

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Electromagnetismo



TESIS DOCTORAL

**Aplicación de la medida de impedancias al estudio de
absorción de iones de larga cadena en interfases metal-
solución**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Jesús Mateo Ibáñez

Madrid, 2015

TP
1984
031

Jesús Mateo Ibáñez



* 5 3 0 9 8 6 3 1 3 0 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x-53-031498-2

APLICACION DE LA MEDIDA DE IMPEDANCIAS AL ESTUDIO DE ABSORCION
DE IONES DE LARGA CADENA EN INTERFASES METAL-SOLUCION

Departamento de Electromagnetismo
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense de Madrid
1984



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº

31/84

© Jesús Mateo Ibáñez
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1984
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-3297-1984

Este trabajo ha sido realizado en el Instituto de Química Física "Rocasolano" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. D. José Luis Saiz Velasco, Investigador Científico, por la dirección de esta tesis y al Dr. D. Francisco Colom Polo, Profesor de Investigación, por haber aceptado la colaboración en la dirección de la misma, y sin cuyos conocimientos no hubiera sido posible su realización.

Mi recuerdo al insigne Profesor de Investigación Dr. D. Juan Llopis Marí (q.e.p.d.), bajo cuya dirección se inició el presente trabajo.

De forma especial quiero agradecer a mis compañeros María José González Tejera sus valiosas sugerencias, a José Luis García Soler, Irene Romo, Pedro Durán, José Luis López Penalba y Tomás García Somolinos su ayuda técnica.

I N D I C E

I.- <u>INTRODUCCION</u>	1
1.1. <u>IMPEDANCIA DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA</u>	3
A) <u>Electrodos de mercurio</u>	4
B) <u>Electrodos sólidos</u>	10
1.2. <u>PLAN DE TRABAJO</u>	13
II.- <u>TECNICAS EXPERIMENTALES</u>	15
2.1. <u>ELECTROLITO, DISOLUCIONES Y ELECTRODOS</u>	16
2.1.1. <u>Preparación de la disolución de fondo</u> ...	16
2.1.2. <u>Preparación de las disoluciones de</u> <u>surfactantes</u>	17
2.1.3. <u>Características de los electrodos y trata-</u> <u>miento previo del electrodo de trabajo</u> ..	17
2.2. <u>METODOS ELECTRICOS DE MEDIDA</u>	19
2.2.1. <u>Circuito de corriente continua</u>	19
2.2.2. <u>Características del puente de</u> <u>impedancias</u>	22
2.2.3. <u>Amplificación y visualización de la</u> <u>señal de cero</u>	24
2.2.4. <u>Calibrado. Sensibilidad y precisión</u>	29

III.- <u>IMPEDANCIA ELECTRODICA: RESULTADOS EXPERIMENTALES</u>	
<u>Y DISCUSION</u>	31
3.1. CURVAS DE POLARIZACION POTENCIOSTATICAS DE LAS DISOLUCIONES DE ALQUILSULFONATOS	32
3.2. VARIACION DE LA CAPACIDAD ELECTRODICA EN FUNCION DEL POTENCIAL	33
3.2.1. <u>Disoluciones de pentilsulfonato</u>	34
3.2.2. <u>Disoluciones de nonilsulfonato</u>	38
3.2.3. <u>Disoluciones de tetradecilsulfonato</u>	38
3.3. DESCRIPCION DE LA VARIACION DE LA RESISTENCIA CON EL POTENCIAL DEL ELECTRODO	41
3.4. DESCRIPCION DE LA VARIACION DE LA IMPEDANCIA EN FUNCION DE $\nu^{-1/2}$	43
3.5. DISCUSION TEORICA DEL COMPORTAMIENTO DE LA IMPEDANCIA ELECTRODICA FRENTE A LA FRECUENCIA DE LA CORRIENTE ALTERNA	48
3.5.1. <u>Variación de la impedancia en función</u> <u>de $\omega^{-1/2}$. Circuito de Randles</u>	48
3.5.2. <u>Discusión del circuito complejo</u>	58
3.5.3. <u>Discusión de los valores obtenidos</u> <u>para las componentes del circuito</u> <u>complejo</u>	65
IV.- <u>VARIACION DE LA CAPACIDAD Y RESISTENCIA DEL</u> <u>CIRCUITO EQUIVALENTE EN FUNCION DE LA</u> <u>CONCENTRACION DE LOS SURFACTANTES</u>	84

4.1. DISCUSION DE LA VARIACION DE LAS COMPONENTES C _a Y R _a DEL CIRCUITO COMPLEJO CON LA CONCEN- TRACION DEL TENSOACTIVO	98
V.- <u>ESTUDIO DE LA VARIACION DE LA C_s CON EL TIEMPO</u>	122
5.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES	123
5.2. DISCUSION TEORICA DE LA VARIACION DE C _s CON EL TIEMPO	136
A) <u>Aplicación de la isoterma de Langmuir</u>	138
B) <u>Aplicación de la isoterma de Temkin</u>	139
C) <u>Adsorción controlada por difusión</u>	141
5.3. COMPARACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES CON LAS PREDICCIONES DE LAS TEORIAS SOBRE LA VARIACION TEMPORAL DE C _s	145
VI.- <u>VARIACION DE LA CAPACIDAD EXPERIMENTAL CON LA TEMPERATURA</u>	154
6.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES	155
6.2. DISCUSION TEORICA DE LA VARIACION DE C _s CON LA TEMPERATURA	159
VII.- <u>CONCLUSIONES</u>	162
VIII.- <u>BIBLIOGRAFIA</u>	167
<u>APENDICE</u>	173

SIMBOLOS

- A - Coeficiente de la impedancia de Warburg.
- A_d - Admitancia capacitiva debida a la doble capa electródica.
- A_f - Admitancia faradaíca.
- A_t - $A_d + A_f$. Admitancia total.
- a - Término de repulsión entre las moléculas adsorbidas.
- α - Coeficiente de intercambio electrónico.
- B - Constante electroquímica de equilibrio.
- β - Coeficiente de transferencia electrónica.
- C_a - Capacidad de adsorción.
- C_c - Capacidad calculada $R_e \quad C_e$
- C_d - Capacidad de la doble capa (circuito complejo).
- C_e - Valor de C_s en el equilibrio (tiempo infinito).
- C_s - Capacidad experimental $R_s \quad C_s$
- C_t - C_s en un instante t.
- $C_{\theta=0}$ - Capacidad del electrodo para la disolución de fondo.
- $C_{\theta=1}$ - Capacidad del electrodo a recubrimiento máximo de la superficie.
- C_o - Capacidad de la doble capa en el circuito de Randles.
- C_o - $C_o = C_{\theta=0}$.
- C_1 - $C_1 = C_{\theta=1}$.
- c - Concentración.
- c_{ox} - Concentración del oxidante.

- c_{red} - Concentración del reductor.
- c_x - Concentración a una distancia x del electrodo.
- D - Coeficiente de difusión.
- D_{ox} - Coeficiente de difusión del oxidante.
- D_{red} - Coeficiente de difusión del reductor.
- E - Potencial del electrodo.
- E_{ac} - Energía de activación.
- ΔG - Energía libre de Gibbs.
- F - Faraday.
- g - Coeficiente de repulsión de las partículas adsorbidas.
- θ - Fracción de superficie recubierta por el adsorbato.
- θ_e - Recubrimiento en el equilibrio.
- θ_m - máximo a una concentración dada.
- θ_t - Recubrimiento en un instante t .
- \vec{k} - Constante química de velocidad.
- \overleftarrow{k} - Constante química de velocidad.
- K_a - Constante cinética electroquímica de adsorción.
- K_d - Constante cinética electroquímica de desorción.
- K'_a - Constante cinética de adsorción.
- K'_d - Constante cinética de desorción.
- m - Número de centros activos ocupados por la molécula adsorbida.
- n - Cambio de valencia.
- ν - Inversa de la raíz cuadrada de la frecuencia.
- R - Constante de los gases.

- VII -

- R_a - Resistencia de adsorción.
Resistencia debida a la difusión.
- R_c - Resistencia calculada R_c C_c
- R_d - Resistencia en paralelo con la capacidad de la doble capa.
- R_e - Resistencia del electrolito.
- R_s - Resistencia experimental R_s C_s
- R_t - Resistencia de transferencia (circuito complejo).
- R_o - Resistencia de transferencia en el circuito de Randles.
- T - Temperatura absoluta.
- t - Tiempo.
- τ - $R_a \times C_a$ (tiempo de relajación).
- W - Impedancia de Warburg.
- X_c - $X_c = 1/\omega C_c$.
- X_s - $X_s = 1/\omega C_s$.
- χ - $\chi = \omega^{-1/2}$.
- z_d - Impedancia capacitiva debida a la doble capa electródica.
- z_f - Impedancia faradaica.
- z' - Componente real de $z_t - R_e$.
- z'' - Componente imaginaria de $z_t - R_e$.
- ω - Pulsación ($2\pi f$, siendo f la frecuencia).



I.- INTRODUCCION

La interfase que separa la superficie metálica de un electrodo y la disolución electrolítica en la que está sumergido se comporta al paso de una corriente eléctrica alterna, como un circuito compuesto que se puede representar por una impedancia compleja. Dicho circuito es equivalente a dos impedancias en paralelo: una impedancia capacitativa debida a la doble capa eléctrica, Z_d , y otra de composición variable, Z_f , llamada impedancia faradaica, que corresponde a los diversos procesos que tienen lugar en la mencionada interfase, a saber, difusión y adsorción de iones, descarga de los mismos, etc.

Estas impedancias se expresan como magnitudes complejas para las que se cumple la relación de las correspondientes admitancias

$$A_t = A_f + A_d$$

El análisis de las citadas impedancias nos ofrece la posibilidad de obtener datos característicos de los fenómenos que representan. Así, el estudio de la impedancia capacitativa, Z_d , nos puede revelar datos significativos sobre la estructura de la doble capa eléctrica, mientras que el examen de la impedancia faradaica puede suministrar datos sobre el tipo y cinética de los procesos que transcurren en la interfase investigada. Ahora bien, la separación de ambas impedancias no es inmediata ya que experimentalmente la investigación de la interfase se lleva a cabo me-

diante medidas eléctricas con un puente de impedancias en el que la interfase en cuestión se equipara a una capacidad y una resistencia en serie. A partir de la variación de estas componentes en función de la frecuencia de la corriente alterna y del potencial de polarización del electrodo, se intenta desglosar de la impedancia total, sus componentes, es decir: la impedancia de la doble capa eléctrica y la impedancia faradaica, y a su vez la composición del circuito equivalente a esta última.

La realización de este tipo de análisis exige el desarrollo de una teoría capaz de explicar la formación de la impedancia de la doble capa y su relación con la frecuencia. De este modo, se puede abstraer ésta de la admitancia total, aislar la correspondiente al proceso faradaico y deducir conclusiones sobre dicho proceso a partir de los datos obtenidos.

1.1. IMPEDANCIA DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA

Una de las dificultades mayores de la resolución de la impedancia total en sus componentes proviene de la necesidad de conocer exactamente en cada circunstancia la participación de la doble capa eléctrica (1). Este conocimiento es difícil de lograr ya que requiere la medida de la interfase electródica en condiciones en que el electrodo sea perfectamente polarizable, es decir, cuando la interfase se comporta como una capacidad sin fugas al variar el potencial del electrodo.

La aproximación a este estado ideal se puede conseguir si se opera con soluciones electrolíticas extremadamente puras,

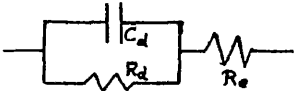
libres de sustancias oxidables o reducibles y con superficies electródicas limpias y homogéneas en su estructura y con respecto al paso de corriente. Estas condiciones son relativamente fáciles de alcanzar con electrodos líquidos, por ejemplo de mercurio, en tanto que con electrodos sólidos las dificultades experimentales son considerables. Esta es la razón por la que los estudios con electrodos de mercurio son más abundantes y los resultados más coherentes (2). A continuación exponemos los resultados obtenidos con este tipo de electrodos.

A) Electrodos de mercurio

La estructura de la doble capa se ha estudiado provechosamente mediante medidas de impedancia de un electrodo de gotas de mercurio. El empleo de este tipo de electrodos cumple ventajosamente con las condiciones estipuladas anteriormente sobre pureza, homogeneidad y reproducibilidad de la superficie metálica. En cuanto a la técnica experimental, el método de medida de impedancias con electrodo de gotas de mercurio se ha desarrollado tan extensamente que la mayoría de los datos que se publican sobre este tema proceden de su aplicación tanto en medios acuosos como no acuosos (3). No obstante, los resultados obtenidos sólo son aplicables a la interfase mercurio-electrolito.

Estos estudios se han centrado principalmente en la comprobación de alguna teoría de la doble capa y por ello investigan detenidamente la variación de la capacidad diferencial (derivada parcial de la densidad superficial de carga respecto al po-

tencial) con el potencial, o la segunda derivada de la tensión superficial frente al potencial en la curva electrocapilar, en aquella zona en que no ocurre electrolisis alguna. Esta relación es esencial en toda teoría de la doble capa (4). Sin embargo, hay otros dos aspectos que han sido extensamente examinados en dichos trabajos: a) Si existe un pequeño paso de corriente, es decir una componente resistiva, que acompaña a la capacidad de la doble capa, y b) si dicha capacidad varía en función de la frecuencia de la corriente alterna cuando se mide con corrientes de pequeña amplitud.

Ya los primeros experimentos de Grahame (5) demostraron que la capacidad de la doble capa sobre un electrodo de gotas de mercurio es independiente de la frecuencia entre 60 y 5000 Hz en soluciones de electrolitos inertes e igualmente inalterable aparece la resistencia del electrolito. Por ello, la impedancia del electrodo se podrá representar por una capacidad y una resistencia en serie. Sin embargo, Bockris *et al.* (6) detectaron una pequeña pero consistente variación de la capacidad con la frecuencia, aún en condiciones de soluciones de extrema pureza y superficies muy limpias. Esta variación se puede interpretar como debida a una resistencia que actua en paralelo con la capacidad y por ello, la impedancia del electrodo de mercurio se podría representar por el circuito: . Dicha resistencia R_d varía notablemente con la frecuencia de la señal eléctrica.

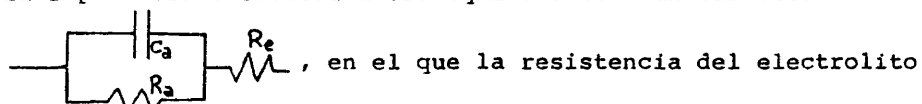
Según la teoría de la doble capa de Grahame, una varia-

ción de la capacidad con la frecuencia en un electrodo idealmente polarizable sólo puede aparecer en el caso de una etapa lenta que retrase el proceso de formación de la doble capa. Ya que en este tipo de electrodos y disoluciones inertes no existe influencia alguna de la difusión de los iones, y si existe se demuestra teóricamente que es despreciable o menor que los errores de medida, el fenómeno observado queda inexplicado. Ante esta tesitura, Bockris *et al.* completan la teoría y explican los resultados según las siguientes ideas.

La estructura de la doble capa sobre el electrodo de mercurio está constituida por una primera capa de moléculas de agua que se adsorben fuertemente sobre la superficie metálica. Esta adsorción restringe considerablemente las oscilaciones de las moléculas, con lo cual sus periodos de relajación aumentan de modo notable y caen dentro del orden de las frecuencias utilizadas. En consecuencia, los dipolos moleculares dejan de seguir las variaciones del campo eléctrico y se origina un desfase que depende de la frecuencia aplicada. Los autores demostraron que esta restricción de movimientos se puede representar en la impedancia de la doble capa como equivalente a una resistencia y una capacidad en paralelo. En el caso de un electrodo idealmente polarizado dicha resistencia tiene un valor infinito, mientras en casos no ideales la resistencia posee un valor finito dependiente de la frecuencia. Esta teoría esbozada a grandes rasgos es la actualmente admitida.

Al mismo tiempo, Grahame, en los trabajos citados, estudió la influencia de algunas sustancias tensoactivas sobre la es

estructura de la misma. Así, la variación de la capacidad de la do
ble capa con el potencial en disoluciones de octanol presentaba
dos máximos que correspondían a la adsorción y desorción súbita
de una monocapa de alcohol sobre la superficie electródica. En
estas condiciones, la capacidad aparecía prácticamente indepen-
diente de la frecuencia mientras que la resistencia variaba con-
siderablemente con ésta, siendo mayor a menor frecuencia. Estos
resultados se interpretaban con gran exactitud si se supone que
la impedancia electródica era equivalente a un circuito



R_e se halla en serie con un condensador C_a debido a la capa ad-
sorbida y con constante dieléctrica del octanol, y una resisten-
cia R_a que depende del potencial. Esta resistencia R_a en parale-
lo con la capacidad, engloba los fenómenos de adsorción y difu-
sión de la sustancia tensoactiva con respecto a la superficie
electródica.

Así pues, se puede resumir que la superficie de un elec-
trodo de mercurio idealmente polarizado, si no está contaminado,
se comporta frente a una pequeña señal de corriente alterna, a
un valor dado de potencial, como una impedancia formada por una
capacidad y una resistencia en serie que apenas varían con la
frecuencia. Por el contrario, en el caso que haya adsorción de
impurezas o sustancias surfactantes, se observarán fuertes va-
riaciones de las componentes eléctricas mencionadas. Estas varia-
ciones son las que precisamente se han tomado como base para los
estudios de adsorción sobre electrodos y superficies metálicas

de sustancias tensoactivas y la estructura de la interfase electródica resultante.

Los trabajos posteriores a las explicaciones de Grahame confirmaron el acierto de sus ideas y demostraron que, por ejemplo, la adsorción de compuestos alifáticos sobre electrodos de mercurio disminuye la capacidad del electrodo porque estas moléculas aumentan el espesor de la doble capa y disminuyen la constante dieléctrica. Para una concentración dada del compuesto la adsorción es mayor y, por consiguiente, el valor de la capacidad es menor, a potenciales próximos al de carga cero de la superficie electródica. Al aumentar la carga del electrodo y por tanto la intensidad de su campo eléctrico, aparece un desplazamiento de la sustancia adsorbida por otra de mayor constante dieléctrica, es decir, por moléculas de agua en el caso de disoluciones acuosas. Al alcanzar el potencial valores extremos, tanto en sentido positivo como negativo, la sustitución de la sustancia tensoactiva es completa y esto se refleja en la emergencia de picos en las curvas capacidad-potencial, en aquellos pasos de potencial donde la velocidad del cambio de adsorción es grande.

Como hemos indicado, la capacidad y resistencia debida a la adsorción de un surfactante son muy sensibles a las variaciones de frecuencia, de modo que la magnitud y sentido de los cambios revelan valiosos datos sobre los procesos de adsorción y difusión de dichas sustancias.

Estos procesos de adsorción de iones y moléculas neutras en la interfase metal-solución se han estudiado intensivamente durante los últimos años (7). Aunque se han aplicado diversas

técnicas experimentales tales como el método culostático (8), de rectificación (9), de salto de potenciales (10) y polarografía modulada (11), la mayor parte de los datos publicados han sido obtenidos mediante medida directa de impedancias. De este modo la cinética de adsorción de sustancias tensoactivas en la interfase disolución-mercurio se ha investigado a través de dos procedimientos: variación de la capacidad de la doble capa con la frecuencia de una corriente alterna de pequeña amplitud y dependencia de la capacidad con el tiempo.

El aspecto teórico de la variación de la capacidad de la doble capa con la frecuencia y la posibilidad de distinguir mediante este método los procesos controlados por una etapa de difusión o de adsorción de la sustancia fué inicialmente desarrollado por Frumkin *et al.* (12). Posteriores trabajos de Lorenz (13) y Delahay (14) ampliaron estos estudios a procesos regidos por difusión y alguna otra etapa lenta en la adsorción, por ejemplo, dimerización del adsorbato, o bien controlados simultáneamente por difusión y adsorción.

La variación de la capacidad con el tiempo es en general debida a la existencia de una etapa lenta de difusión de la sustancia, o de adsorción, que rige el proceso total. Los resultados obtenidos hasta ahora indican que para moléculas orgánicas sencillas el proceso está regido generalmente por la difusión de las mismas desde la solución, siendo la etapa de adsorción de la molécula relativamente rápida. Es decir, que la cinética de adsorción está controlada por la difusión de las moléculas a la superficie del electrodo completamente limpia. Este tipo de proce-

Los estudios de este tipo se han investigado con frecuencia (15) y se han publicado recientemente algunas revisiones sobre el tema (7). Se observa en general que el recubrimiento del electrodo en un tiempo dado está determinado por la naturaleza de la isoterma de adsorción y de este modo se ha calculado la variación del recubrimiento con el tiempo a partir de las ecuaciones de isotermas conocidas, tales como la isoterma lineal o de Henry (16), la de Langmuir (17) o cualquier isoterma arbitraria.

B) Electrodos sólidos

Los problemas que plantean las superficies sólidas son mucho más complejos. En ellos aparece en primer lugar la gran dificultad de obtener superficies reproducibles, que rindan resultados constantes, al someter los electrodos al mismo tratamiento de preparación. En segundo lugar, hay que buscar o conocer la zona de potenciales en la cual el electrodo se comporta como un electrodo idealmente polarizable y que, como es sabido, depende de la naturaleza del material electrodo y de la homogeneidad de la superficie. Por último, al tratarse de electrodos estacionarios el peligro de contaminación es mayor y se requiere utilizar disoluciones purísimas que minimicen la adsorción de impurezas.

No obstante, a pesar de estas dificultades, el estudio de la impedancia electrodo con metales sólidos ha sido abordado con frecuencia, por ejemplo con Zn, Ag, Cd, Cu, Bi, etc (19), especialmente con los metales nobles y entre ellos con gran pre-

ferencia el platino (20). Los resultados obtenidos hasta ahora con los electrodos de platino presentan gran similitud con los discutidos anteriormente para el mercurio. Las curvas capacidad-potencial medidas con pequeñas señales de corriente alterna a frecuencia constante muestran un mínimo en un intervalo de potenciales que es intermedio entre las zonas de desprendimiento de hidrógeno y oxígeno en soluciones ácidas. Se supone que esta capacidad mínima corresponde a la doble capa pura. Desgraciadamente no se han obtenido valores suficientemente concordantes de la misma para poder deducir conclusiones seguras sobre la doble capa. Los resultados se interpretan bajo los puntos de vista esbozados para el mercurio.

La capacidad de la doble capa pura no debe variar con la frecuencia de la corriente alterna. En el caso de que esto último ocurra, la variación es debida a la relajación de las moléculas de agua adsorbidas en la interfase electródica. Ahora bien, la variación observada en algunos casos (20) es mayor que la medida sobre mercurio; esto puede indicar que además de los fenómenos de relajación del dieléctrico de la interfase intervienen modificaciones de la superficie electródica, la cual complica extraordinariamente el problema. Aunque no se ha llegado a un acuerdo sobre el valor verdadero de la capacidad de la doble capa sobre el platino, sí se coincide en que las discrepancias provienen del distinto tratamiento previo que se ha aplicado a cada electrodo con distintos fines experimentales y de la presencia de impurezas en la disolución. La adsorción de impurezas reduce el valor de la capacidad medida.

