destilado tres veces. El resto de los productos químicos fueron MERK del tipo «Reactivo para Análisis».

Las disoluciones electrolíticas se prepararon a partir de otras más concentradas ($5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (ligeramente acidulada), TlNO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (esta última conteniendo HClO_4 10^{-2} M) en agua, a las que se añadía la cantidad necesaria de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{pH} = 4.5$), KNO_3 , NaNO_3 o NaClO_4 , respectivamente.

La temperatura se mantuvo constante ($25 \pm 0.1^\circ\text{C}$) y la altura de la columna de mercurio se variaba en cada caso para obtener el flujo deseado.

FUNDAMENTOS DEL MÉTODO

Si consideramos un proceso de transferencia de carga del tipo



donde k_f y k_b son, respectivamente, las constantes heterogéneas de electroreducción y electrooxidación, aplicamos una perturbación de la forma

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

y utilizamos para el EGM el modelo riguroso de esfera creciendo, el tiempo de transición, τ , viene dado por ⁴:

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

donde

$$N_s = \frac{2I_0}{nFD_A^{1/2} A_0 C_A^*} \quad (3)$$

$$m = w - 1/6 \quad (4)$$

$$\beta_\tau = \left(\frac{\tau}{t_1 + \tau} \right)^{1/3} \quad (5)$$

$$\epsilon_{0,A} = \frac{2D_A^{1/2} (4\pi d)^{1/3}}{(3m_{Hg})^{1/3}} \quad (6)$$

$$F(m, \beta_\tau) = \frac{1}{P_{m,4}} + A(m) \beta_\tau^3 + B(m) \beta_\tau^6 + C(m) \beta_\tau^9 + \dots \quad (7)$$

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

$$B(m) = \frac{7}{2(6m+10)(6m+16)} \frac{1}{P_{m,4}} \quad (8)$$

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

$$F_1(m, \beta_\tau) = A_1(m) + B_1(m) \beta_\tau^3 + C_1(m) \beta_\tau^6 + \dots \quad (9)$$

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

$$B_1(m) = \frac{9}{2(6m+7)(6m+13)} \quad (10)$$

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

$$F_2(m, \beta_\tau) = A_2(m) + B_2(m) + \dots \quad (11)$$

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

$$B_2(m) = \frac{9}{2(6m+10)(6m+16)} \frac{1}{P_{m,4}} \quad (12)$$

$$P_{m,4} \equiv P_{\frac{6m+4}{3}} = \frac{2\Gamma\left(\frac{3m+5}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{6m+7}{6}\right)} \quad (13)$$

siendo d la densidad del mercurio y la Γ la función Gamma de Euler.

Para su utilización práctica resulta más conveniente reescribir la ec. (2) en unidades polarográficas convencionales (τ en s, I_0 en $\mu\text{A}\cdot\text{s}^{-w}$, D_A en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, C_A^* en $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ y m_{Hg} en $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$):

$$\begin{aligned} \frac{410.125\text{nm}_{\text{Hg}}^{2/3} D_A^{1/2} C_A^*}{I_0} &= \tau^m \beta_\tau^2 \{F(m, \beta_\tau) - \\ &\frac{76.9554 D_A^{1/2}}{m_{\text{Hg}}^{1/3}} \beta_\tau \tau^{1/6} F_1(m, \beta_\tau) + \\ &+ \frac{5922.13 D_A}{m_{\text{Hg}}^{2/3}} \beta_\tau^2 \tau^{1/3} F_2(m, \beta_\tau)\} \end{aligned} \quad (14)$$

Si se considera únicamente la corrección esférica de primer orden (que implica la no consideración del término en $\xi_{0,A}^2$ de la ec. (2) se obtiene la siguiente expresión explícita para D_A :

$$D_A^{1/2} = \frac{\tau^m I_0 \beta_\tau^2 F(m, \beta_\tau)}{410.125\text{nm}_{\text{Hg}}^{2/3} C_A^* + 76.9554 \frac{I_0}{m_{\text{Hg}}^{1/3}} \beta_\tau^3 \tau^{m+1/6} F_1(m, \beta_\tau)} \quad (15)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El coeficiente de difusión de la especie A influye tanto en N_s como en $\xi_{0,A}$, de tal forma, que un aumento en D_A lleva implícito tanto una disminución de N_s como un aumento de $\xi_{0,A}$. La conjunción de estos efectos provoca un aumento muy notable en τ , tanto mayor cuanto menor es el valor de w considerado. Este efecto se pone de manifiesto en la figura 1, construida a partir de la ecuación (15) (I_0 , t_1 y m_{Hg} fijos) en la que se observa que, trabajando en las condiciones adecuadas, se puede determinar D_A con una gran precisión, aunque exista una incertidumbre considerable en el tiempo de transición.