Esta última propiedad se ha utilizado para medir la adsorción de una serie de sustancias tensoactivas sobre metales (19) y especialmente sobre electrodos de Pt (21). Según se resume en esta última cita bibliográfica, la adsorción de sustancias orgánicas sobre Pt presenta ciertas características comunes: la quimisorción de las sustancias es seguida de una disociación de las mismas, las heterogeneidades de la superficie parecen repartirse de modo uniforme, y el grado de adsorción depende notablemente del potencial del electrodo. Así, en disoluciones de alcoholes se observa la deshidrogenación de los mismos al adsorberse, la isoterma de adsorción es del tipo Frumkin-Témkin y la velocidad de adsorción decrece exponencialmente con el recubrimiento.

La variación de la adsorción de compuestos orgánicos con el potencial muestra un máximo (una típica curva de campana) a potenciales entre la adsorción de hidrógeno y oxígeno, esto es, en la región en que la doble capa se comporta como una capacidad ideal. A potenciales más catódicos o más anódicos, la sustancia orgánica es desplazada por la adsorción de hidrógeno u oxígeno, respectivamente. Esto indica que hay una adsorción competitiva entre el hidrógeno u oxígeno del H_2O y la sustancia orgánica en la cual el predominio de la especie adsorbida depende de la zona de potenciales estudiada.

La adsorción sobre Pt de sustancias orgánicas que contienen azufre ha sido escasamente estudiada por el método de impedancias, solamente la adsorción de tiourea en medio ácido sobre diversos metales, entre ellos el Pt (22), ha merecido amplia aten

ción. Los resultados indican que existe una fuerte adsorción del compuesto orgánico, tal vez con ruptura del enlace C-S, lo cual se manifiesta por una notable disminución de la capacidad de la doble capa al aumentar la concentración de la sustancia. Del mismo modo, la capacidad total en serie del sistema disminuye notablemente al aumentar la frecuencia de la corriente alterna, por ejemplo, de 60 Hz a 110 KHz. A altas frecuencias la capacidad adquiere un valor de 13 a 15 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ el cual no varía con el potencial. Los autores interpretan estos resultados según las ideas de Frumkin (4), quién representa los fenómenos de adsorción mediante dos condensadores en paralelo, uno corresponde a la adsorción de la sustancia y el otro a la capacidad de la doble capa. El valor de la capacidad a altas frecuencias, e independiente del potencial, sería el verdadero de la doble capa, 34 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, el cual por la adsorción de tiourea queda reducido a 13-15 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

1.2. PLAN DE TRABAJO

A la vista de los datos aportados por la bibliografía se emprendió un trabajo de investigación cuyo objetivo fundamental es detallar la estructura física de la interfase metal-disolución mediante la aplicación de un método eléctrico a un sistema en cuya fase líquida existan especies iónicas tensoactivas. Se eligieron como tensoactivos los compuestos alquil-sulfonatos de estructura lineal: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{SO}_3\text{Na}$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{SO}_3\text{Na}$ y $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{SO}_3\text{Na}$, los cuales difieren en la longitud de su cadena. Como disolvente se utilizaron disoluciones de ácido perclórico

rico 0,1N.

Dicha investigación se llevó a cabo a través de las siguientes etapas:

- a) Estudio de la variación de la impedancia electródica con el potencial del electrodo manteniendo constante la frecuencia de la señal de corriente alterna aplicada y la concentración del alquil-sulfonato en la disolución.
- b) Estudio de la influencia de la frecuencia de la corriente alterna sobre los valores de la impedancia electródica cuando el electrodo se polariza a potencial constante y la concentración de la disolución se mantiene también constante.
- c) A partir de las variaciones de la impedancia con la frecuencia determinar el circuito eléctrico equivalente a la interfase electródica que mejor describa los datos obtenidos experimentalmente.
- d) Estudio de la impedancia de la interfase en función de la concentración de las disoluciones a valores dados de las variables eléctricas.
- e) Variación de la impedancia con el tiempo a potencial electródico y frecuencia de la corriente alterna constantes.
- f) Influencia de la temperatura sobre la estructura de la interfase, reflejada en las variaciones de la impedancia.

II. TECNICAS EXPERIMENTALES

2.1. ELECTROLITO, DISOLUCIONES Y ELECTRODOS

2.1.1. Preparación de la disolución de fondo

Como hemos mencionado en la introducción, es de importancia fundamental cuidar la pureza de las disoluciones empleadas, ya que la presencia de ciertas sustancias extrañas, aún en pequeñas concentraciones, envenena el electrodo y el estado superficial de éste es un factor decisivo en la medida de capacidades. Con este fin se tomaron una serie de precauciones para la preparación de la disolución de fondo a partir de ácido perclórico.

El agua utilizada en las disoluciones se purificó filtrándola primeramente a través de un filtro Millipore de 0,45 μ de tamaño de poro y a continuación por un lecho de resinas de intercambio iónico mixto con el fin de eliminar las sales. Este agua se destila a continuación en un aparato destilador de vidrio en presencia de permanganato potásico en medio básico (hidróxido sódico). En esta etapa se oxidan las posibles impurezas de materia orgánica. El agua así obtenida se redestila en corriente de nitrógeno. El ácido perclórico empleado era de marca Merck para análisis.

La disolución preparada se purifica de nuevo mediante electrolisis durante un tiempo mínimo de 48 horas. Para ello se aplicó una intensidad de corriente continua de 10 a 20 mA de valor a dos electrodos de platino de gran superficie. El tiempo in

dicado se considera suficiente para que las posibles impurezas se depositen en los electrodos correspondientes. Durante la electrolisis se agitó la disolución mediante burbujeo de nitrógeno purificado.

Una vez realizada esta pre-electrolisis, la disolución de fondo se transvasa por presión de un flujo de nitrógeno a la célula de trabajo o previamente a un matraz donde se prepara la disolución del surfactante con una concentración determinada (23).

2.1.2. Preparación de las disoluciones de surfactante

Para cada uno de los alquil-sulfonatos elegidos se pesan las cantidades correspondientes a las distintas concentraciones y se depositan en matraces de 250 cc, que es la capacidad aproximada de la célula. La disolución de fondo, impulsada por N_2 como se explica en el apartado anterior, va llenando los matraces, que se engrasan actuando sobre un juego de llaves del matraz de pre-electrolisis.

Se procede a continuación a la agitación de cada uno de los matraces para conseguir la rápida disolución del surfactante, quedando así ésta preparada para su estudio en la célula.

2.1.3. Características de los electrodos y tratamiento previo del electrodo de trabajo

Para obtener directamente el valor de la impedancia de un electrodo mediante medidas con un puente de Wheatstone, es

necesario que la impedancia correspondiente al electrodo auxiliar que cierra el circuito de corriente alterna, y que se encuentra en serie con la del electrodo de trabajo, sea despreciable frente a la del último. Con este objeto se dispone frente al electrodo experimental, un contra-electrodo, formado por una lámina de platino platinado, de 50 mm de altura por 30 mm de ancho, curvada en forma de cilindro abierto por una generatriz. En el eje de ese cilindro y a la mitad de su altura se coloca el electrodo de trabajo. Este último consiste en una pequeña esfera metálica (véase más abajo), cuya superficie es muy pequeña frente a la del electrodo auxiliar, de modo que su impedancia será mucho mayor que la de este último.

Se utilizaron diversos electrodos de trabajo los cuales se obtuvieron a partir de un hilo de platino cuya punta se fundía a la llama de un soplete consiguiendo superficies aproximadamente esféricas. Estos hilos se introducen en tubos de vidrio que se cierran por soldadura junto a la esfera de platino de forma que la superficie final del electrodo de trabajo resulta un casquete esférico cuyas dimensiones se miden en un microcomparador con un error menor de 10^{-2} mm.

La disposición relativa de los dos electrodos del circuito de corriente alterna (el de trabajo y el auxiliar de medida de impedancias) es siempre la misma, de tal modo que las líneas de corriente se distribuyen de una forma regular.

El tratamiento previo del electrodo de trabajo es uno de los factores más decisivos en los resultados de las medidas. Ha de conseguirse la eliminación de las impurezas de su superficie

de tal manera que estas no interfieran en la medida de los valores de la impedancia sobre el metal y que estos sean lo más reproducible posible.

Con este objeto, el electrodo de trabajo se limpia previamente en mezcla crómica para disolver posibles impurezas depositadas en la superficie. Posteriormente, una vez enjuagado con agua bidestilada, se introduce en una llama hasta que el platino alcanza una temperatura elevada (incandescencia) manteniéndolo en estas condiciones durante 30 segundos como mínimo, tiempo suficiente para que la posible materia orgánica absorbida en la superficie del electrodo se elimine por combustión. Finalmente, se deja enfriar para evitar que al cambiar bruscamente de temperatura surjan tensiones mecánicas en el metal y en el vidrio que puedan llegar a romper este último. Una vez a temperatura ambiente, se introduce ya en la célula para comenzar las medidas.

2.2. METODOS ELECTRICOS DE MEDIDA

2.2.1. Circuito de corriente continua

La polarización del electrodo de trabajo se consigue mediante un potencióstato Wenking 68 FR 0.5, el cual alimenta un circuito que comprende la célula electrolítica con el electrodo de trabajo, la disolución y el electrodo auxiliar de polarización. De este modo se impone a voluntad una diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y otro de referencia cuyo potencial es constante.

Este último es un electrodo de calomelanos unido a la di

solución a través de un puente salino (Fig. 1). La finalidad de este puente consiste en evitar que el cloruro potásico del calomelanos pase a la célula por difusión.

Dada la baja impedancia de salida del potencióstato existe el peligro de que el mismo aparato introduzca un elevado nivel de ruido en el puente de Wheatstone, lo cual haría imposible conseguir el equilibrio del mismo. Por otra parte, la señal de corriente alterna del puente puede derivar al circuito de polarización de corriente continua influyendo en la propia señal. Estos inconvenientes se superan casi totalmente intercalando una gran carga (resistencia pura) en el circuito de polarización. En este montaje se ha utilizado una resistencia de 8,2 M Ω , que ha dado buenos resultados.

Al existir una carga elevada en serie con la célula, la polarización en ésta es muy poco sensible a los cambios de potencial, siendo éstos suaves y lentos. A pesar de esta lentitud de respuesta, las ventajas antes citadas junto con la supresión de las variaciones bruscas de corriente de polarización al actuar manualmente sobre el potencióstato, han hecho recomendable esta solución.

El uso del potencióstato para imponer los potenciales deseados al electrodo de trabajo respecto al de referencia, representa una gran ventaja frente a la polarización potenciométrica que se venía utilizando hasta ahora, ya que así se asegura un potencial determinado sin las fluctuaciones con el tiempo que llevaba consigo el empleo del potenciómetro. También se evitan las capacitancias y autoinductancias que eran necesarias con tal sig

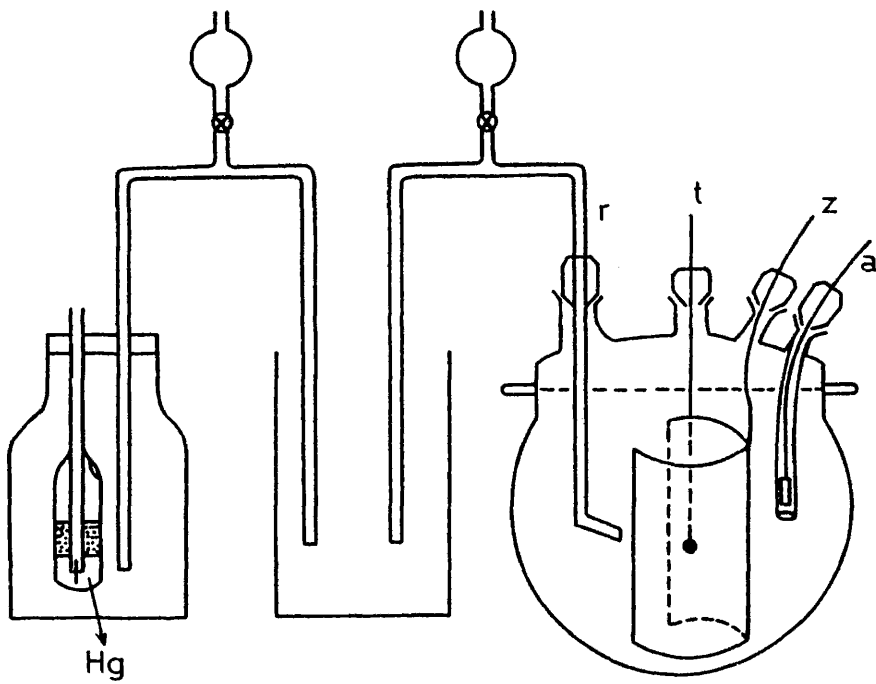


FIGURA 1

Célula electrolítica de trabajo

tema (24).

En el método potencioestático es necesario que el electrodo de trabajo esté unido a tierra. Esto ha imposibilitado el empleo de la tierra de Wagner (25), pero en cambio, al tener el vértice D del puente a potencial de tierra (Fig. 2) se simplifica notablemente el apantallamiento de esa parte del puente.

La diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el auxiliar de referencia, se mide con un milivoltímetro Philips PM 2343 de alta impedancia (10 ó 100 M Ω según la escala) en paralelo con el potencioestado. La elevada impedancia de entrada de este voltímetro hace que este no afecte al circuito de tensión del potencioestado, que por otra parte, introduciría un error en la medida, pues la resistencia citada anteriormente en el circuito de polarización, altera las condiciones normales de funcionamiento del aparato.

2.2.2. Características del puente de impedancias

El puente utilizado es del tipo de Wien (26), una de cuyas ramas es la célula electrolítica. Dicha célula es la rama problema del puente y consta de cuatro electrodos sumergidos en una disolución de electrolito (Figs. 1 y 2). La corriente continua de polarización se introduce mediante un electrodo auxiliar (en este caso una lámina de platino brillante de dimensiones 5,0x11,2 mm) (a) y de trabajo (t) ya descrito. El potencial de este electrodo de trabajo se mide frente a uno de referencia (r), que en nuestro caso ha sido de calomelanos saturado. Finalmente,

la señal de alterna se introduce entre el electrodo de trabajo y uno auxiliar de medida de impedancias (z), construido con una lámina de platino como se explicaba anteriormente. La medida de la impedancia se realiza entre estos dos últimos.

El generador de señales es un oscilador Wavetek 131 A, con una banda de frecuencias entre 0,2 y 2×10^6 Hz. La señal de alterna pasa al puente por intermedio de un transformador de aislamiento de relación 1/1 debidamente blindado.

A la salida del generador hay también conectado un frecuencímetro Advance TC 11 que permite conocer en cada momento la frecuencia de la señal empleada.

El transformador 1/1 utilizado para frecuencias inferiores a los 5 kHz es de marca Sullivan apantallado tanto exteriormente como entre el circuito primario y el secundario. Este último está bobinado en dos mitades y sus extremos conectados de forma que se eviten capacidades respecto a tierra. Para frecuencias superiores, se emplea un segundo transformador construido en el propio Instituto Rocasolano con las características anteriores, pero con núcleo de ferrita.

Las ramas AB y BC del puente (Fig. 2) están constituidas por dos cajas de resistencias en 4 décadas, Sullivan, anti-inductivas, y apantalladas, de 10.000 Ω cada una. La rama de medida está compuesta por otra caja de resistencias en 5 décadas, Marchesi, con las mismas características e igual valor máximo que las anteriores, y por dos cajas de capacidades. La primera de ellas, Sullivan, posee los valores de 1 a 4 μF y la segunda es una caja de 3 décadas, y alcanza hasta 1 μF . Las dos están tam-

bién apantalladas.

El esquema eléctrico del puente (Fig. 2) es análogo al empleado en otros trabajos de estudio de impedancias electrodi-cas.

Los conductores de unión han sido debidamente apantalla-dos. Se ha realizado el conexionado de blindajes y pantallas de manera que no se cerraran espiras entre ellos.

La señal de corriente alterna entre los vértices A y C del puente se visualiza introduciéndola en el canal B de un osci-lógrafo Hewlett Packard 132A de doble rayo. Esto permite conocer constantemente la amplitud de la onda, cuyo valor no debe sobre-pasar los 5 mV para no interferir en la polarización del electro-do de trabajo. Es necesario actuar sobre el atenuador del genera-dor para mantener dicha amplitud según la frecuencia y el equili-brado del puente.

En serie con el secundario del transformador de alimenta-ción del puente, existe un conjunto de dos capacidades en parale-lo cuyo fin es el de interrumpir el paso de corriente continua que podría derivar por este circuito. Lo mismo ocurre en la rama cero del puente.

2.2.3. Amplificación y visualización de la señal de cero

La amplificación de la señal de cero se consigue en dos pasos. En el primero, un amplificador operacional Philbrick Nexus SQ 1, se realimenta negativamente a través de la resisten-cia R_5 (Fig. 3). La resistencia R_4 puede tomar varios valores de

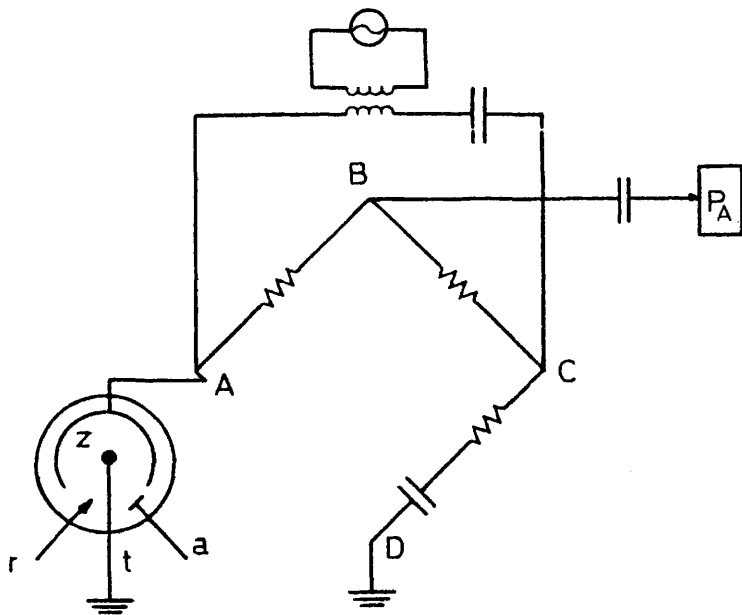


FIGURA 2

Puente de impedancias

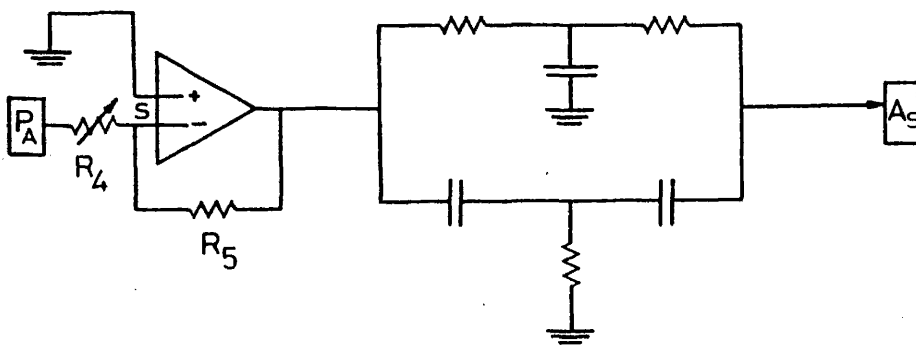


FIGURA 3

Preamplificador y filtro de 50 Hz.

forma que la relación de amplificación puede variar entre 1 y 100.

Esta variación de preamplificación es necesaria, ya que cuando el puente está completamente desequilibrado, la señal de cero, preamplificada, al ser relativamente grande puede superar el valor límite de respuesta del amplificador operacional del segundo paso de amplificación, además de obligar a disminuir la sensibilidad del oscilógrafo. En cambio, según se va corrigiendo el desequilibrio, se puede ir aumentando la preamplificación e ir ganando, por lo tanto, precisión en la apreciación de dicho desequilibrio.

La señal preamplificada pasa a un filtro de doble T para eliminar la influencia de los 50 ciclos de la red (Fig. 3) y después a otro paso de amplificación.

En el segundo paso se emplea otro amplificador operacional Philbrick Nexus SQ 1, realimentado como indica la Figura 4, para conseguir una impedancia de entrada grande, así como tener la posibilidad de disponer de ganancias elevadas.

La realimentación, en este caso, se consigue con una doble T donde son variables R_8 , R_9 , C_5 y C_6 . Las capacidades mencionadas pueden tomar tres valores, y están conectadas a un único conmutador.

Las resistencias utilizadas son de precisión y permiten elegir 11 valores discretos, lo cual posibilita la selección de 33 frecuencias diferentes, con valores comprendidos entre 20 Hz y 200 kHz. También en este caso un solo mando con 11 posiciones actúa sobre las tres resistencias.

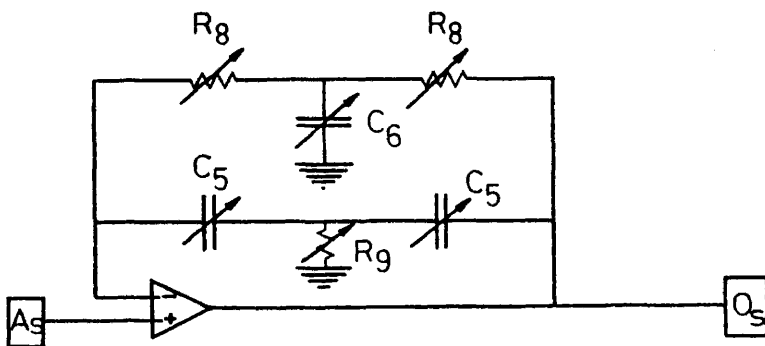


FIGURA 4
Amplificador selectivo

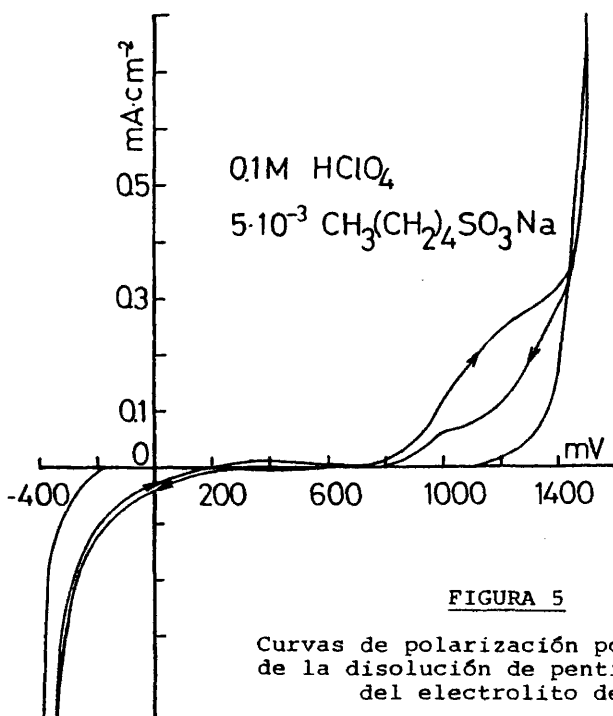


FIGURA 5
Curvas de polarización potencioestáticas de la disolución de pentilsulfonato y del electrolito de fondo.

La selectividad de este último paso de amplificación hace innecesario otro tipo de filtros, ya que por sí solo es suficiente para eliminar las frecuencias que no interesan.

La utilización de estos amplificadores con realimentación negativa permite mejorar las características de respuesta a la frecuencia de entrada, disminuyendo notablemente la distorsión de la onda. Por otro lado, como ha señalado Sluyters *et al.* (27), estos amplificadores son de respuesta lenta y pueden introducir errores en aquellas medidas cuya capacidad varía con el tiempo. Este peligro se ha eliminado tomando las lecturas a los tres minutos de haber impuesto el potencial, un periodo igual al recomendado por estos autores, o bien cuando se ha establecido el equilibrio.

El potencial del punto S (Fig. 3), al ser siempre muy próximo al de tierra en la realimentación negativa (tierra virtual), permite disminuir los efectos de posibles parásitos en el vértice B (Fig. 2) incluso antes de conseguir el equilibrio (28).

Se han blindado todos los conductores reduciendo al mínimo su longitud y utilizando cajas apantalladas para las resistencias, capacidades y amplificadores.

Además, ya que el vértice D está unido a la masa, al conseguir el equilibrio del puente de impedancias, la rama de cero queda a potencial de tierra. Así, se consigue eliminar las capacidades parásitas en esta rama y disminuir notablemente las perturbaciones introducidas por el propio operador (29).

Se ha utilizado el canal A del oscilógrafo Hewlett-Packard, anteriormente citado, como indicador del equilibrio del

punte. De este modo uno de los rayos se utiliza como señal de cero, y el otro nos da constantemente la imagen de la señal, como ya se ha descrito.

2.2.4. Calibrado. Sensibilidad y precisión

Se ha realizado el calibrado del puente de impedancias para todo el campo de frecuencias dentro del cual se puede conseguir una amplificación selectiva.

Se han calibrado por separado los valores de las resistencias y capacidades, ya que ninguna de las resistencias patrón de que se disponía era puramente resistiva. Las resistencias de hilo bobinado dan generalmente, para frecuencias mayores de 10 kHz, una componente inductiva que no se puede equilibrar con el aparato y que si se emplean valores altos en las resistencias patrón hacen perder precisión, incluso cuando la frecuencia es inferior a 1 kHz. Las resistencias de carbón presentan una fuerte capacidad para valores bajos de frecuencia (menores de 120 Hz), lo cual disminuye notablemente el grado de precisión en esta zona de frecuencias.

Las condiciones del puente se han elegido de modo que, en situación de equilibrio, se pueda conseguir la máxima sensibilidad. Esto se alcanza si las medidas se llevan a cabo con los mismos valores de impedancia en las ramas 1 y 2 del puente (30).

En el calibrado de las resistencias, los valores de precisión (p) y sensibilidad (s) obtenidos se representan en la tabla 1, donde p viene dado en tanto por ciento, s en ohmios y la

frecuencia en hercios. En las medidas de resistencia el caso más desfavorable se da cuando la resistencia patrón es menor de 2,5 ohmios; en este caso, si la frecuencia es menor de 100 Hz la precisión es menor del 2%.

El calibrado de capacidades se ha llevado a cabo con valores patrón del orden de 1 μF y de 0,1 μF y dentro de un intervalo de frecuencias comprendido entre los 25 y los 10.000 Hz. La precisión y la sensibilidad obtenidas con los valores altos de capacidad han sido respectivamente del orden de 0,5% y 0,005 μF .

Con bajas capacidades los resultados han sido del 1% y 0,001 μF . Este último valor es la máxima resolución del aparato en lo que respecta a capacidades.

Tabla 1

Orden de magnitud en la medida de resistencia			
ν Hz	$1 < R < 10$	$10 < R < 10^2$	$10^2 < R < 10^3$
$\nu < 10^2$	para 2,5 Ω p = 2% s = 0,05 Ω	p = 0,5% s < 0,5 Ω	
$10^2 < \nu < 10^3$	p = 2% s = 0,05 Ω	p = 0,05% s = 0,05 Ω	p = 0,05% s = 0,5 Ω
$10^3 < \nu < 10^4$	p = 2% s = 0,05	p = 0,05% s = 0,05	
$\nu > 10^4$	para 10 Ω p = 0,5% s = 0,05 Ω	p = 0,5% s = 0,05 Ω	p = 0,05% s = 0,5 Ω

III.- IMPEDANCIA ELECTRODICA: RESULTADOS
EXPERIMENTALES Y DISCUSION

3.1. CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIOSTATICAS DE LAS DISOLUCIONES DE ALQUILSULFONATOS

Las curvas potenciostáticas intensidad-potencial obtenidas en condiciones de equilibrio para las disoluciones de los tres alquilsulfonatos, a concentraciones que varían de $5 \cdot 10^{-3}$ a $5 \cdot 10^{-10}$ M de pentilsulfonato, de $5 \cdot 10^{-10}$ a $5 \cdot 10^{-15}$ M de nonilsulfonato y de $5 \cdot 10^{-9}$ a $5 \cdot 10^{-18}$ M para el alquilsulfonato de cadena más larga, en medio HClO_4 0,1M, no presentan, en general, rasgo específico alguno excepto una notable sobretensión en la descarga de iones hidrógeno o de oxígeno al aumentar la concentración de la sustancia tensoactiva (Fig. 5). Solamente en las disoluciones más concentradas de pentilsulfonato se observa una onda en la zona de potenciales anódicos que se inicia aproximadamente a 850 mV (ecs) y adquiere una intensidad constante de unos $\approx 0,3 \text{ mA/cm}^2$ a 1,2 V. Al aumentar el potencial anódico a 1,45 V, se inicia el desprendimiento de oxígeno. Como se observa en la Fig. 5, al disminuir el potencial a partir del desprendimiento de oxígeno en condiciones de equilibrio, presenta la misma onda pero con notable histéresis, lo cual sugiere que esta onda de la curva de polarización es debida a la adsorción de la sustancia tensoactiva y no al proceso límite de difusión de la misma. Estas curvas se comparan con la del electrolito de fondo HClO_4 0,1M.

Por otro lado, las curvas de polarización demuestran que

las sustancias tensoactivas no son atacadas electroquímicamente en las condiciones experimentales estudiadas y por tanto no sufren alteración en su composición. Estos resultados reflejan solamente la actividad interfacial de las sustancias.

3.2. VARIACION DE LA CAPACIDAD ELECTRODICA EN FUNCION DEL POTENCIAL

Como se ha dicho anteriormente, para cada uno de los tres surfactantes se han estudiado, a distintas concentraciones, las variaciones de la resistencia y capacidad en serie del circuito equivalente en función del potencial de polarización y la frecuencia de la señal de alterna aplicada.

Primeramente, procedemos a analizar la variación de dicha capacidad en función del potencial a frecuencia y concentración constantes, y a continuación, en función de la frecuencia a potencial y concentración fijos.

El hecho de dar más importancia al estudio de la variación de la capacidad que al de la resistencia, es debido a que la última corresponde fundamentalmente a la conductividad propia de la disolución, siendo mucho menos representativa de los fenómenos de superficie que nos interesan.

Para cada surfactante se han elegido unas concentraciones y una zona de variación de potencial tales que el estudio de la capacidad resulte lo más comparable posible para los tres casos y a su vez refleje claramente los fenómenos de superficie estudiados. En todos los casos, una vez establecido el potencial

se han dejado transcurrir tres minutos antes de equilibrar el puente y realizar las medidas por los motivos indicados en la parte experimental. También y con el fin de conseguir mejores resultados en este estudio comparativo, se utilizan dos frecuencias de corriente alterna, 784 y 6.000 Hz, para cada uno de los tres sulfonatos.

El experimento se inició siempre mediante aplicación de un potencial negativo, el cual es desplazado a intervalos de tiempo constantes hacia valores cada vez más anódicos (curva anódica) hasta llegar al máximo valor positivo (1,2 V). A continuación se invierte la secuencia de potenciales hasta llegar de nuevo al potencial de partida (sentido catódico o curva inversa).

A continuación describimos los resultados obtenidos para cada compuesto sulfónico.

3.2.1. Disoluciones de pentil-sulfonato ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{SO}_3\text{Na}$)

Para este surfactante se ha elegido una concentración de $5 \cdot 10^{-7} \text{M}$, ya que con esta disolución se puede estudiar más claramente cada una de las etapas del proceso.

Los valores extremos del potencial fueron -100 y $+1.000 \text{ mV}$ (ecs), tomándose los puntos intermedios necesarios para poder dibujar las curvas con el detalle necesario. Los resultados obtenidos se deben comparar con las curvas capacidad-potencial de la disolución de fondo (Fig. 6).

Con corrientes alternas de baja frecuencia, el estudio de la variación de la capacidad en función del potencial presen

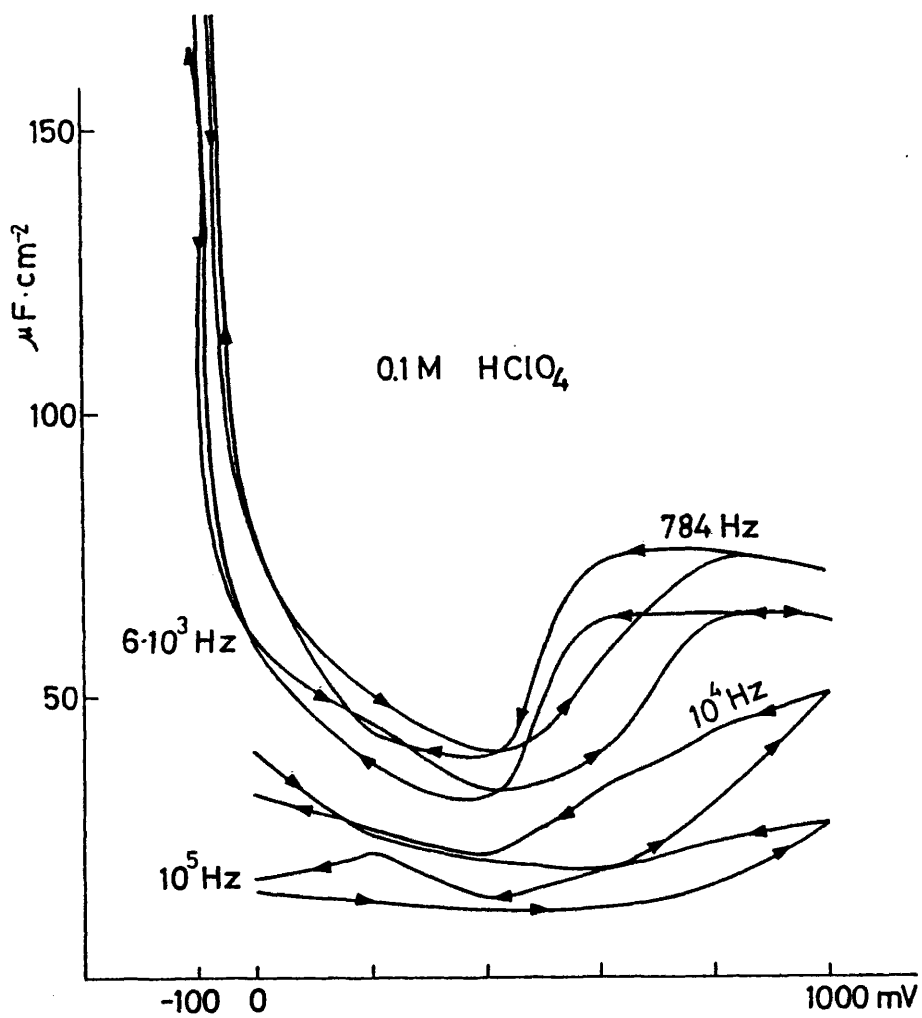


FIGURA 6

Variación de la capacidad del electrodo C_s con el potencial en la disolución de fondo.

ta al valor inicial de -100 mV arriba indicado una capacidad superior a $200 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (máximo valor que para la superficie del electrodo utilizado nos permitía medir el aparato). A continuación se observa en primer lugar una rápida caída de la capacidad a medida que incrementamos el potencial del electrodo, la cual se va suavizando para valores próximos a +100 mV ($40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$). En este punto se puede considerar como el borde izquierdo del valle de la curva de capacidades que corresponde a la zona de la doble capa eléctrica y adsorción del tensoactivo y que aparece posterior al desprendimiento de hidrógeno (Fig. 7).

La capacidad adquiere un valor mínimo de $30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ para un potencial de 350 mV comenzando después el ascenso con una inclinación aproximada de 45° entre 450 y 800 mV. A más altos potenciales, la capacidad aumenta rápidamente hasta alcanzar un valor de $112 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Este último tramo corresponde a fenómenos previos al desprendimiento de oxígeno.

La curva inversa y hasta +900 mV, coincide con la curva anódica, iniciándose a partir de este valor una onda de histéresis de tal manera que entre +550 y +450 mV ambos recorridos son paralelos. Como consecuencia de esta histéresis, el valle de capacidades es sensiblemente más estrecho que el formado en la curva de potencial creciente, ya que las capacidades a bajos potenciales coinciden prácticamente, superponiéndose en la zona de desprendimiento de hidrógeno.

Como se puede observar en la Fig. 7, al aumentar la frecuencia de la corriente alterna aplicada, los valores de la capacidad del electrodo C_g disminuyen en toda la región de potencia-

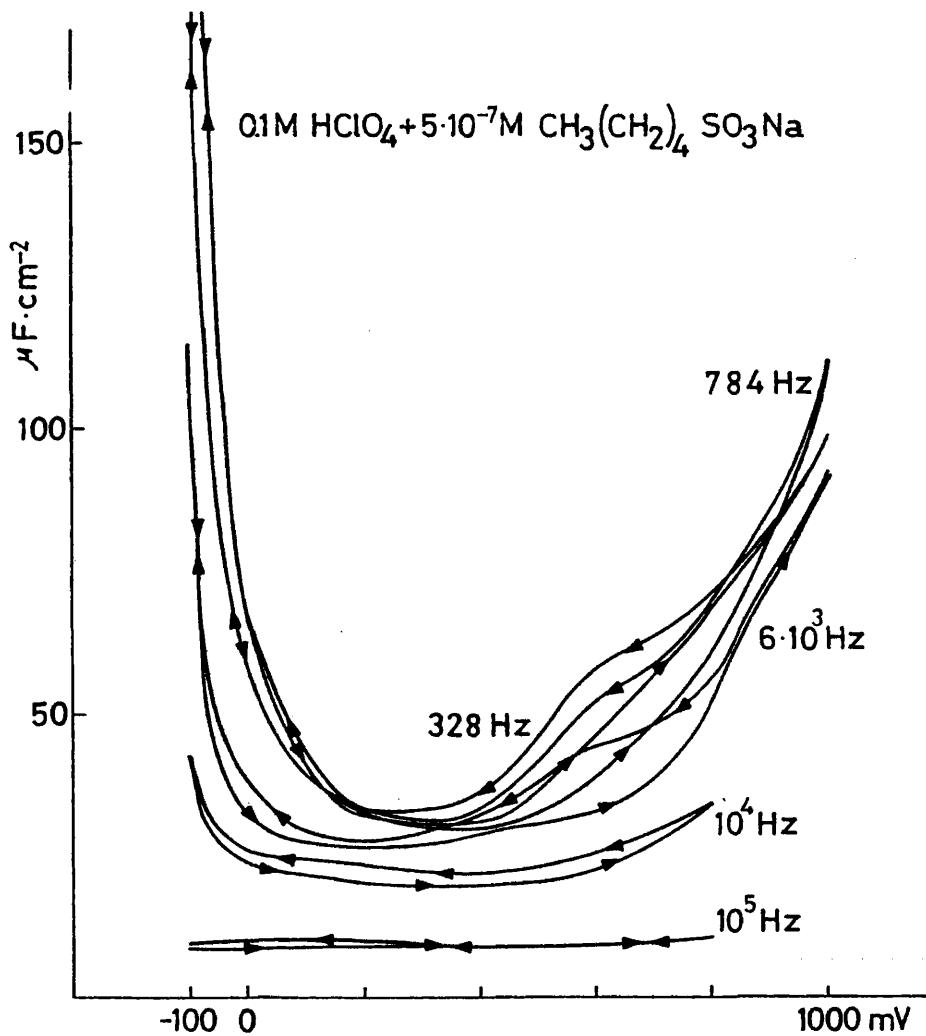


FIGURA 7

Variación de la capacidad del electrodo de Pt en disoluciones de pentilsulfonato en función del potencial a concentración y frecuencia de la corriente alterna aplicadas constantes.

les y tanto la onda como la histéresis de la curva tienden a desaparecer. A 10^5 Hz, se obtiene un valor bajo de la capacidad que aparece independiente del potencial.

3.2.2. Disoluciones de nonilsulfonato ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{SO}_3\text{Na}$)

Se ha escogido la misma concentración, $5 \cdot 10^{-7}$ M, para este surfactante, por las razones ya citadas. Ahora en cambio se llega a +1.200 mV como máximo potencial, manteniéndose el mínimo en -100 mV. Los resultados se recogen en la Fig. 8.

Como se observa en la figura, las curvas obtenidas al variar el potencial del electrodo son de hábito semejante a las discutidas en la Fig. 7. Se debe remarcar, sin embargo, que, dadas las mismas condiciones experimentales, las curvas presentan una mayor histéresis y una mayor anchura del valle de capacidades, lo cual indica una más fuerte adsorción de este surfactante sobre el electrodo. Por otro lado, se observa el mismo efecto de la frecuencia de la corriente alterna sobre los valores de las capacidades ya señalado.

3.2.3. Disoluciones de tetradecilsulfonato ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{SO}_3\text{Na}$)

Para esta sustancia, que posee la cadena más larga de carbonos de la familia de surfactantes que estamos estudiando, la concentración elegida fué de $5 \cdot 10^{-9}$ M, es decir, menor que en los tensoactivos anteriores. Las frecuencias estudiadas son las ya indicadas, lo cual permite un estudio comparativo de los tres sulfonatos lo más coherente posible (Fig. 9).

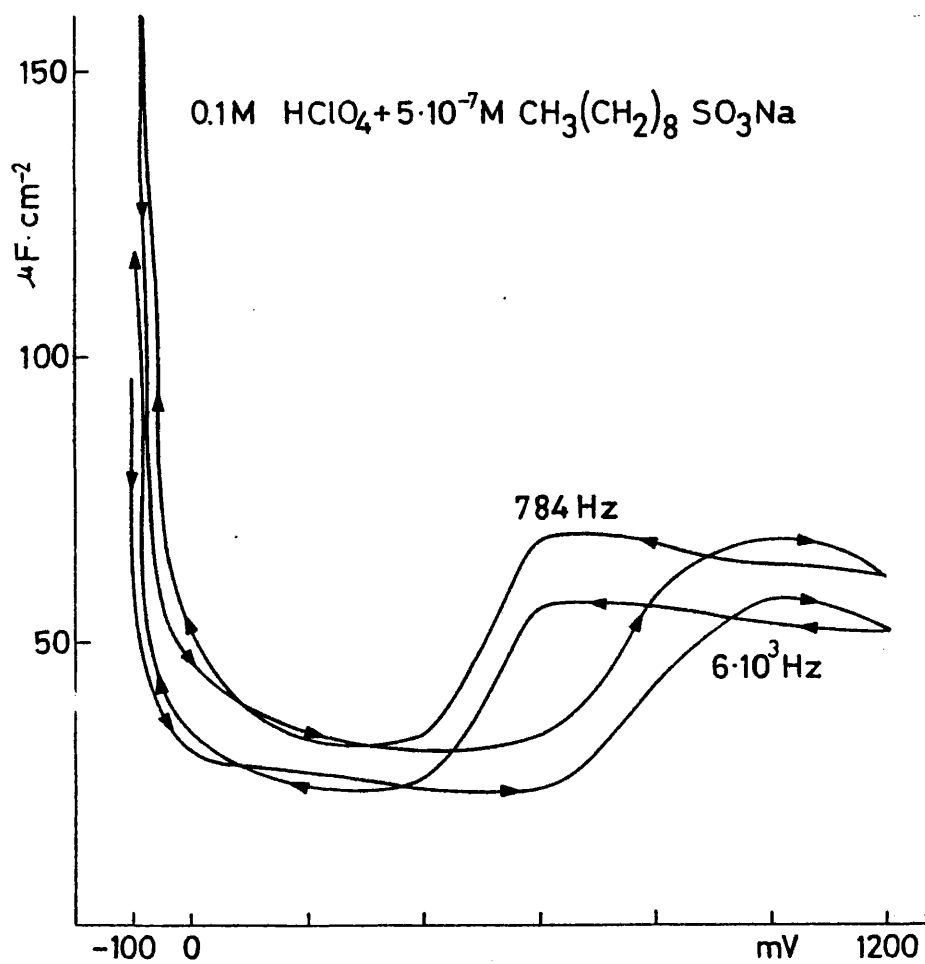


FIGURA 8

Curva capacidad (C_s)-potencial con electrodo de Pt en disoluciones de nonilsulfonato a concentración y frecuencia de la señal de alterna constantes.