Para comprobar la validez del método, este ha sido aplicado a cuatro sistemas experimentales bien conocidos, como son $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}/\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$, $\text{Ti}^+/\text{Ti}(\text{Hg})$, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{Hg})$. En todos los casos se ha utilizado tanto la rampa lineal ($w=1$) como el escalón de corriente ($w=0$), obteniéndose siempre cronopotenciogramas bien definidos y perfectamente reproducibles. Como ejemplo, en la figura 2 se muestran los obtenidos para el sistema $\text{Ti}^+/\text{Ti}(\text{Hg})$ con el escalón de corriente.

Los coeficientes de difusión de las especies Fe^{3+}

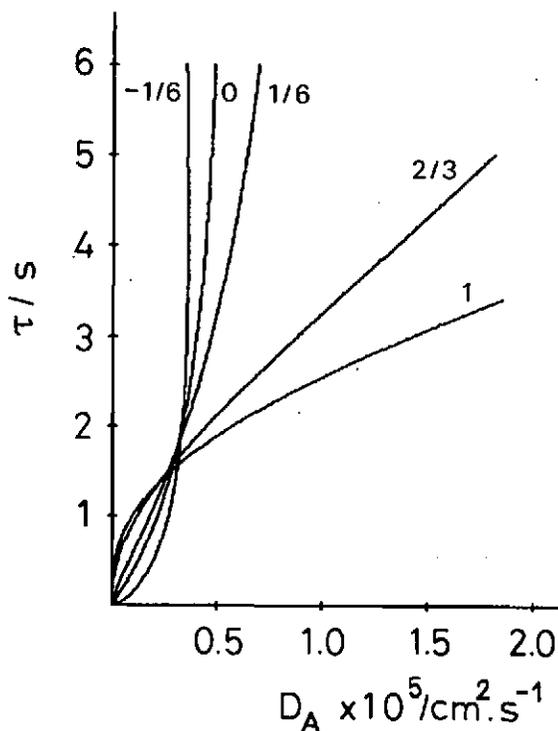


FIGURA 1. Variación de τ con D_A (ec. (15)). $C_A^*=2.0$ mM, $I_0=4.0$ $\mu\text{A}\cdot\text{s}^{-w}$, $t_1=4$ s, $m_{\text{Hg}}=0.5$ $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$, $n=1$. Los valores de w se muestran sobre las curvas.

(C_2O_4) $_3^{3-}$, Ti^+ , Cr^{3+} y Zn^{2+} se han calculado utilizando las ecuaciones (15) - D^1 - y (14) - D^2 - a partir de valores de tiempos de transición experimentalmente en diversas condiciones (concentración de especie electroactiva comprendida entre 1 y 3 mM, flujos de mercurio entre 0.49 y 3.23 $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$, tiempo previo a la aplicación de la perturbación, t_1 , entre 0.5 y 10 s, y valores de I_0 entre 0.5 y 30 $\mu\text{A}\cdot\text{s}^{-2}$). Los valores medios de D^1 y D^2 (junto con las correspondientes desviaciones standards), obtenidos en series de 25 a 30 experimentos para cada una de las cuatro especies, se presentan en la tabla 1. Tal y como se pone de manifiesto en esta tabla, el uso de la corrección esférica de primer orden (ec. (15)) es casi siempre suficiente, exceptuando al sistema $\text{Ti}^+/\text{Ti}(\text{Hg})$ (téngase en cuenta que en este caso $\xi_{0,A} > 0.4$ $\text{s}^{-1/6}$). Por otra parte, y de acuerdo con la discusión realizada anteriormente, se demuestra que el uso de un escalón de corriente resulta ventajoso, frente a la rampa lineal, para la obtención de coeficientes de difusión, aunque en todos los casos se obtienen valores de D_i independientes de las condiciones experimentales.