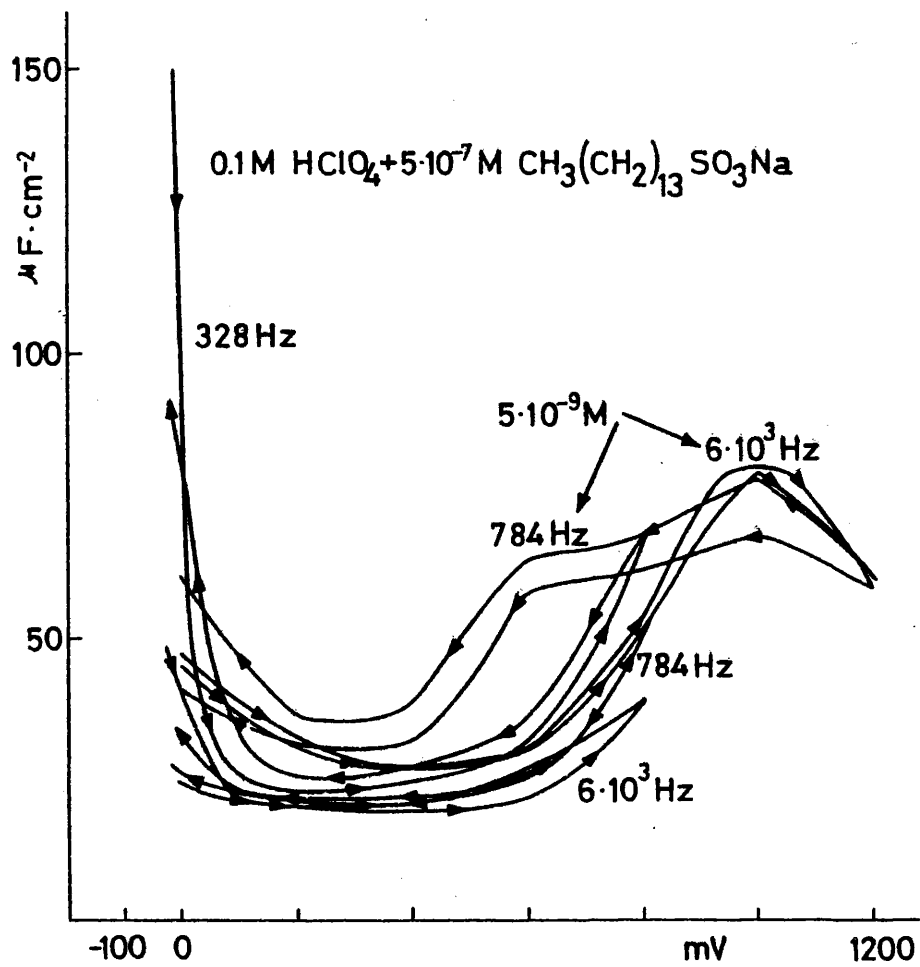


FIGURA 9

Variación de la capacidad del electrodo de Pt en función del potencial en disoluciones de tetradecilsulfonato de concentración constante y medida a frecuencia constante de la corriente alterna.

La influencia del potencial de polarización sobre la onda de histéresis se puede detectar en las curvas correspondientes a disoluciones de $5 \cdot 10^{-7} M$ donde sólo se determinaron capacidades hasta un potencial límite de 800 mV. Como se puede observar, si no se alcanza el potencial electródico de oxidación del Pt, la curva de capacidades no presenta una región de histéresis sino valores muy reproducibles de la capacidad, lo cual indica un estado bastante reversible de la superficie electródica. Al mismo tiempo, este resultado indica que la histéresis es debida a la fuerte oxidación del metal a altos potenciales anódicos.

Las curvas obtenidas para este tensoactivo son similares a las descritas anteriormente, con la diferencia de que al aumentar la cadena carbonada del tensoactivo disminuye la capacidad C_s . Igualmente, se observan los efectos ya mencionados de que el aumento de la frecuencia de la señal de alterna produce una disminución de las capacidades y del área de histéresis.

3.3. DESCRIPCION DE LA VARIACION DE LA RESISTENCIA CON EL POTENCIAL DEL ELECTRODO

Siguiendo el mismo procedimiento descrito en el estudio de las capacidades, se ha medido para los tres surfactantes la resistencia en serie R_s del circuito equivalente en función del potencial del electrodo. En los tres casos y para las concentraciones y frecuencias allí consideradas ($5 \cdot 10^{-7} M$ y 784 y 6.000 Hz), se ha observado una variación de la resistencia respecto al potencial mucho menor que para la capacidad (Fig. 10).

42

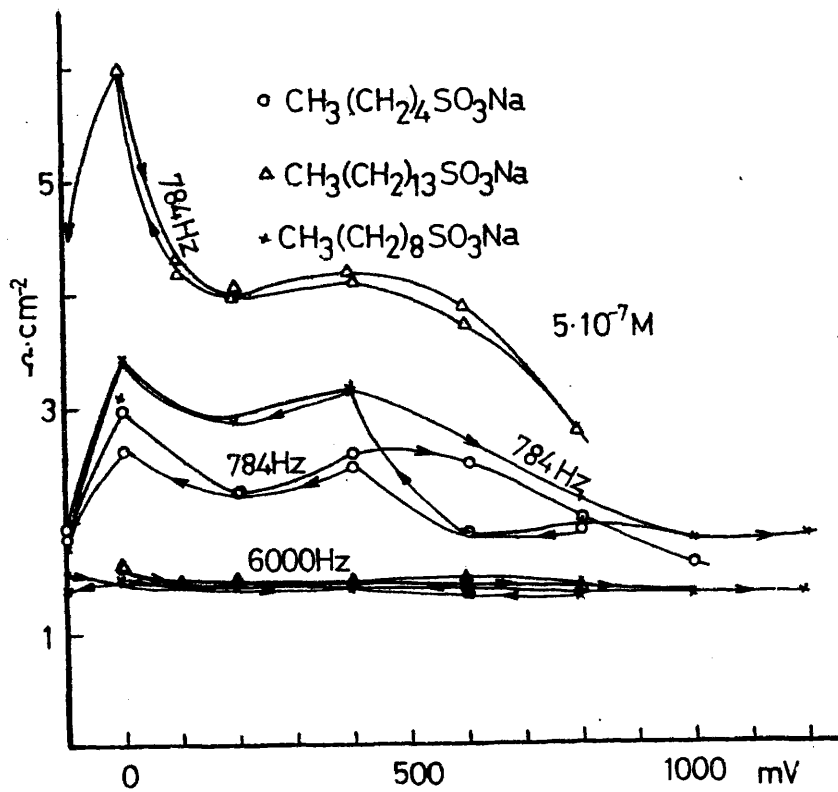


FIGURA 10

Curvas de la resistencia en serie del circuito equivalente en función del potencial del electrodo de Pt en disoluciones de distintos surfactantes a dos valores de frecuencia de corriente alterna.

Para una corriente alterna de 6.000 Hz, los valores de la resistencia medida entre -100 y +1.000 mV, difieren solamente en un 4% o menos del valor máximo de la resistencia. Es decir, que esta resistencia permanece prácticamente constante con el potencial y con el mismo valor para los tres surfactantes.

A 784 Hz esta variación es mayor, aunque de todas formas mucho menor que las fluctuaciones registradas para las capacidades.

Al aumentar el potencial del electrodo a partir de la zona de desprendimiento de hidrógeno, la resistencia pasa por un máximo agudo a 0 mV y otro máximo, más amplio, en torno a 400 mV. Posteriormente la resistencia disminuye a un valor constante en la zona de desprendimiento de oxígeno. El hábito de las curvas es el mismo para las tres disoluciones pero el valor de la resistencia, a un potencial dado, decrece al disminuir la longitud de la cadena del surfactante.

El hábito de estas curvas es semejante al de los obtenidos para electrodos de Pt en disoluciones de H_2SO_4 1N, y publicadas en (24), con la salvedad de que, en condiciones experimentales similares, en este caso los valores de las resistencias son ligeramente menores y el segundo máximo aparece a potenciales menos positivos.

3.4. DESCRIPCION DE LA VARIACION DE LA IMPEDANCIA EN FUNCION DE $\nu^{-1/2}$

Como se justificará posteriormente, es conveniente estu-

diar la variación de la impedancia compleja en función de la inversa de la raíz cuadrada de la frecuencia $\nu^{-1/2}$ a potencial electroódico y concentración de la disolución constantes. Se ha considerado por separado cada una de las componentes real e imaginaria de dicha impedancia.

Con el fin de hacer un estudio comparativo entre las tres sustancias, se ha elegido la misma concentración de la disolución, $5 \times 10^{-7} M$, que además es un valor intermedio dentro del intervalo de concentraciones elegido para la realización de medidas.

Igualmente, se han tomado valores de potencial representativos de los extremos de la zona de adsorción de las sustancias y que al mismo tiempo sean muy similares para los tres surfactantes. Así pues, se ha tomado el potencial de 300 mV como valor inferior, igual en los tres casos, y como superior los de 650, 550 y 600 mV para los tensoactivos de cadena corta, intermedia y más larga, respectivamente.

Se han representado la resistencia y la capacidad electroódica para cada surfactante en las figuras 11 y 12, respectivamente, a potencial constante. Los puntos corresponden a los valores experimentales medidos y la línea continua a los valores calculados según el ajuste a un circuito eléctrico equivalente, según se explica más adelante.

A 300 mV se observa una gran semejanza entre los tres pares de curvas, manifestándose un incremento más rápido del valor de las dos componentes de la impedancia al aumentar el valor de $\nu^{-1/2}$ a medida que la cadena del surfactante va siendo más larga.

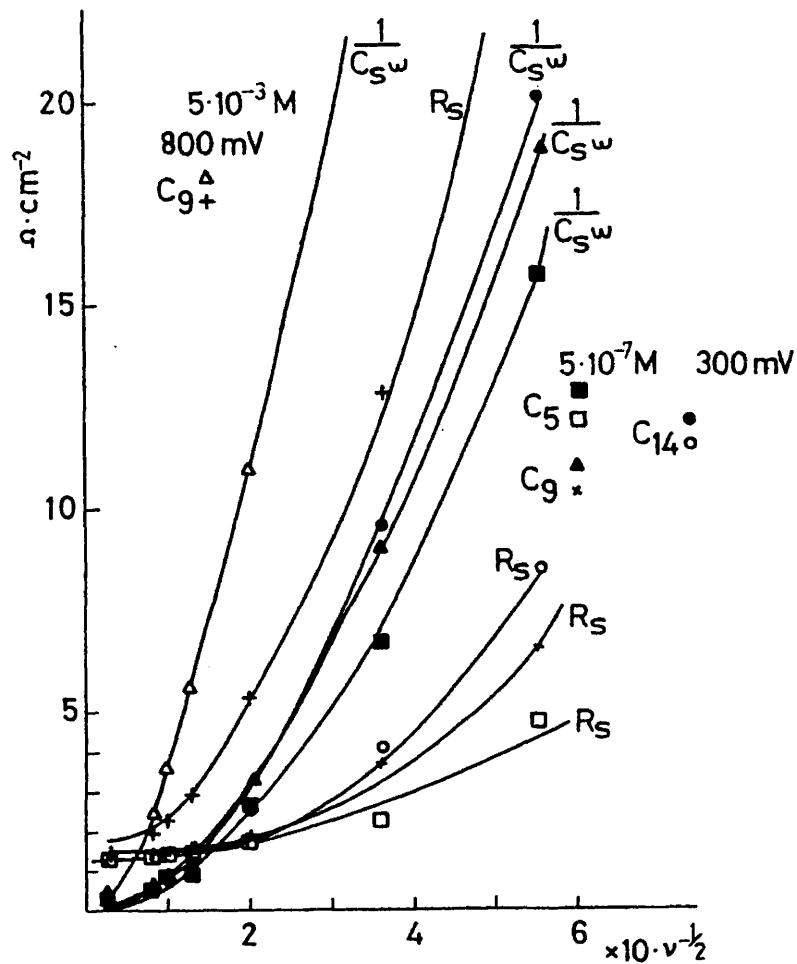


FIGURA 11

Variación de la componente real e imaginaria de la impedancia electroódica a 300 mV (ecs) en función de $v^{-1/2}$ para disoluciones de pentilsulfonato $5 \cdot 10^{-7} M$; idem para disoluciones de nonilsulfonato de la misma concentración; idem para disoluciones de tetradecilsulfonato a la misma concentración; idem para disoluciones $5 \cdot 10^{-3} M$ de nonilsulfonato a 800 mV.

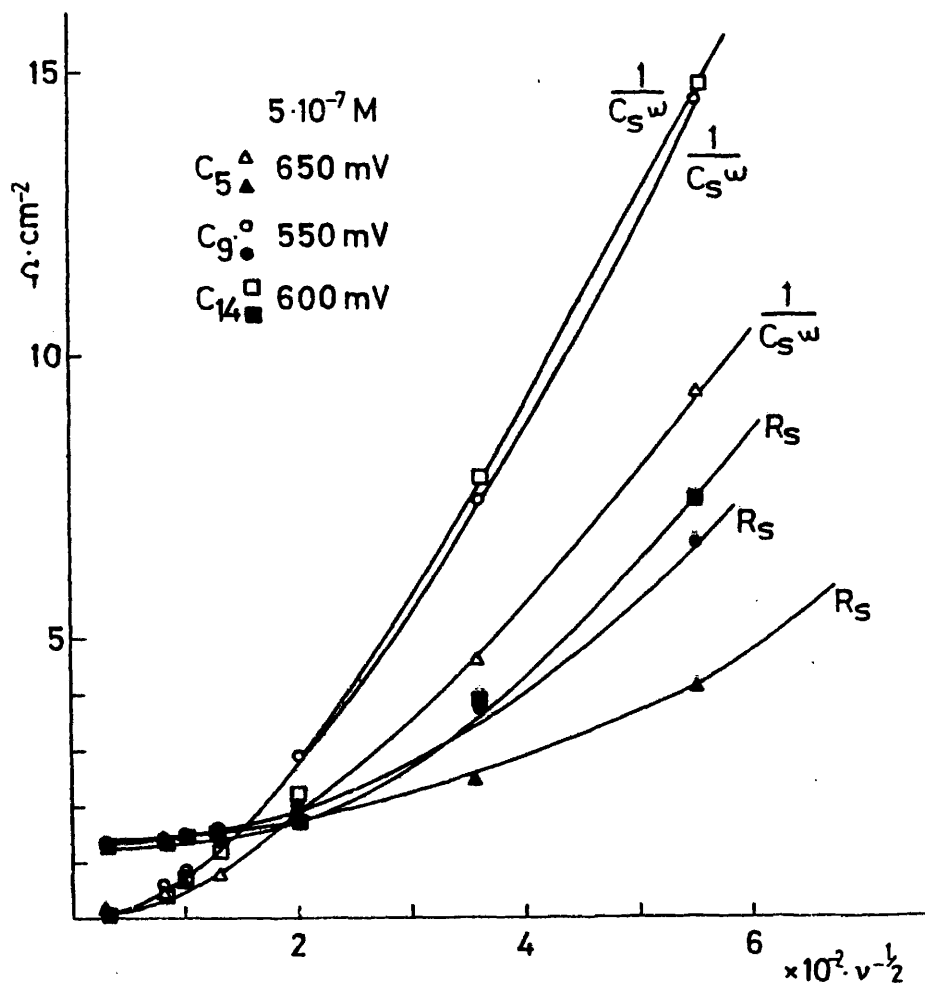


FIGURA 12

Curvas R_s y $1/C_s$ vs. $v^{-1/2}$ para disoluciones $5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$
 de C_5 (pentilsulfonato) y $V = 650 \text{ mV}$; C_9 (nonilsul-
 fonato) y $V = 550 \text{ mV}$; C_{14} (tetradecilsulfonato) y
 $V = 600 \text{ mV}$.

Por otra parte, la forma de cada una de estas curvas se mantiene independiente de la longitud de la cadena del tensoactivo. El punto de intersección de las curvas (esto es, el punto en que las componentes del vector impedancia son iguales) posee prácticamente las mismas coordenadas en los tres surfactantes, siendo su valor aproximado 5.400 Hz y $1,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Para los valores de potencial en el extremo más anódico de la zona de adsorción se puede mantener lo anteriormente subrayado en cuanto a la mayor pendiente de la curva de impedancias al aumentar la longitud de la cadena y también en lo que respecta a la semejanza del curso de las curvas. A estos valores de potencial no aparece la coincidencia entre los puntos de intersección de cada pareja de curvas remarcada anteriormente. Así, para el surfactante de cadena corta, el punto de intersección se ha desplazado hacia frecuencias más bajas al aumentar el potencial de polarización del electrodo, al mismo tiempo que aumenta ligeramente el valor óhmico.

Para las otras dos sustancias, el punto de intersección de las curvas de las componentes de la impedancia coincide prácticamente con el observado a potenciales electródicos más catódicos. Es decir, que en la zona de altas frecuencias (valores bajos de $\nu^{-1/2}$, esto es, menores de 2) los valores de las componentes de la impedancia son independientes del potencial de polarización, dentro del intervalo elegido, y no varían con la longitud de la cadena.

3.5. DISCUSION TEORICA DEL COMPORTAMIENTO DE LA IMPEDANCIA
ELECTRODICA FRENTE A LA FRECUENCIA DE LA CORRIENTE ALTERNA

3.5.1. Variación de la impedancia en función de $\omega^{-1/2}$.

Circuito de Randles.

De acuerdo con el tipo de circuito equivalente a la impedancia electródica, la variación de la resistencia R_s y de la parte imaginaria $\frac{1}{C_s \omega}$ en función de $\omega^{-1/2}$, presenta ciertas características que sirven para identificar los procesos determinantes de las reacciones en la interfase electrodo-electrolito (31).

En nuestro caso estas curvas presentan un rápido crecimiento con el aumento de $\omega^{-1/2}$, es decir, al disminuir la frecuencia (Figs. 11 y 12). Respecto a la variación de R_s , la resistencia tiende a un valor constante en la zona de altas frecuencias. Este valor corresponde al de la resistencia del electrolito R_e . En la zona de bajas frecuencias, la resistencia aumenta rápidamente al disminuir el valor de aquella, tendiendo este aumento a adoptar una relación lineal con respecto a $\omega^{-1/2}$.

En el caso de la componente compleja, el comportamiento de $\frac{1}{C_s \omega}$ frente a la variación de $\omega^{-1/2}$ presenta rasgos muy semejantes al de la otra componente, es decir, a altas frecuencias el valor de dicha componente tiende a cero según una ley parabólica y crece rápidamente al disminuir la frecuencia.

De este modo el problema estriba en hallar el circuito equivalente que describa de manera más adecuada las mencionadas variaciones obtenidas experimentalmente.

Entre los circuitos equivalentes más sencillos y generalmente empleados, se encuentra el propuesto originalmente por Randles (32) que corresponde a un proceso electroquímico regido solamente por una transferencia electrónica lenta y la difusión de los reactantes. Este circuito viene representado por el esquema de la figura 13a donde R_e representa la resistencia del electrolito, C_o la capacidad de la doble capa, R_o la resistencia de transferencia, y W la impedancia de Warburg originada por los procesos de difusión, siendo la expresión completa de ésta (32, 33):

$$W = A \omega^{-1/2} (1 - i) \quad (3.1)$$

donde

$$A = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_{ox} D_{ox}^{1/2}} + \frac{1}{C_{red} D_{red}^{1/2}} \right) \quad (3.2)$$

(vease la explicación de los símbolos en las páginas finales).

Como no existe ningún circuito con un número finito de resistencias y capacidades cuya impedancia presente esta característica de tener iguales sus partes real e imaginaria, esta impedancia se designa con el símbolo W (impedancia de Warburg).

Según el circuito de Randles, las componentes real e imaginaria de su impedancia total (Fig. 13b) varían en función de ω y las componentes R_e , R_o , C_o y A del circuito según las ecuaciones siguientes:

$$R_s = R_e + \frac{R_o + A \omega^{-1/2}}{(C_o A \omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_o^2 (R_o + A \omega^{-1/2})^2} \quad (3.3)$$

$$\frac{1}{C_s \omega} = \frac{\omega C_o (R_o + A\omega^{-1/2})^2 + A\omega^{-1/2} (\omega^{1/2} C_o A + 1)}{(C_o A \omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_o^2 (R_o + A\omega^{-1/2})^2} \quad \{3.4\}$$

Las cuales se deducen fácilmente cuando se suman algebraicamente las impedancias constituyentes, se separan las partes real e imaginaria y éstas se equiparan a una resistencia y capacidad en serie (Fig. 13b).

Si representamos las componentes de la impedancia total en función de $\chi = \omega^{-1/2}$, entonces en la zona de bajas frecuencias (altos valores de χ) estas componentes tienden a variar linealmente con χ siendo su pendiente A, igual para ambas. Esto indica que las curvas características de las componentes de la impedancia total del circuito de Randles tienden a convertirse a bajas frecuencias en dos líneas rectas paralelas. Por lo tanto, un mayor valor de la pendiente en estas zonas de frecuencias indica un valor más elevado de A, o sea, una gran influencia de los procesos de difusión ligados a la impedancia de Warburg. Este caso ha sido ampliamente estudiado en los trabajos (31, 32, 34, 35).

Este paralelismo de las componentes totales en serie a bajas frecuencias no ha sido observado en nuestros resultados experimentales excepto en la disolución de nonilsulfonato a alta concentración y altos potenciales (vease Figs. 11 y 12).

A altas frecuencias (valores bajos de χ) $\frac{1}{C_s \omega}$ aparece como una función parabólica de χ . Esta ecuación parabólica se deduce de la {3.4} cuando la impedancia de Warburg {3.1} tiende a cero a altas frecuencias. En estas condiciones, la ecuación {3.4} se convierte en:

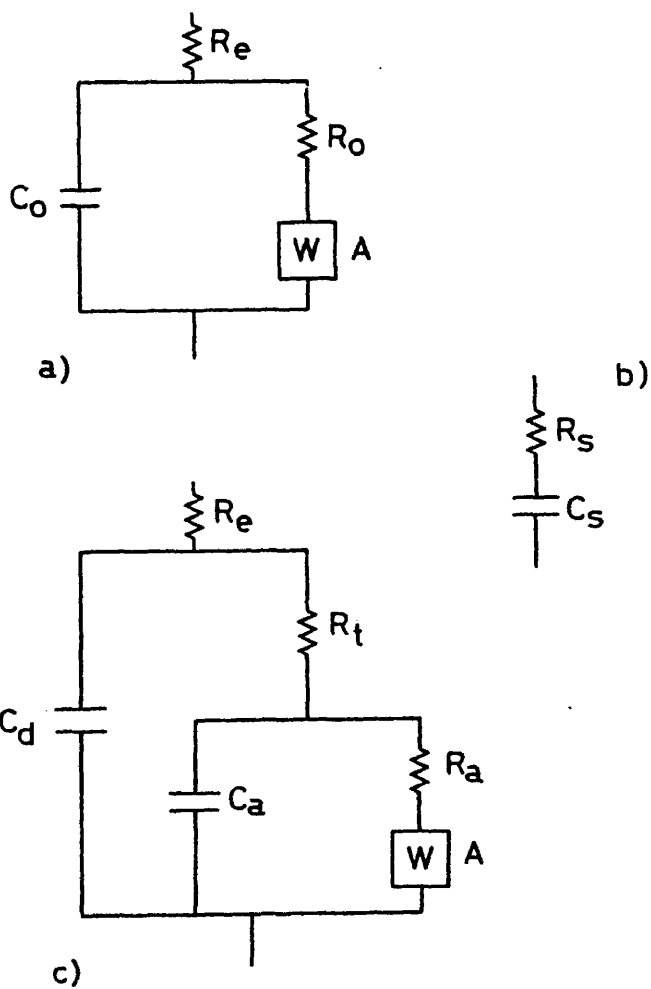


FIGURA 13

Esquema de circuitos equivalentes.

a) Circuito de Randles.

b) Circuito equivalente en serie.

c) Circuito complejo.

$$\frac{1}{\omega C_s} = \frac{\omega C_o R_o^2}{1 + \omega^2 C_o^2 R_o^2} \quad (3.5)$$

la cual a su vez se transforma en:

$$\frac{1}{\omega C_s} = \frac{\chi^2 C_o R_o^2}{\chi^4 + C_o^2 R_o^2}$$

y para valores mayores de 10 kHz en $\frac{1}{\omega C_s} \approx \frac{1}{C_o} \chi^2$. Es decir, la curva se convierte en una parábola cuyo eje es el de ordenadas y con vértice en el origen. Esto concuerda con lo observado en nuestros resultados experimentales (Figs. 11 y 12).

Respecto a la componente real, a altas frecuencias la ecuación {3.3} se convierte en

$$R_s = R_e + \frac{R_o \chi^4}{\chi^4 + C_o^2 R_o^2}$$

en donde igualmente χ^4 es despreciable frente a $C_o^2 R_o^2$ sólo a frecuencias mayores de 10 kHz. A frecuencias más altas, χ^4 es suficientemente pequeño para que el segundo sumando del término de la derecha sea despreciable, y R_s sea prácticamente constante e igual a R_e . Este resultado coincide con los experimentales.

Una prueba adicional sobre la adecuación del circuito de Randles a los fenómenos electródicos aquí estudiados puede ser suministrada por la llamada representación de Sluyters (35) en la cual la parte imaginaria se dibuja en función de la parte real del circuito en serie equivalente. En el caso del circuito de Randles, la representación de Sluyters para los casos extremos de bajas y altas frecuencias asume, respectivamente, la forma de una recta de pendiente de 45° y de un semicírculo de radio

$\frac{R_0}{2}$ y centro en el punto $(\frac{R_0}{2}, 0)$. En el rango intermedio de frecuencias se obtiene una conexión entre estas dos figuras límites. La forma de la figura completa en todo el intervalo de frecuencias depende de los valores de R_0 , A y C_0 .

Datos importantes sobre las características de esta representación de Sluyters se pueden deducir de la relación entre las expresiones que describen la componente imaginaria Z'' {3.4} y la componente real Z' {3.3}, después de haber restado de esta última la resistencia del electrolito:

$$\frac{Z''}{Z'} = \frac{C_0 (R_0 \omega^{1/2} + A)^2 + A^2 C_0 + A \omega^{-1/2}}{R_0 + A \omega^{-1/2}} \quad \{3.6\}$$

De este modo se obtiene que para altos valores de A y R_0 la representación de Sluyters nos debe proporcionar una familia de curvas cuya pendiente a lo largo de todo el rango de frecuencias estudiado variará continuamente desde infinito, a altas frecuencias, hasta el valor unidad a frecuencia cero. El mismo fenómeno ocurrirá si el valor de la capacidad C_0 es grande.

Nuestros resultados, siguiendo este tipo de representación, no dan curvas acordes a esta última deducción (véase Fig. 14a, b, c y d). En las zonas de alta y baja frecuencia no se observa el semicírculo o la línea recta de tangente unidad, respectivamente, que exige el circuito de Randles según la representación de Sluyters, sino más bien la curva de alta pendiente que prescribe la presencia de altos valores de A , C_0 y R_0 . Es decir, que existe un fuerte efecto de difusión, de adsorción y una alta

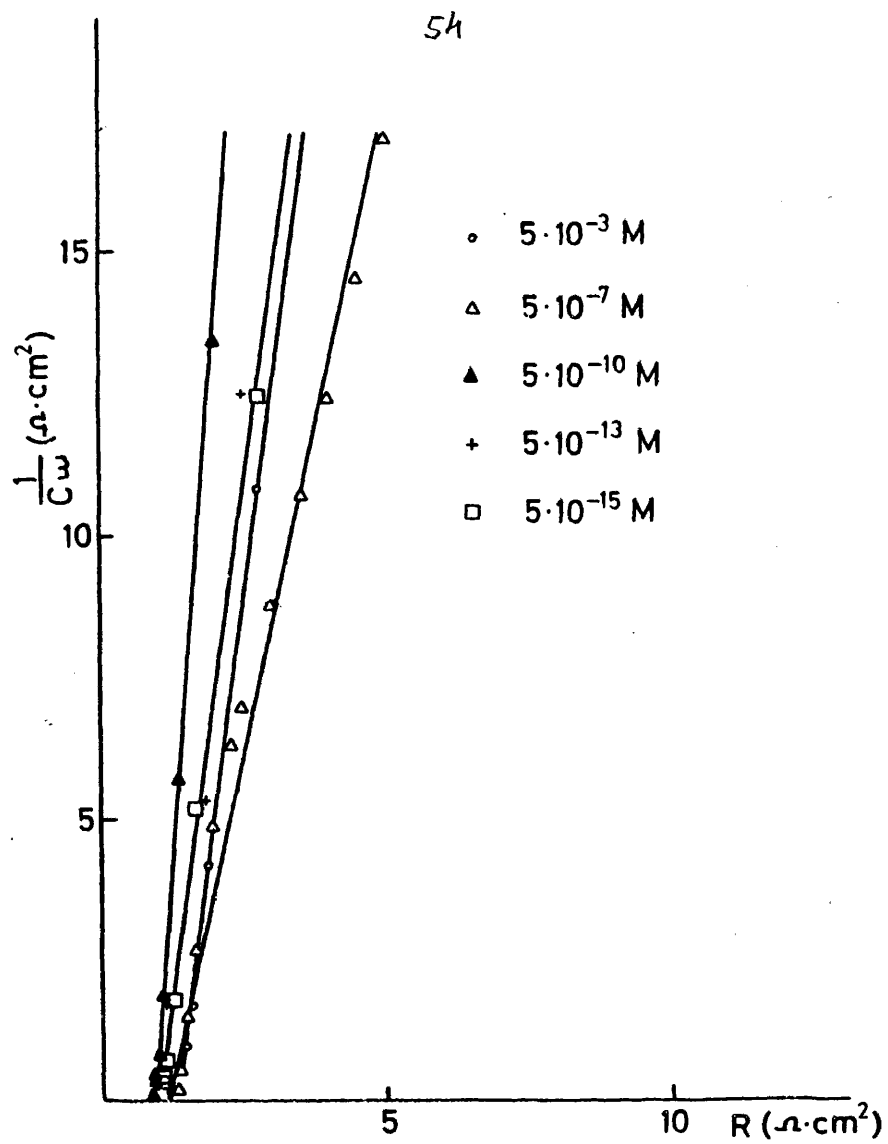


FIGURA 14a

Representación de Sluyters para disoluciones de pentilsulfonato a diversas concentraciones.

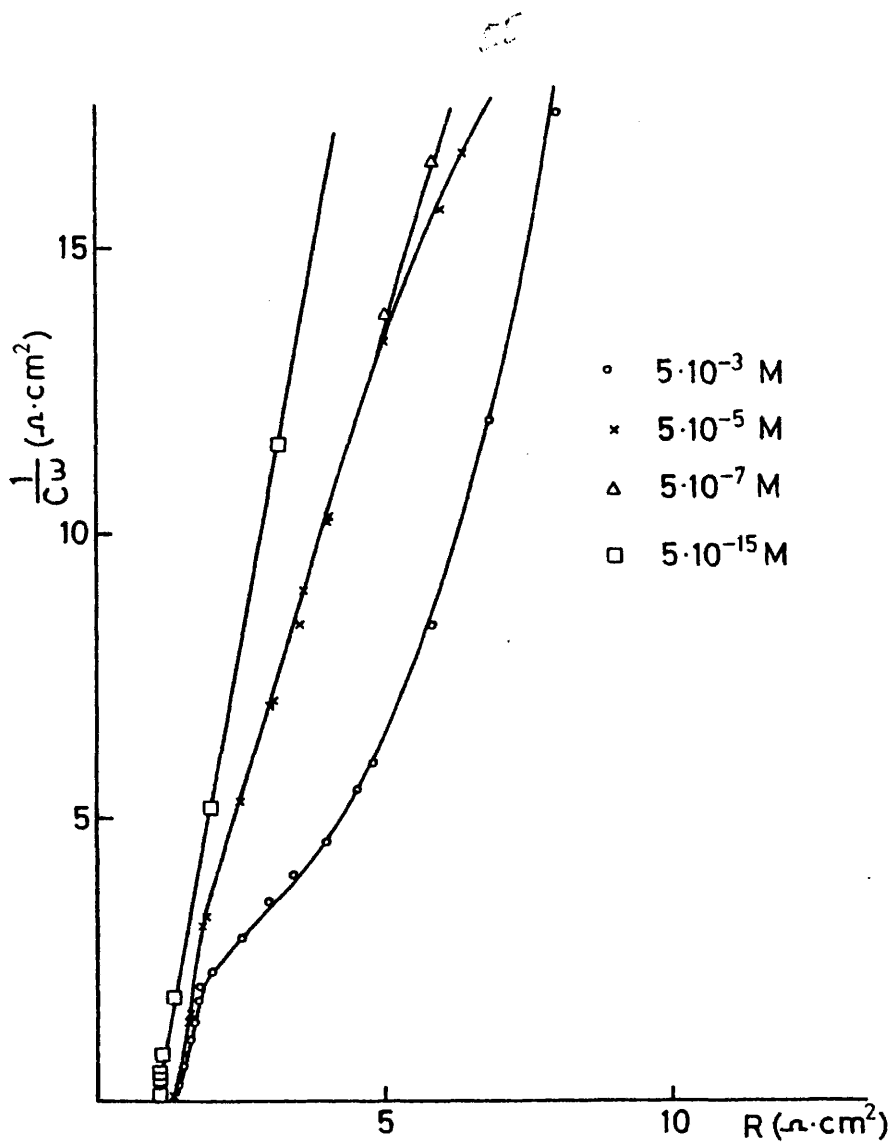


FIGURA 14b

Representación de Sluyters para disoluciones de nonilsulfonato a diversas concentraciones.

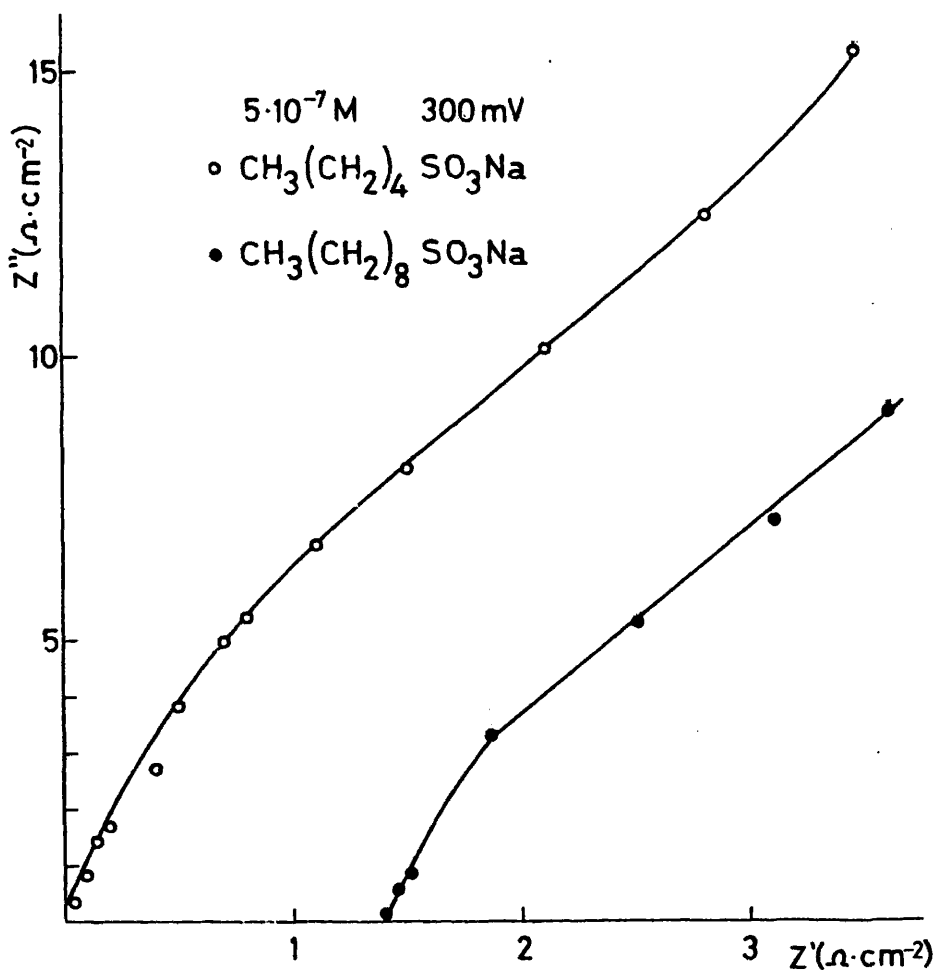


FIGURA 14c

Representación de Sluyters ampliada para disoluciones 5.10⁻⁷ M de pentil y nonilsulfonato.

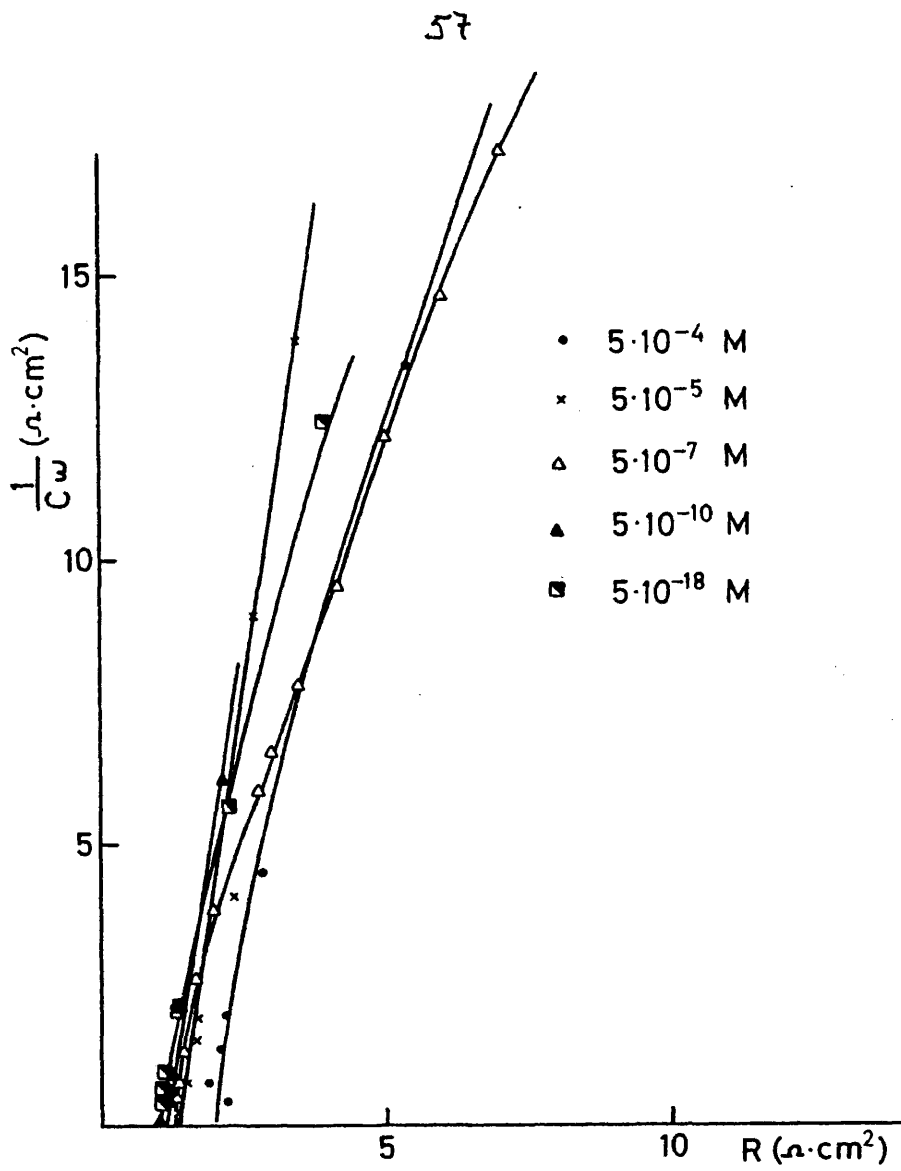


FIGURA 14d

Representación de Sluyters para disoluciones de tetradecilsulfonato a distintas concentraciones.

resistencia a la transferencia electrónica . Este resultado es coherente con las propiedades fisicoquímicas de las disoluciones estudiadas ya que estos compuestos surfactantes no se oxidan con facilidad, son muy tensoactivos y escasamente solubles.

Si, por ejemplo, nos detenemos a considerar el efecto de la impedancia de Warburg, el cálculo de la misma según la ecuación (3.1) a concentraciones de surfactante del orden de $10^{-18}M$, en el cual $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$ a temperatura ambiente, el valor de $A\omega^{-1/2}$ oscila en torno a $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}^2$ en el rango de frecuencias de 300 a 10^5 Hz. Es decir, la impedancia de Warburg a estas concentraciones es enorme y apenas se verá afectada por la variación de la frecuencia en el rango estudiado. En cambio, a altas concentraciones, la variación de $A\omega^{-1/2}$ en el mismo rango de frecuencias es del orden de 10^2 . Esta notable variación empieza a ser percibida a concentraciones mayores de $5 \times 10^{-7}M$.

Se puede concluir pues que la utilización del circuito de Randles para la interpretación de los resultados experimentales nos indica que los fenómenos electroquímicos estudiados están determinados por los procesos de difusión y adsorción de iones, teniendo lugar una muy pequeña descarga de los mismos. Al mismo tiempo, este tipo de circuito se revela insuficiente e inadecuado para diferenciar y explicar de modo más detallado los procesos señalados.

3.5.2. Discusión del circuito complejo

Entre los circuitos más complicados propuestos para la

interpretación de fenómenos electroquímicos se halla el representado en la Fig. 13c y al que nos referiremos siempre en este trabajo como "circuito complejo". Este circuito y sus variaciones fué primeramente propuesto por Llopis *et al.* (34, 36-38) para dar cuenta de aquellos procesos electroquímicos en los que los procesos de adsorción y difusión juegan un papel importante.

En el esquema, R_e representa la resistencia del electrodo; C_d , la capacidad de la doble capa; R_t , la resistencia de transferencia; W , la impedancia de Warburg, y R_a y C_a , la resistencia y capacidad debida a un equilibrio de adsorción.

El cálculo de $1/C_s\omega$ y R_s en función de los valores de las componentes del circuito 13c ha sido llevado a cabo con un programa de cálculo que se detalla en el apéndice de la Tesis. En las Figs. 11 y 12 se han representado por puntos los datos experimentales de $1/C_s\omega$ y R_s y en trazo continuo los valores calculados según el programa.

Como se puede observar, se consigue una muy satisfactoria adecuación de los valores calculados a los experimentales para diversos valores de $\omega^{-1/2}$. Este procedimiento nos permite hallar los valores de los distintos componentes del circuito complejo y sus variaciones con otros parámetros experimentales tales como el potencial del electrodo, la concentración del surfactante, la temperatura, etc.

Las componentes real e imaginaria de la impedancia total equivalente en función de los elementos que constituyen el circuito pueden ser expresadas por las siguientes relaciones analíticas:

$$z' = R_s - R_e = \frac{N_1}{D} \quad (3.7)$$

$$z'' = \frac{1}{C_s \omega} = \frac{N_2}{D}$$

siendo:

$$N_1 = \omega^{-1} \left[\left(R_a + \frac{A}{\sqrt{\omega}} \right) \omega^{-1} + R_t \omega \left(C_a^2 \left(R_a + \frac{A}{\sqrt{\omega}} \right)^2 + \omega^{-1} \left(C_a A + \frac{1}{\sqrt{\omega}} \right)^2 \right) \right] \quad (3.8)$$

$$N_2 = \omega^{-1} \left[\omega^{-1} A \left[(C_d + C_a) A + \frac{1}{\sqrt{\omega}} \right] + (C_d + C_a) \left(R_a + \frac{A}{\sqrt{\omega}} \right)^2 + 2 \left(R_a + \frac{A}{\sqrt{\omega}} \right) C_d \cdot R_t + \right. \\ \left. + C_d R_t^2 \omega^2 \left[C_a^2 \left(R_a + \frac{A}{\sqrt{\omega}} \right)^2 + \omega^{-1} \left(C_a A + \frac{1}{\sqrt{\omega}} \right)^2 \right] \right]$$

$$D = (C_d + C_a)^2 \left(R_a + \frac{A}{\sqrt{\omega}} \right)^2 + \omega^{-1} \left[(C_d + C_a) A + \frac{1}{\sqrt{\omega}} \right]^2 + 2 R_t C_d^2 \left(R_a + \frac{A}{\sqrt{\omega}} \right) + \\ + R_t^2 \omega^2 C_d^2 \left[C_a^2 \left(R_a + \frac{A}{\sqrt{\omega}} \right)^2 + \omega^{-1} \left(C_a A + \frac{1}{\sqrt{\omega}} \right)^2 \right]^2$$

En estas expresiones cuando la frecuencia tiende a cero, $\omega \rightarrow 0$, la parte imaginaria y real de la impedancia tienden a infinito: $z' \rightarrow \infty$ y $z'' \rightarrow \infty$.

Si la frecuencia tiende a infinito, $\omega \rightarrow \infty$, la parte real $R_s \rightarrow R_e$, es decir $z' \rightarrow 0$, y la parte imaginaria corresponde sólo a la capacidad de la doble capa (34)

$$\frac{1}{C_s \omega} + \frac{1}{C_d \omega}$$

Si $R_t \rightarrow 0$ el valor de $C_s = \frac{D}{N_2 \omega}$ queda reducido según

(3.8) a

$$C_s = \frac{\omega (C_d + C_a)^2 \left(R_a + \frac{A}{\sqrt{\omega}} \right)^2 + \left[(C_d + C_a) A + \frac{1}{\sqrt{\omega}} \right]^2}{A \left[(C_d + C_a) A + \frac{1}{\sqrt{\omega}} \right] + (C_d + C_a) \left(R_a + \frac{A}{\sqrt{\omega}} \right)^2 \omega}$$

Dividiendo numerador y denominador por $(R_a + \frac{A}{\sqrt{\omega}})^2 \omega$

$$C_s = \frac{(C_d + C_a)^2 + \left(\frac{(C_d + C_a)A + \frac{1}{\sqrt{\omega}}}{(R_a + \frac{A}{\sqrt{\omega}})\sqrt{\omega}} \right)^2}{(C_d + C_a) + \frac{A \left((C_d + C_a)A + \frac{1}{\sqrt{\omega}} \right)}{(R_a + \frac{A}{\sqrt{\omega}})^2 \omega}}$$

Si $(C_d + C_a)A + \frac{1}{\sqrt{\omega}} \ll (R_a + \frac{A}{\sqrt{\omega}})\sqrt{\omega}$; entonces $C_s \approx C_d + C_a$, es decir, el circuito complejo se convierte en el de Randles.