En la tabla 2 se pone de manifiesto la buena concordancia de nuestros resultados con los obtenidos por otros autores mediante diferentes métodos.

Por todo lo anteriormente expuesto, podemos concluir que la cronopotenciometría con corriente programada en el

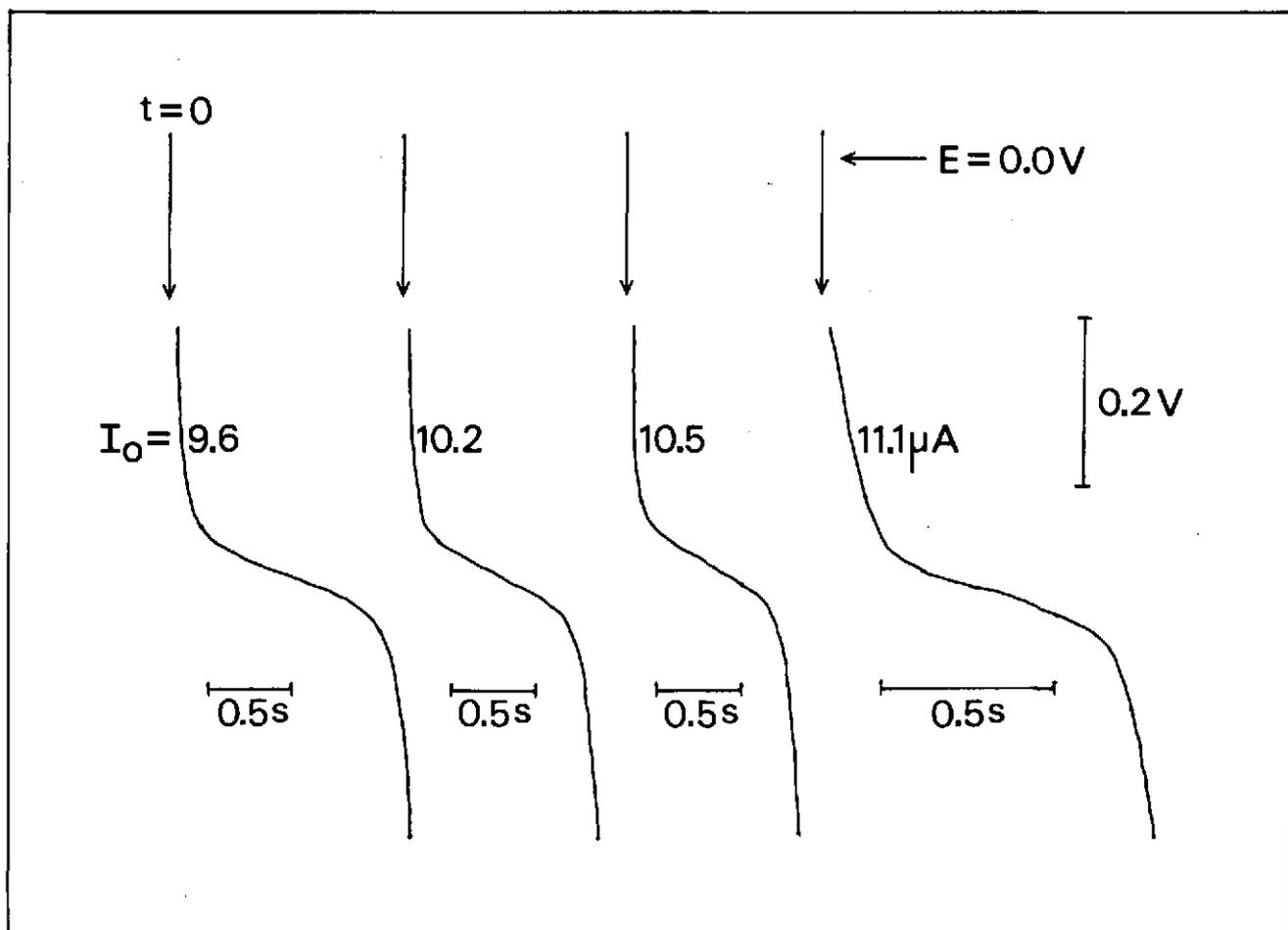


FIGURA 2. Curvas E/t de Ti^+ 2.0 mM en KNO_3 0.2 M para diferentes valores de I_0 . $w=0$, $t_1=3.0$ s, $m_{Hg}=0.49$ mg. s^{-1} , $T=25$ °C.