La representación de Sluyters nos da una relación de las componentes imaginaria y real

$$\frac{z''}{z'} = \frac{N_2}{N_1}$$

en la cual para los casos límites $\omega \rightarrow 0$ y $\omega \rightarrow \infty$, $\frac{z''}{z'} \rightarrow 1$ y

$\frac{z''}{z'} \rightarrow \infty$, respectivamente.

Si la impedancia de Warburg fuera despreciable, es decir, A próximo a cero, entonces el cociente $\frac{z''}{z'} \rightarrow 0$ en la región de bajas frecuencias ($\omega \rightarrow 0$), y $\frac{z''}{z'} \rightarrow \infty$ si $\omega \rightarrow \infty$.

Este caso no corresponde al nuestro pues en los resultados obtenidos cuando la frecuencia toma valores bajos, la pendiente de la curva de Sluyters no se aproxima al valor cero y además ya se demostró en la discusión del circuito de Randles que el valor de A era notable.

Si en las ecuaciones generales del circuito complejo multiplicamos numerador y denominador por ω^2 , a valores bajos de la

frecuencia ($\omega \rightarrow 0$), las ecuaciones (3.8) se convierten en

$$\begin{aligned} z' &= R_a + A\omega^{-1/2} + R_t \\ z'' &= A\omega^{-1/2} + 2A^2(C_d + C_a) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Eliminando $\omega^{-1/2}$ entre ambas, queda que

$$z'' = z' + 2A^2(C_d + C_a) - (R_t + R_a)$$

con lo cual se demuestra que en este caso límite los resultados obtenidos con el circuito de Randles y con el circuito complejo coinciden.

A altas frecuencias, la impedancia de Warburg ($W = A(1-i)\omega^{-1/2}$), puede ser despreciable si A no es excesivamente grande. Por lo cual, las ecuaciones generales (3.8) cuando $\frac{A}{\sqrt{\omega}} \rightarrow 0$ se convierten en

$$z' = \frac{R_a + R_t + \omega^2 C_a^2 R_a^2 R_t}{(1 - C_a C_d R_a R_t \omega^2)^2 + \omega^2 (C_a R_a + C_d R_a + C_d R_t)^2} \quad (3.10)$$

$$z'' = \frac{\omega \left[(R_a + R_t) (C_a R_a + C_d R_a + C_d R_t) - C_a R_a R_t (1 - C_a C_d R_a R_t \omega^2) \right]}{(1 - C_a C_d R_a R_t \omega^2)^2 + \omega^2 (C_a R_a + C_d R_a + C_d R_t)^2}$$

y la relación

$$\frac{z''}{z'} = \frac{\omega \left[(R_a + R_t) (C_a R_a + C_d R_a + C_d R_t) - C_a R_a R_t (1 - C_a C_d R_a R_t \omega^2) \right]}{R_a + R_t + \omega^2 C_a^2 R_a^2 R_t}$$

Cuando $\omega \rightarrow \infty$, $z' \rightarrow 0$ y $z'' \rightarrow 0$.

pero
$$\frac{z''}{z'} \rightarrow \infty \quad (3.11)$$

Si en las ecuaciones (3.10) dividimos los numeradores y

denominadores por ω^2 y manteniendo la condición de que $\omega \rightarrow \infty$, dichas ecuaciones se transforman en:

$$z' = \frac{R_t C_a^2 R_a^2}{D} \quad (3.12)$$

$$z'' = \frac{C_d R_t^2 C_a^2 R_a^2 \omega}{D}$$

siendo ahora $D = R_a^2 (C_d + C_a)^2 + 2R_t R_a C_d^2 + R_t^2 C_d^2 (1 + C_a^2 R_a^2 \omega^2)$.

Eliminando ω entre las dos ecuaciones {3.12} se obtiene la siguiente relación:

$$\{R_a^2 (C_d + C_a)^2 + 2R_t R_a C_d^2 + R_t^2 C_d^2\} z'^2 + R_a^2 C_a^2 z''^2 - R_t R_a^2 C_a^2 z' = 0 \quad (3.13)$$

Esta ecuación corresponde a una cónica cuyo tipo se puede definir por su determinante característico.

$$\Delta = \begin{vmatrix} R_a^2 (C_d + C_a)^2 + 2R_t R_a C_d^2 + R_t^2 C_d^2 & 0 & -\frac{1}{2} R_t R_a^2 C_a^2 \\ 0 & R_a^2 C_a^2 & 0 \\ -\frac{1}{2} R_t R_a^2 C_a^2 & 0 & 0 \end{vmatrix} \neq 0$$

Luego es una cónica no degenerada. Como

$$\{R_a^2 (C_d + C_a)^2 + R_t R_a C_d^2 + R_t^2 C_d^2\} \cdot R_a^2 C_a^2 > 0$$

esta cónica es una elipse. Si esta cónica fuera una circunferencia, los coeficientes de z'^2 y z''^2 deberían ser idénticas, lo cual no puede realizarse puesto que ninguno de los elementos constituyentes del circuito es nulo.

Como $\frac{z''}{z'} = C_d R_t \omega$ tiende a infinito cuando $\omega \rightarrow \infty$, la tan gente en el origen de coordenadas es infinita (véase ec. {3.11}).

Por otra parte, z' no puede tomar valores negativos; en consecuencia, la cónica descrita en la ec. (3.13) es una elipse tangente al eje de ordenadas en el origen y con un eje sobre el semieje positivo de abscisas.

Calculando las longitudes de los semiejes de la elipse a partir de la ec. (3.13), la longitud del semieje horizontal es

$$a = \frac{1}{2} \left[\frac{R_t R_a^2 C_a^2}{R_a^2 C_a (2C_d + C_a) + C_d^2 (R_a + R_t)^2} \right]$$

y del semieje vertical:

$$b = \frac{R_t R_a C_a}{\sqrt{2 \{ R_a^2 C_a (2C_d + C_a) + C_d^2 (R_a + R_t)^2 \}}}$$

cuya comparación demuestra que el semieje vertical es el de mayor longitud.

Estos resultados de la representación de Sluyters, a alta frecuencia, coinciden de modo convincente con nuestros resultados experimentales (véase Fig. 14a y b ampliadas, o sea Fig. 14c), lo cual nos confirma la adecuación del circuito complejo a los fenómenos electródicos estudiados en nuestro caso. Es interesante señalar que el valor del eje menor de la elipse expresado del modo

$$\frac{R_t}{\left(\frac{C_d}{C_a} + 1 \right)^2 + \frac{C_d^2 R_t}{C_a^2 R_a}} \quad (3.14)$$

nos indica la influencia de los elementos del circuito en la forma de la elipse.

Como conclusión de todos los resultados obtenidos se pue

de afirmar que el circuito que mejor describe el sistema electrodo-disolvente estudiado en este trabajo es aquel en el que están representados los procesos de adsorción, difusión y carga de la doble capa, según el esquema 13c.

3.5.3. Discusión de los valores obtenidos para las componentes del circuito complejo

Como hemos observado, el circuito complejo no se puede reducir al circuito de Randles excepto a bajas frecuencias. Por otra parte, se dan otros procesos además de los supuestos por Randles al proponer su circuito, es decir: 1) No sólo existe un proceso de difusión superpuesto al de transferencia electrónica lenta, sino también existe una notable adsorción. 2) La resistencia de transferencia no es despreciable, sino que por el contrario tiene un valor elevado como se demuestra en las curvas de polarización.

Por todo ello, vamos a pasar a la discusión de los valores obtenidos para los parámetros que definen el circuito complejo. Como hemos indicado, los valores de estos parámetros se han calculado según el programa descrito en el apéndice y corresponden a los resultados representados en las Figs. 11 y 12.

En el caso del surfactante de cadena más corta, el pentil-sulfonato, los valores del parámetro A de la resistencia de Warburg del circuito complejo son mayores a cualquier potencial (Fig.15a) que los obtenidos por Llopis *et al.* (37) para el sistema I_2/I^- a distintas concentraciones con electrodo de platino. Solamente a

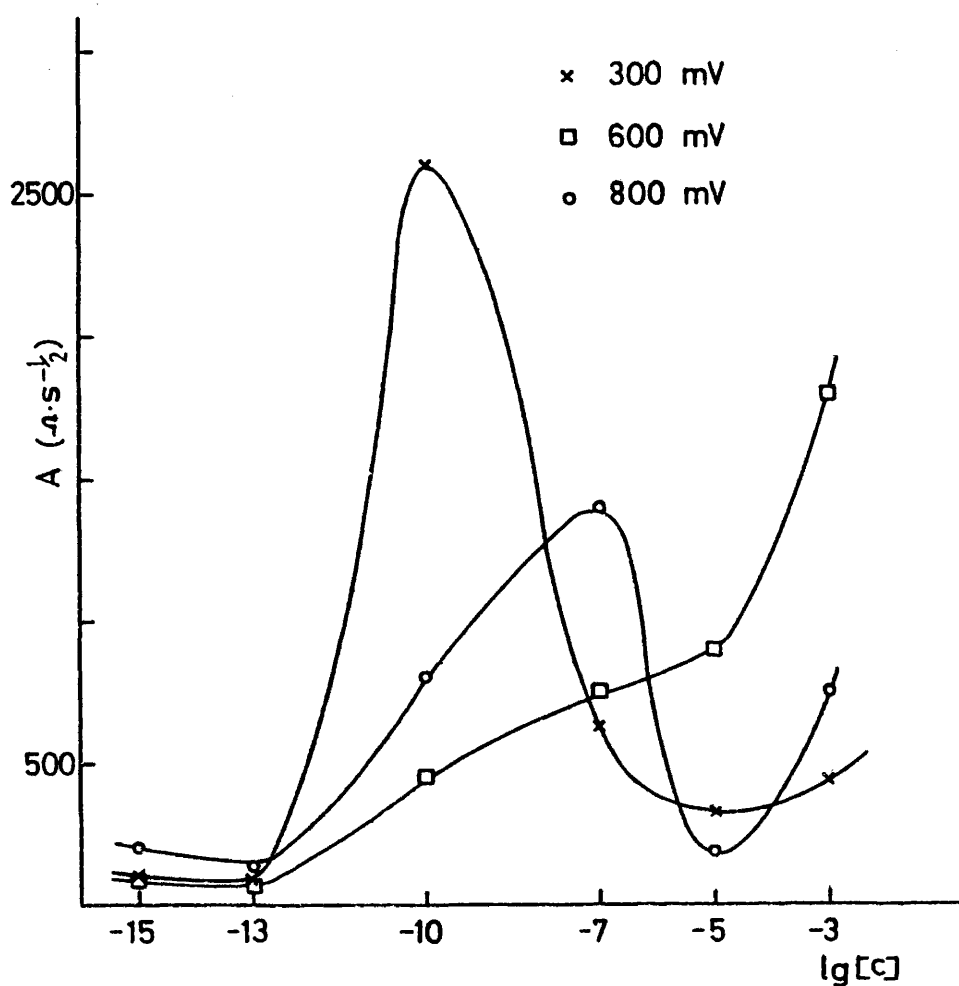


FIGURA 15

Variación de la componente A de la impedancia de Warburg en función del logaritmo de la concentración de surfactante a distintos valores del potencial del electrodo.

a) Pentilsulfonato sódico.

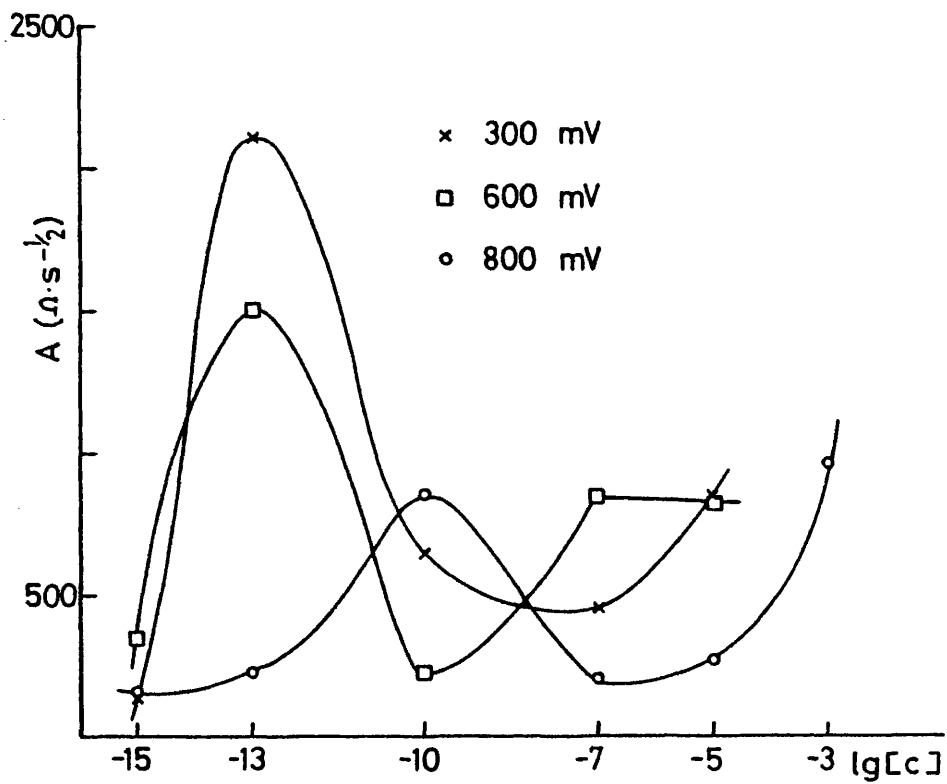


FIGURA 15b

Nonilsulfonato sódico

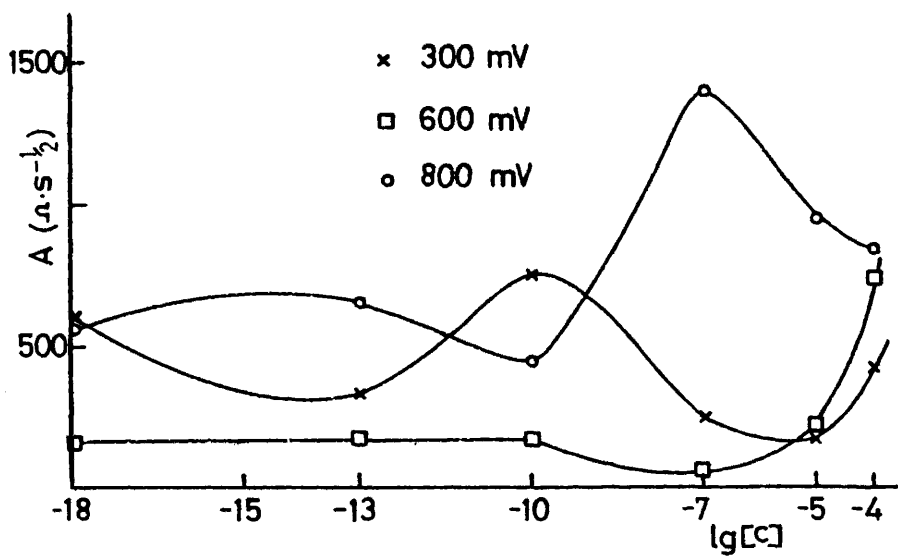


FIGURA 15c

Tetradecilsulfonato sódico

concentraciones muy diluidas del surfactante, los valores de A son comparables a los máximos valores obtenidos por estos autores. Según la interpretación de Llopis *et al.* los altos valores de A significan o un alto grado de envenenamiento del electrodo, es decir, una fuerte adsorción y recubrimiento por el surfactante, o bien una mayor influencia de los procesos de difusión en los fenómenos electroquímicos.

Hemos elegido la comparación de los resultados con los del sistema I_2/I^- porque en este último caso existe una fuerte adsorción de la especie I^- sobre el electrodo, y además se ha estudiado el efecto de envenenamiento del electrodo sobre dicha adsorción.

En los otros dos surfactantes los valores observados son similares a los del pentilsulfonato excepto a la concentración de $5 \times 10^{-3} M$ en la que se obtienen valores enormes debido seguramente a la formación de agregados moleculares a esta concentración (23).

En el caso de la componente R_t del circuito complejo que representa la resistencia eléctrica del proceso faradaico, se observa primeramente que sus valores son en todos los casos y a cualquier concentración mayores de $10 \Omega \cdot cm^2$ excepto a los potenciales extremos de 0 mV y 800 mV (Fig. 16) en los que tiene lugar la descarga de hidrógeno y oxígeno, respectivamente.

En el caso de sistemas electroquímicos con rápido intercambio de electrones, por ejemplo Fe^{++}/Fe^{+++} o I_2/I^- , la bibliografía indica valores de R_t menores de $2 \Omega \cdot cm^2$ (34, 37). Esto indica que en el intervalo de potenciales señalado los surfactantes

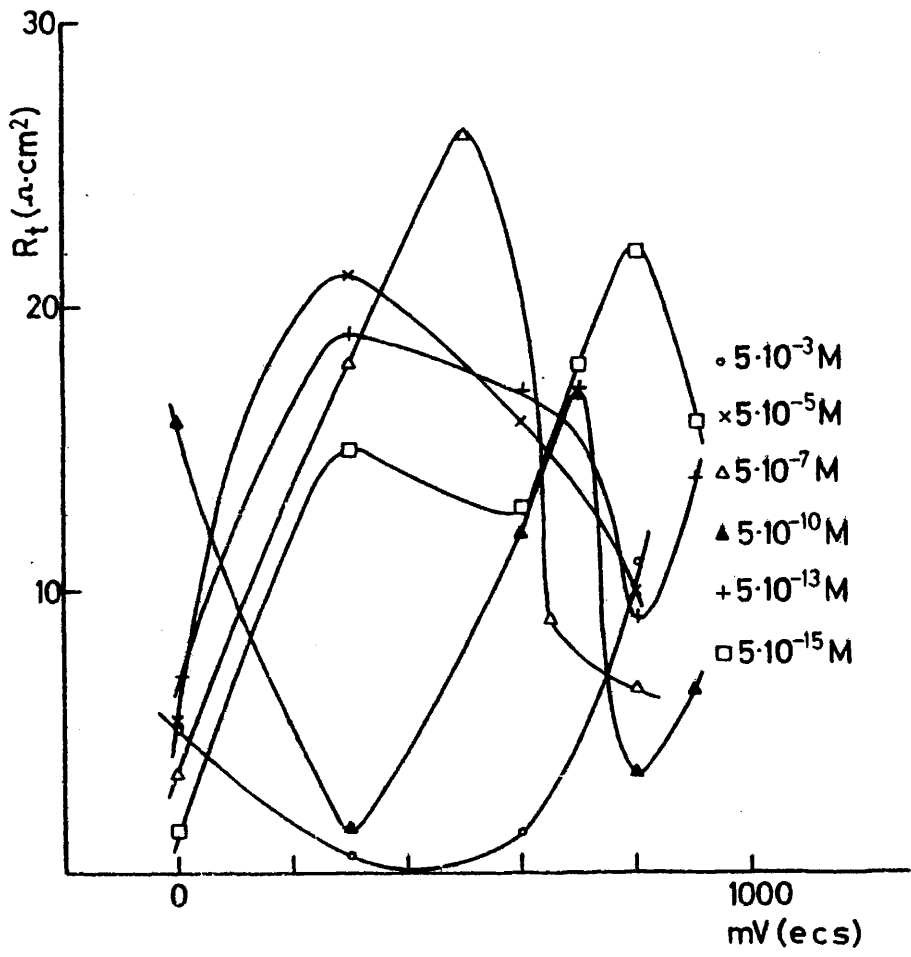


FIGURA 16

Variación de la resistencia faradaica R_f con el potencial electrodo a distintas concentraciones de surfactante.
a) Pentilsulfonato sódico.

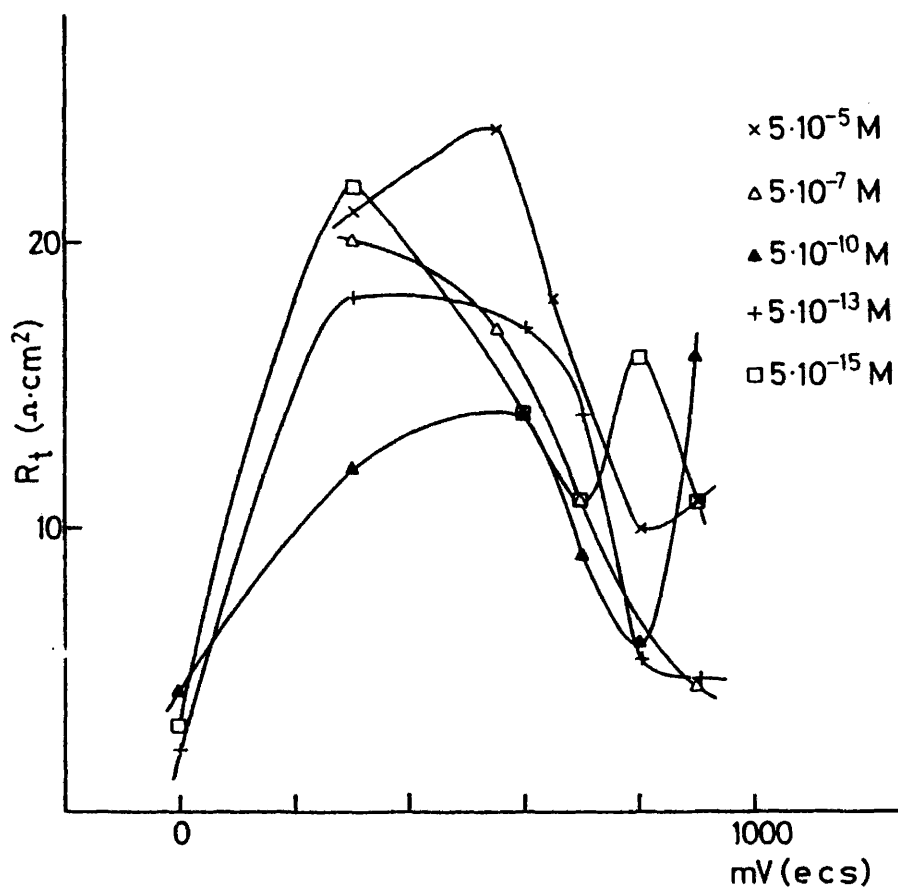


FIGURA 16b

Nonilsulfonato sódico

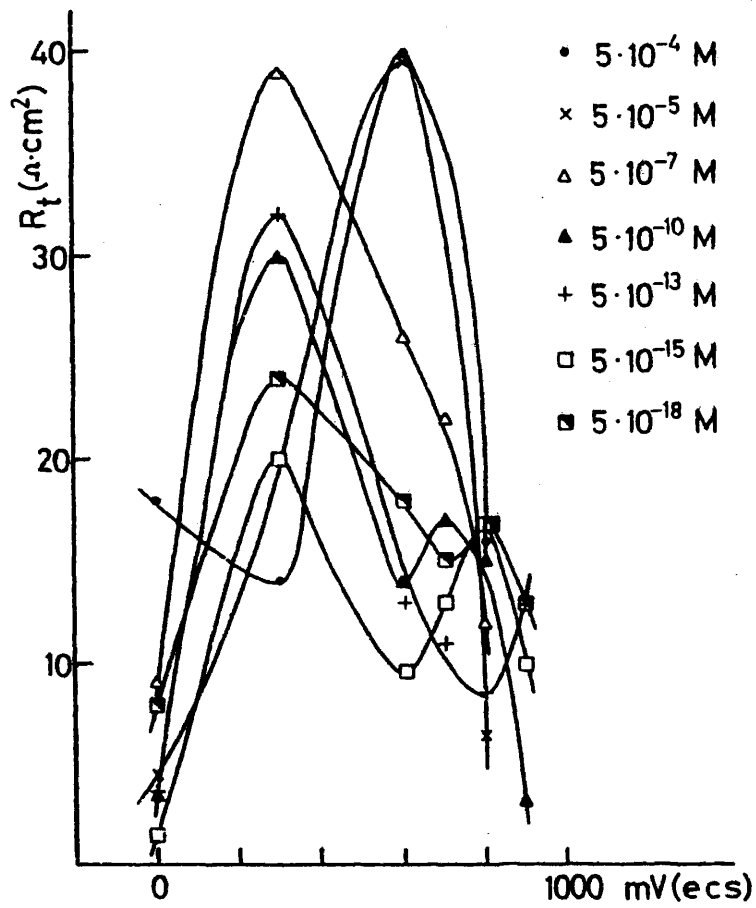


FIGURA 16c

Tetradecilsulfonato sódico

no participan en ninguna reacción faradaica significativa a ninguna de las concentraciones estudiadas.

Como se puede observar en la figura 16a aparece una excepción a concentraciones de $5 \times 10^{-3} M$ de pentilsulfonato, pero debemos recordar que a estas concentraciones se forman micelas (el sistema está en el límite de solubilidad del surfactante), lo cual altera el estado del mismo en la interfase electródica.

Respecto a la componente C_d , Fig. 17, que representa como ya hemos dicho la capacidad de la doble capa del electrodo, se observa que varía en función del potencial de una manera análoga a la del electrodo de platino en medio ácido (20, 24, 39, 40). Esta variación aparece paralela a la que experimenta la C_s con respecto a la misma variable, es decir, la C_d presenta un mínimo a potenciales en torno a 300 mV y aumenta notablemente a potenciales de adsorción y descarga de hidrógeno y a potenciales más positivos en los que ocurre la adsorción de oxígeno y la oxidación del metal. Igualmente se observa un fenómeno considerado común a todos los procesos de adsorción de sustancias orgánicas sobre electrodos sólidos, esto es, que la capacidad de la doble capa disminuye al aumentar la concentración del adsorbato en la disolución. Según se observa en la figura 17, el aumento de la concentración desplaza el inicio del crecimiento de la capacidad a potenciales cada vez más positivos, o sea, al aumentar la concentración del tensoactivo, se requiere un potencial más positivo para conseguir el mismo valor de C_d .

Estos hechos se interpretaron ya por Frumkin *et al.* (12) como debido a una disminución de la superficie activa del elec-

7h

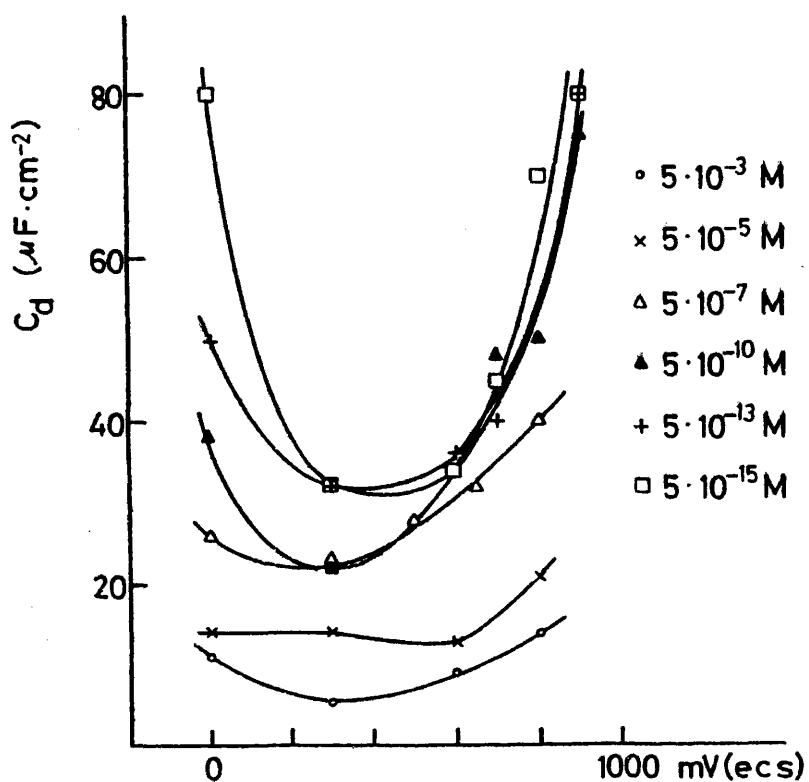


FIGURA 17

Variación de la capacidad de la doble capa C_d con el potencial a distintas concentraciones de surfactante.

a) Pentilsulfonato sódico

75

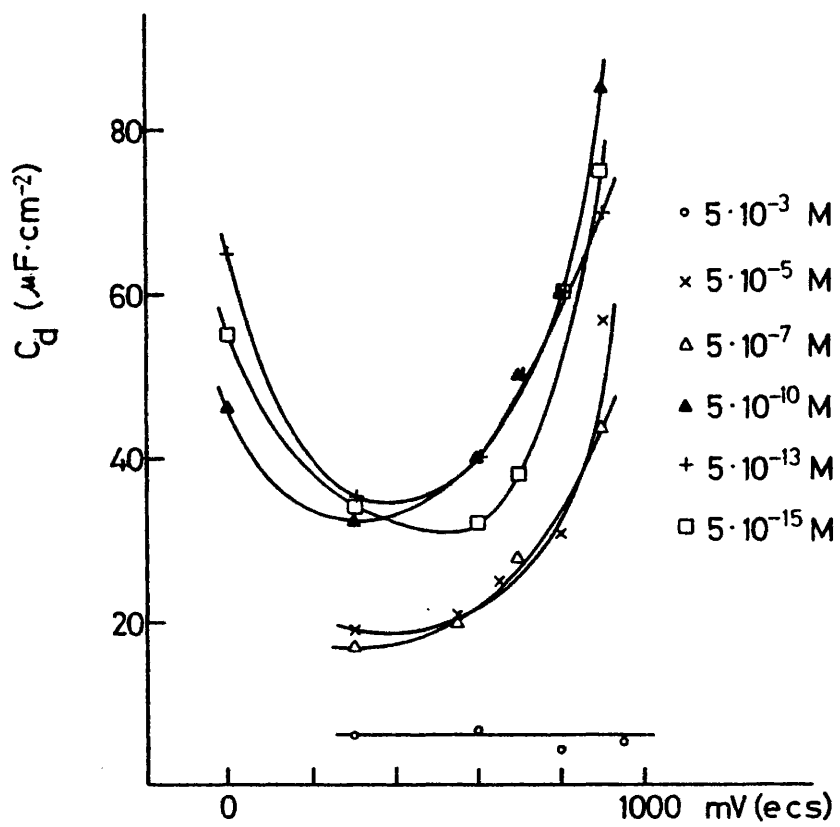


FIGURA 17b

Nonilsulfonato sódico

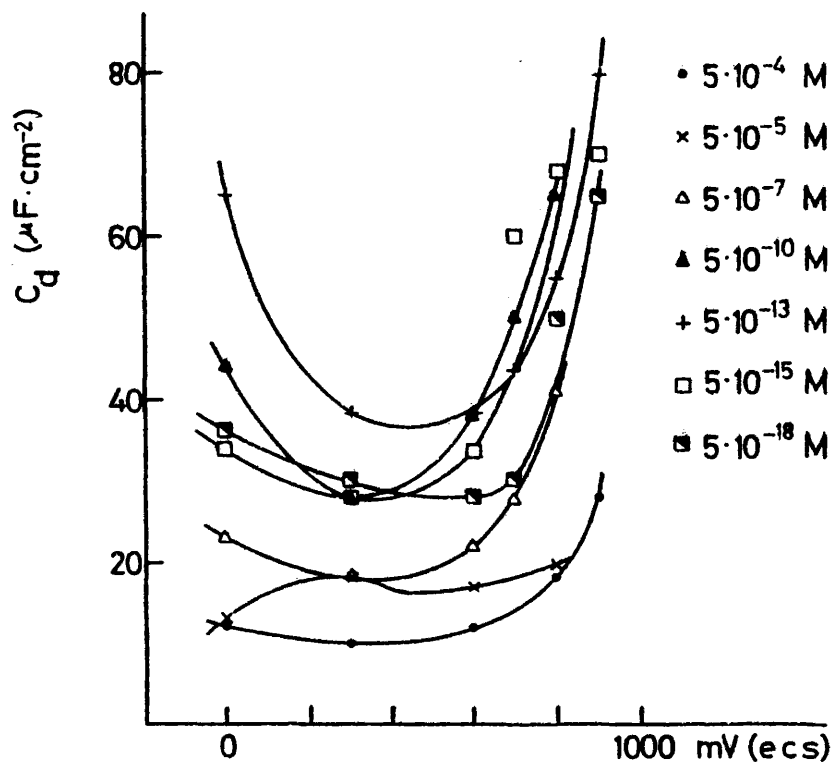


FIGURA 17c

Tetradecilsulfonato sódico

trodo por la adsorción del compuesto orgánico. Dicha adsorción aumenta con la concentración del tensoactivo en la disolución (véase más adelante) y por lo tanto C_d disminuye correlativamente. Al mismo tiempo este efecto es máximo en la zona de potenciales denominada de la doble capa en la cual no existe otra adsorción que la de las moléculas del disolvente. A potenciales más negativos empieza la adsorción de iones hidrógeno, la cual compete con la del surfactante. Asimismo, a potenciales más positivos se inicia la adsorción del oxígeno del agua hasta formar una capa de óxido metálico no estequiométrico sobre el electrodo. Esta adsorción compete con la del surfactante al cual desplaza y ello determina la imposición de potenciales más positivos para conseguir tal oxidación a mayores concentraciones de surfactante.

Los valores de C_d obtenidos son comparables a los observados sobre platino en medio ácido (20, 24, 39, 40), y los observados a altas concentraciones de surfactante son similares a los obtenidos en la región de la doble capa para este electrodo con iones fuertemente adsorbidos (37) o electrodos envenenados (36).

Ahora bien, el paralelismo citado entre la variación de C_d y C_s con el potencial sugiere que los valores calculados de C_d a altos potenciales deben incluir la capacidad correspondiente a la quimisorción de oxígeno. Como ya se discutió en otros trabajos (24), a los potenciales más positivos aquí estudiados se inicia la oxidación del electrodo que, como es sabido, no alcanza para el platino más allá de una monocapa de espesor. La formación de este óxido superficial se inicia con la quimisorción del oxígeno, dando lugar al equivalente eléctrico de un con

densador. Esta oxidación significaría pues la introducción en el circuito equivalente de una capacidad y resistencia en serie que representaría a este óxido superficial. De este modo el circuito equivalente sería el de la figura 18.

Debido al espesor indicado del óxido superficial, la parte resistiva de éste se puede considerar despreciable frente a la capacitiva, quedando de este modo el efecto del óxido representado solamente por la capacidad C_{ox} . Así pues, las capacidades C_d y C_{ox} quedan en paralelo e indistinguibles, por lo cual en nuestros cálculos y representaciones o potenciales mayores de 600 mV la C_d engloba a la doble capa y a la capacidad del óxido. Esto se confirma al representar la variación de la C_d calculada para estos potenciales en función de la concentración del tensoactivo (Fig. 19), en las cuales a bajas concentraciones de surfactante la capacidad de la doble capa y del óxido apenas se alteran, y por ello permanecen aproximadamente constantes hasta que a concentraciones mayores de $10^{-7}M$ la adsorción del surfactante es bastante notable y compite con la de oxígeno inhibiendo la oxidación del metal y, en consecuencia, la capacidad C_d disminuye notablemente. Este efecto de la disminución de C_d a potencial constante, con la concentración, es mucho más notable a potenciales de adsorción de oxígeno y oxidación del metal ya que como es sabido, la capacidad de este óxido superficial es mucho mayor que la de la adsorción de un compuesto orgánico. De aquí que toda perturbación que afecte a este óxido superficial tendrá una mayor repercusión en las medidas de la doble capa. En la figura 19 se puede observar lo antedicho comparando las curvas a

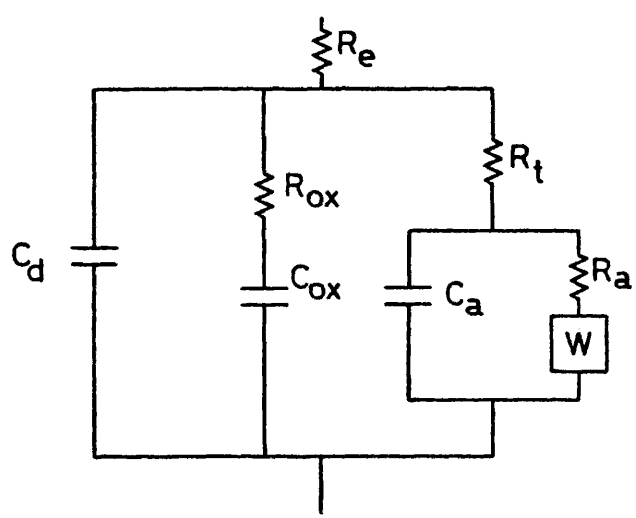


FIGURA 18

Esquema del circuito equivalente a los procesos electródicos cuando se incluye la oxidación de la superficie del electrodo de Pt.

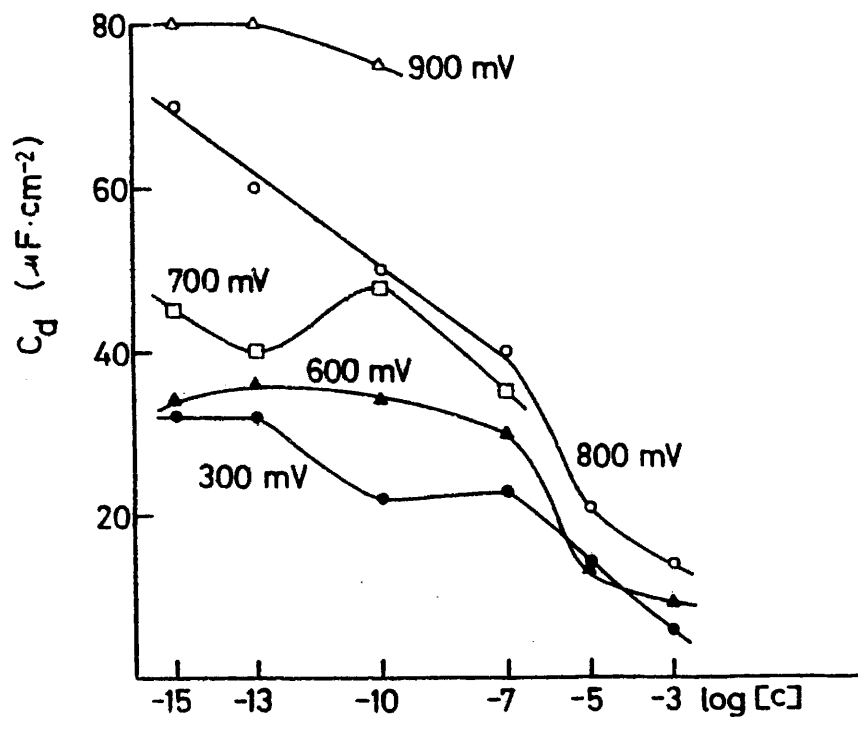


FIGURA 19

Variación de C_d con el logaritmo de la concentración de surfactante a potencial constante.
a) Disoluciones de pentilsulfonato sódico.

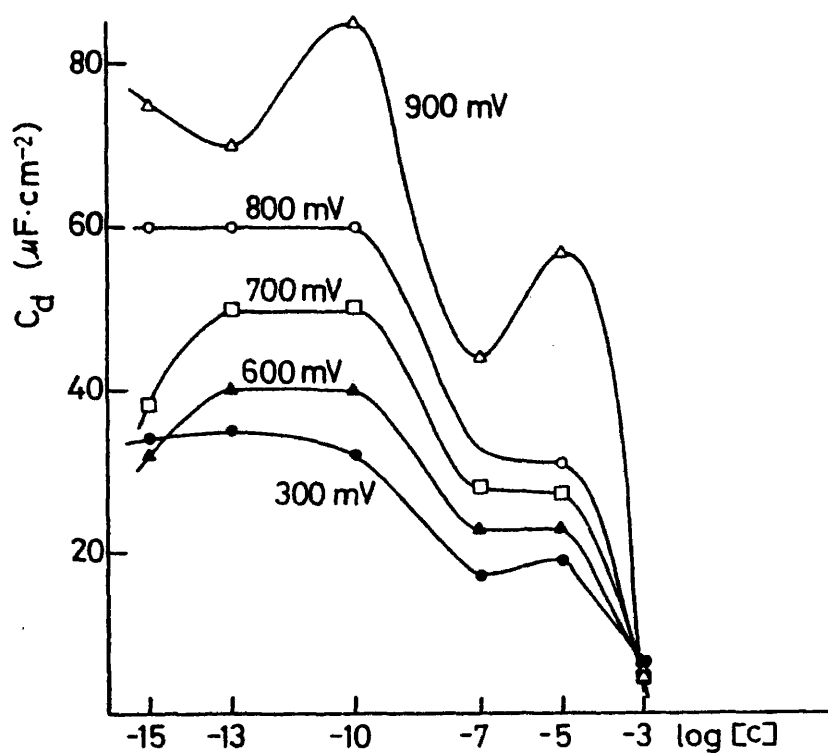


FIGURA 19b

Disoluciones de nonilsulfonato sódico

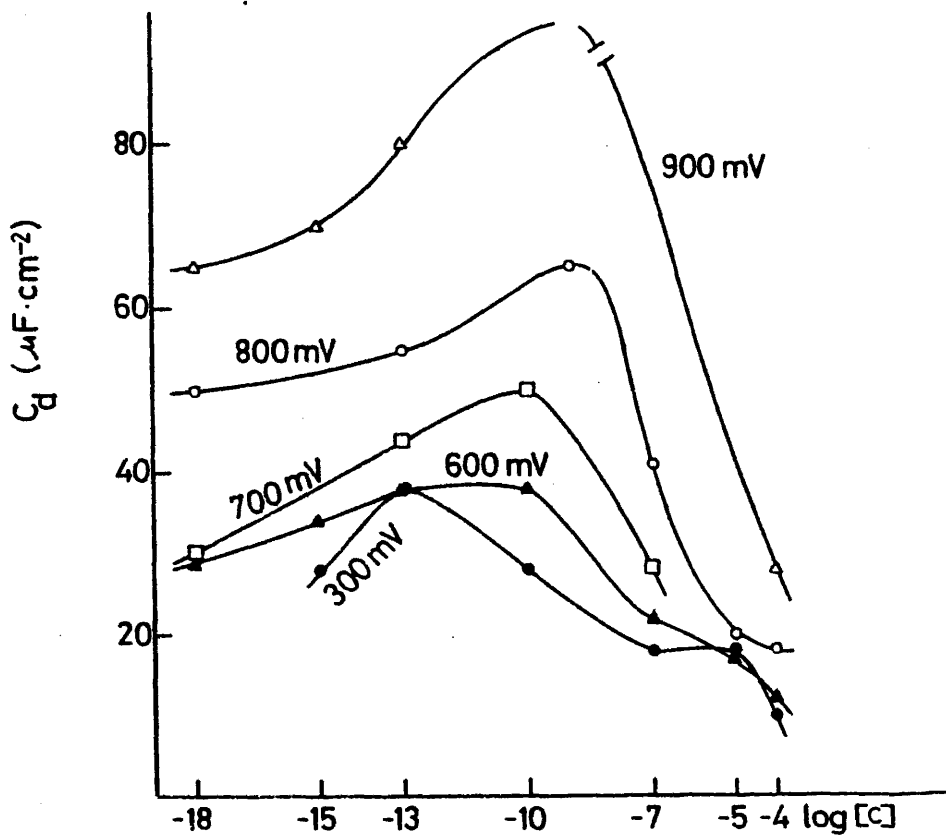


FIGURA 19c

Disoluciones de tetradecilsulfonato sódico

300 y 800 mV.

Por otra parte, se observa que al aumentar la longitud de la cadena de la sustancia tensoactiva, el efecto inhibitor ante la oxidación del metal es menor, ya que los valores de C_d para un mismo rango de potenciales son mayores y próximos a los de un óxido superficial del platino en medio ácido (24).

Como hemos indicado al principio de este capítulo, la componente C_a del circuito complejo corresponde a la capacidad que refleja, junto con R_a , los procesos de adsorción en los fenómenos electródicos y, por lo tanto, sus características serán estudiadas en el capítulo que recoge la variación de los valores del circuito equivalente con la concentración del surfactante.

IV.- VARIACION DE LA CAPACIDAD Y RESISTENCIA
DEL CIRCUITO EQUIVALENTE EN FUNCION DE
LA CONCENTRACION DE LOS SURFACTANTES

Como se ha indicado anteriormente, las capacidades y resistencias del circuito equivalente adquieren distintos valores según la concentración del electrolito empleado. Para estudiar este efecto de la concentración de tensoactivo sobre el circuito equivalente, se varió la concentración de la disolución de los diferentes alquilsulfonatos en un amplio intervalo entre los límites $5 \cdot 10^{-3}$ y $5 \cdot 10^{-18}$ M. La variación de la capacidad diferencial y de la resistencia, a diversos valores de frecuencia y potencial constantes, en función de la concentración, se recoge en las figuras 20 a 25.

Si se comparan los valores de la capacidad en serie, C_s , a dos valores de frecuencia constante (en este caso se han elegido los valores 724 y 6000 Hz), en las condiciones ya descritas, se observa que para todos los valores de potencial dentro del intervalo 0,1-0,8 ó 1 V, las capacidades pasan por un máximo al aumentar la concentración de las sustancias tensoactivas desde valores de $5 \cdot 10^{-18}$ a $5 \cdot 10^{-5}$ M (Figs. 20-22).