TABLA 1. Coeficientes de difusión obtenidos a partir de medidas experimentales de tiempos de transición mediante las ecuaciones (15) y (14) — D^1 y D^2 respectivamente— para diferentes especies y condiciones experimentales. $T = 25$ °C.

Especie / Medio	w	$D^1 \times 10^6$	$D^2 \times 10^6$
Fe $(C_2O_4)_3^{3-}$ / $K_2C_2O_4$ 0.2 M	1	6.18 ± 0.10	6.18 ± 0.09
	0	6.20 ± 0.04	6.20 ± 0.02
Ti^+ / KNO_3 0.2 M	1	17.0 ± 0.50	17.3 ± 0.40
	0	16.8 ± 0.30	17.2 ± 0.20
Cr^{3+} / $NaClO_4$ 0.2 M	1	5.87 ± 0.08	5.87 ± 0.07
	0	5.85 ± 0.06	5.86 ± 0.05
Zn^{2+} / $NaNO_3$ 0.5 M	1	8.38 ± 0.09	8.38 ± 0.09
	0	8.40 ± 0.05	8.39 ± 0.05

TABLA 2. Comparación de los coeficientes de difusión obtenidos en este trabajo con los existentes previamente en la bibliografía. T = 25 °C.

Especie	Medio	Referencia	D.10 ⁶ / cm ² .s ⁻¹
Fe (C ₂ O ₄) ₃ ³⁻	0.2. M K ₂ C ₂ O ₄	(*)	6.2
	0.4 M K ₂ C ₂ O ₄	5	5.3
	0.25 M Na ₂ C ₂ O ₄	6	6.1
Tl ⁺	0.2 M KNO ₃	(*)	17.2
	0.1 M KCl	1	17.4
	1.0 M KNO ₃	1	16.5
	0.1 M KNO ₃	7	17.5
Cr ³⁺	0.5 M NaClO ₄	(*)	5.9
	0.5 M NaClO ₄	8	5.9
	1.0 M NaClO ₄	8	5.9
	1.0 M NaClO ₄	9	5.6
Zn ²⁺	0.5 M NaNO ₃	(*)	8.4
	0.1 M KNO ₃	1	6.4
	0.5 M NaNO ₃	10	8.4
	0.5 M NaNO ₃	11	7.2

(*) Este trabajo.

EGM aplicada después de un tiempo de reposo, es una técnica muy precisa para la determinación de coeficientes de difusión, compitiendo con ventaja frente a otras técnicas electroquímicas (como por ejemplo las polarográficas), en las que se obtienen resultados fuertemente dependientes de las condiciones experimentales.

BIBLIOGRAFÍA

- HEYROVSKÝ, J. and KUTA, J.: Principles of Polarography, Academic Press, New York, 1966.
- BARD, A.J. and FAULKNER, L.R.: Electrochemical Methods, J. Wiley, New York, 1980.
- MOLINA, A.; MARTÍNEZ-ORTIZ, F.; ZAPATA, J. and ALBALADEJO, J.: J. Electroanal. Chem., 227(1987)1.
- MOLINA, A.; MARTÍNEZ-ORTIZ, F. and ALBALADEJO, J.: J. Electroanal. Chem., 251, 249 (1988).
- SMITH, D. E. and REINMUTH, W. H.: Anal. Chem., 33 (1961) 482.
- MEITES, L.: «Polarographic Techniques», Wiley, New York, 1965.
- DePALMA, R. A. and PERONE, S. P.: Anal. Chem., 51 (1979) 829.
- ANDREU, R.; RUEDA, M.; GONZÁLEZ-ARJONA, D. y SÁNCHEZ, F.: An. Quim. RSEQ, 81(1985)90.
- ZIELINSKA-IGNACINK, M. and GALUS, Z.: J. Electroanal. Chem., 50(1974)41.
- DEENEN, P.; LINDSTROM, M. and SUNDHOLM, G.: J. Electroanal. Chem., 101(1979)291.
- CHRISTIE, J. H.; PARRY, E. P. and OSTERYOUNG, R. A.: Electrochim. Acta, 11 (1966) 1525.