Se aprecia una disminución de la capacidad para los tres tipos de tensoactivos, independiente de la longitud de la cadena de la molécula, a partir de concentraciones mayores de 10^{-10} M. A valores más diluidos de la disolución, a partir de la concentración mencionada, las capacidades presentan el máximo anteriormente citado situado en distintas zonas de concentración según la longitud de la cadena del surfactante estudiado. Así, para el

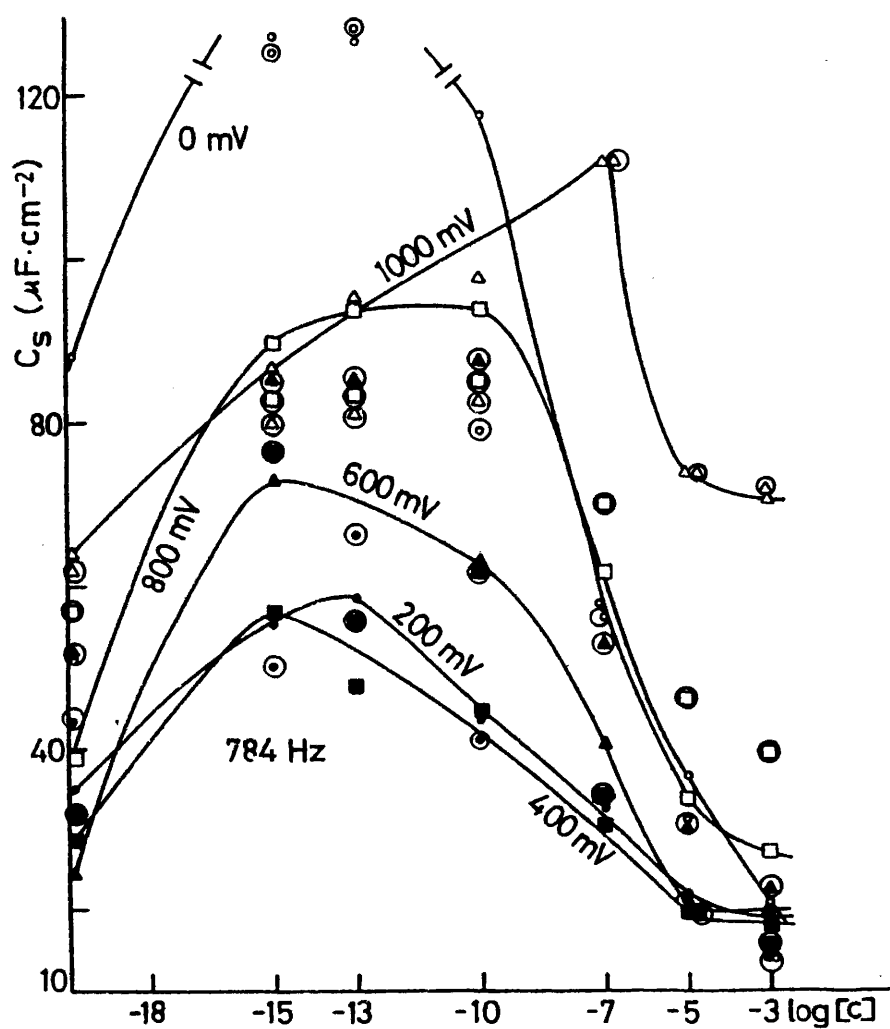


FIGURA 20

Variación de la capacidad diferencial en serie, a potencial y frecuencia constantes, en función del logaritmo de la concentración de pentilsulfonato. (Los símbolos encerrados en círculos representan valores a potenciales descendentes).

a) A frecuencia de 784 Hz.

87

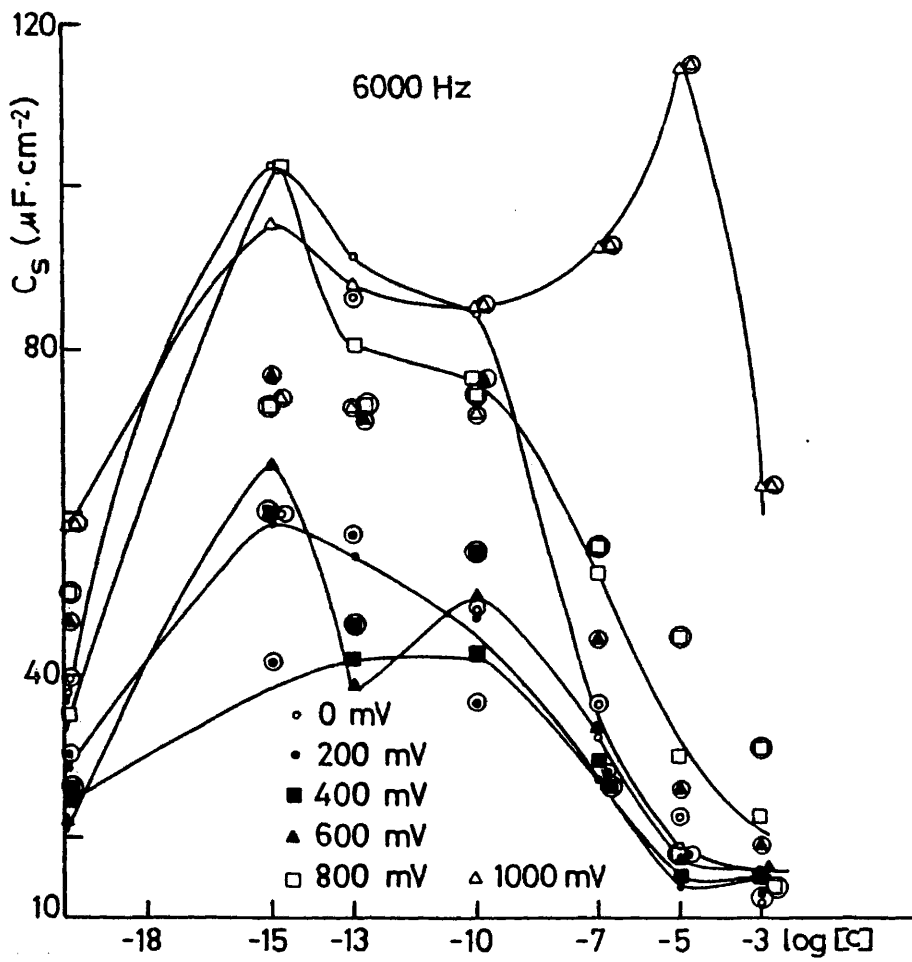


FIGURA 20b

A frecuencia de 6 KHz

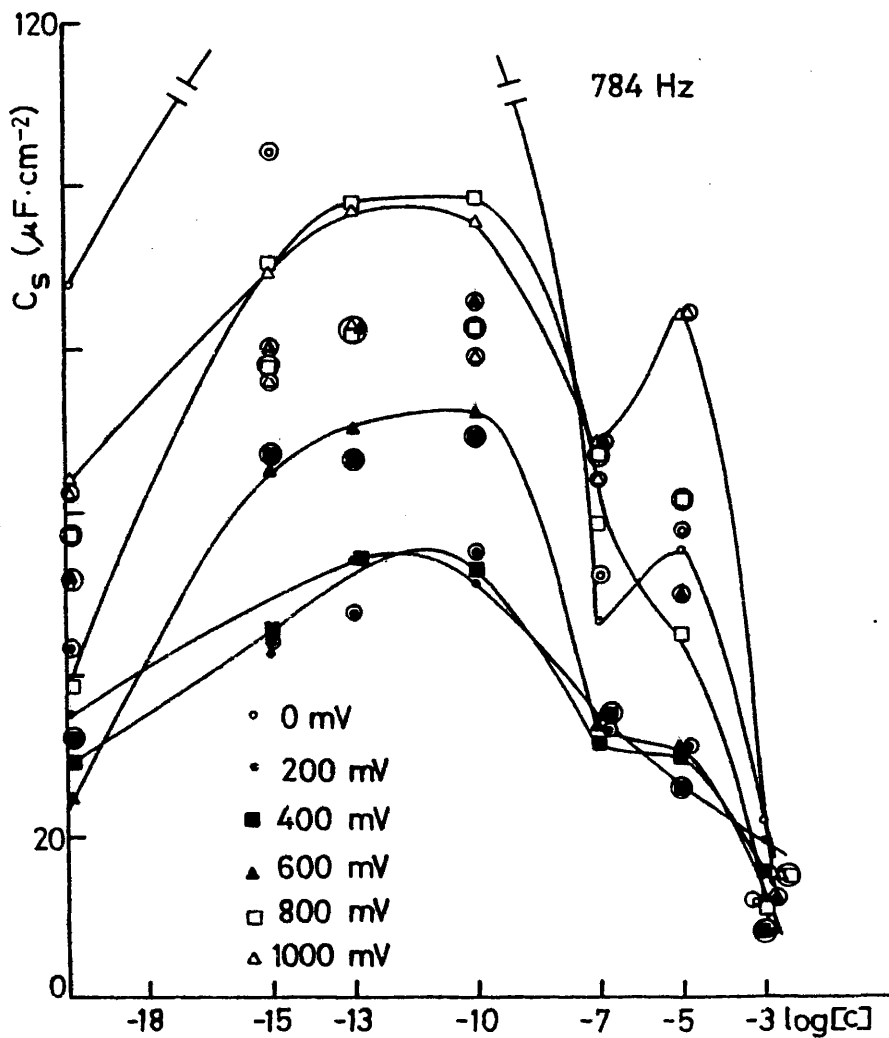


FIGURA 21

Curvas de capacidad diferencial C_s en función de la concentración del tensoactivo nonilsulfonato, a potencial y frecuencia constantes. (Los símbolos encerrados en círculos representan valores a potenciales descendentes).

a) A frecuencia de 784 Hz.

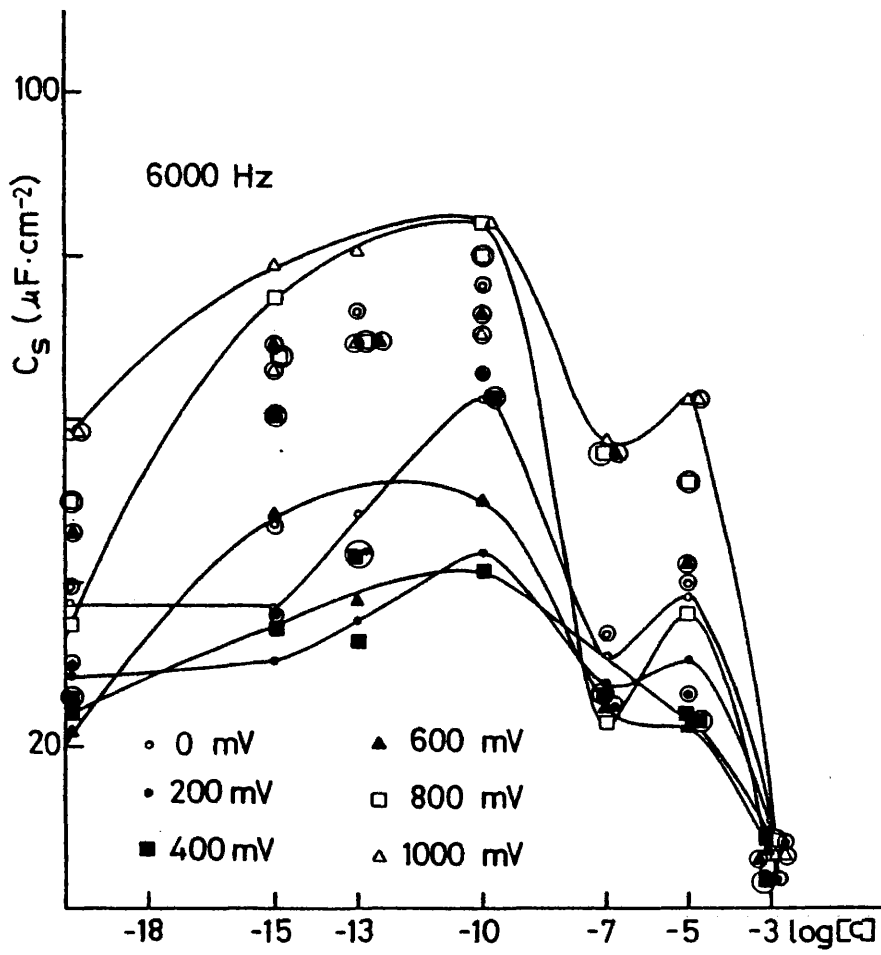


FIGURA 21b

A frecuencia de 6 KHz

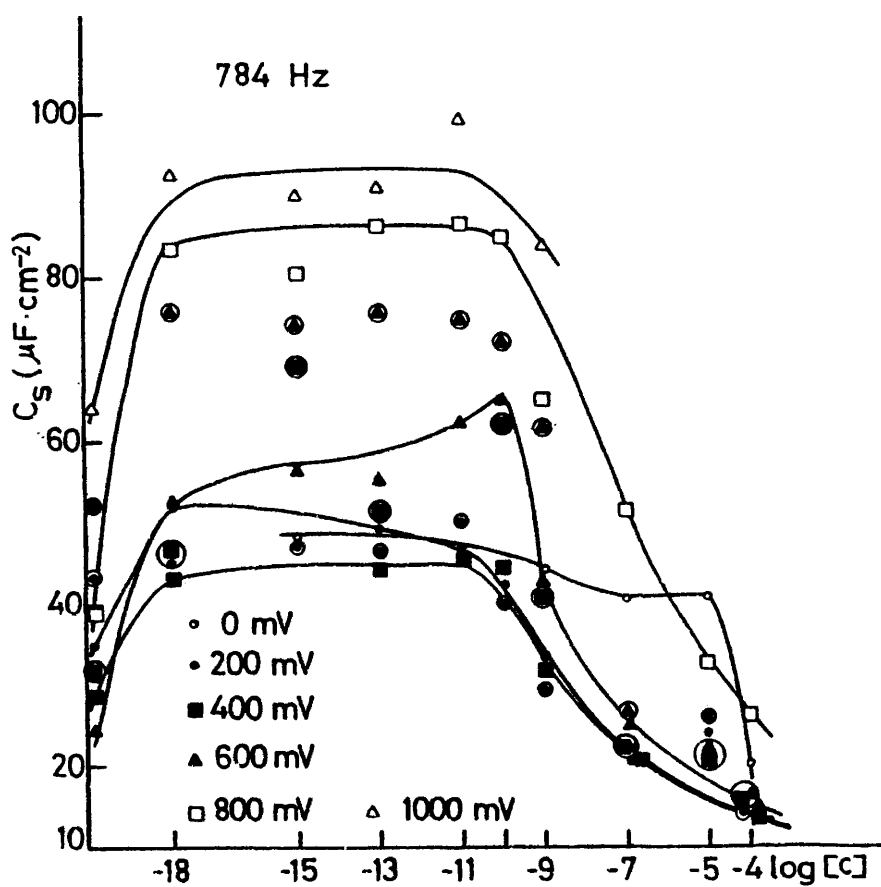


FIGURA 22

Variación de la capacidad diferencial del electrodo en función de la concentración del surfactante tetradecilsulfonato a potencial y frecuencia constantes. (Los símbolos encerrados en círculos representan valores a potenciales descendentes).

a) A frecuencia de 784 Hz.

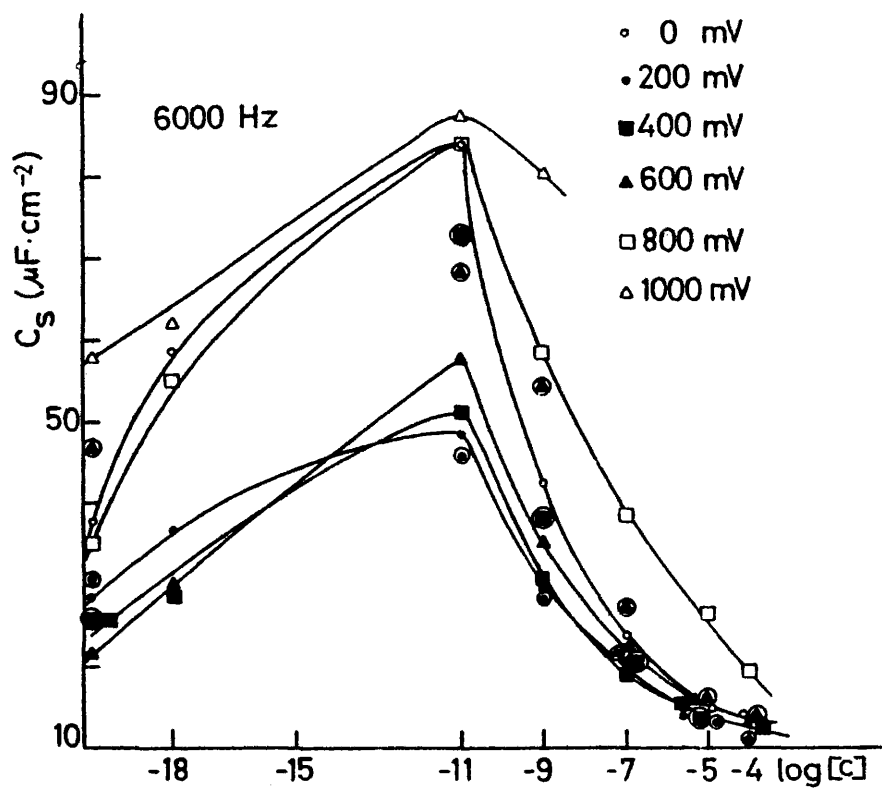


FIGURA 22b

A frecuencia de 6 KHz.

surfactante de cinco carbonos (Fig. 20), el máximo aparece a concentraciones entre 10^{-15} y 10^{-13} M. Este máximo se ensancha para abarcar la zona de concentraciones de 10^{-15} a 10^{-10} M, a medida que se aumenta el potencial de polarización del electrodo, y al mismo tiempo se desplaza a valores mayores de concentración (Fig. 20a).

Al aumentar la longitud de la molécula a nueve carbonos, el máximo aparece en la zona de disoluciones 10^{-13} a 10^{-10} M, siendo la anchura de este máximo mayor que para el surfactante más corto. Se observan los efectos ya descritos del ensanchamiento de la campana al aumentar el potencial electródico y de desplazamiento del pico (de 10^{-13} a 10^{-10} M) al aumentar el potencial en sentido positivo. Sin embargo, a todos los potenciales estudiados, la capacidad disminuye rápidamente siempre que se aumenta la concentración de la disolución a valores mayores de 10^{-10} M (Fig. 21a).

El ulterior incremento de la longitud de la cadena origina el allanamiento del máximo que en este caso se extiende desde 10^{-18} a 10^{-10} M. No obstante, aún persiste el efecto de ensanchamiento y desplazamiento de dicho máximo a valores de mayor concentración al aumentar el potencial (Fig. 22a).

Por último, debemos señalar que en igualdad de condiciones experimentales, los valores de la capacidad decrecen gradualmente al aumentar la longitud de la cadena surfactante.

Es de notar que las características descritas son más acusadas a bajas frecuencias; al aumentar la frecuencia de la corriente alterna, disminuyen los valores de la capacidad y se

agudizan ligeramente los picos o máximos obtenidos. Figuras 20-22 (b).

Respecto a la resistencia en serie, R_s , se observa, en primer lugar, que varía muy poco con el potencial, es decir, es prácticamente independiente del mismo, excepto a potenciales extremos próximos al desprendimiento de hidrógeno y oxígeno. Al variar la concentración del surfactante en el intervalo ya citado, el valor de la resistencia varía ligeramente mostrando su representación gráfica una zona llana, con un mínimo en torno a $10^{-10}M$ (Figs. 23-25).

Al aumentar la longitud de la cadena, este mínimo se des^uplaza a valores más bajos (Fig. 25a). El incremento de la concen^utración produce un aumento de la resistencia, la cual llega a al^ucanzar un máximo a $10^{-5}M$ en el caso del surfactante de cadena corta, y a valores más diluídos en el caso de surfactantes de ca^udena larga ($10^{-7}M$). El ulterior aumento de la concentración origina una ligera disminución de la resistencia y a continuación ésta crece de modo notable.

El aumento de la frecuencia de la corriente alterna su^uperpuesta va acompañada de una disminución de los valores de la resistencia. Con ello se observa un allanamiento de las curvas mas no desaparecen los rasgos descritos sino que se hacen menos perceptibles (Figs. 23-25 b).

La longitud de la cadena del surfactante sólo parece in^ufluir en el ensanchamiento de la zona de valores mínimos de la resistencia (dicha zona aparece más plana para el tetradecilsulfo^unato), pero no afecta notablemente la forma de las curvas obteni-

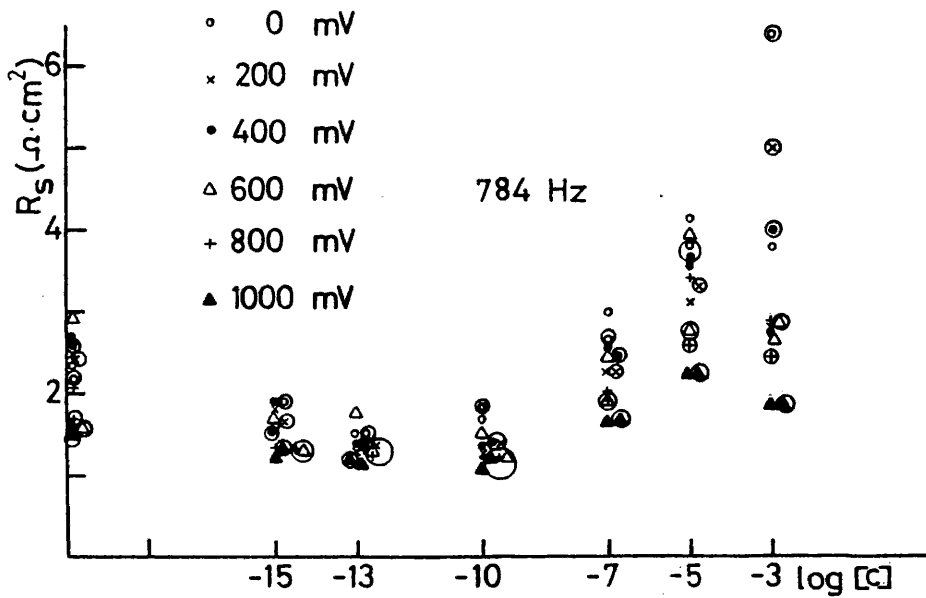


FIGURA 23

Variación de R_s en función del logaritmo de la concentración de pentilsulfonato a potencial y frecuencia constantes. (Los símbolos encerrados en círculos representan valores a potenciales descendentes)

a) A frecuencia de 784 Hz.

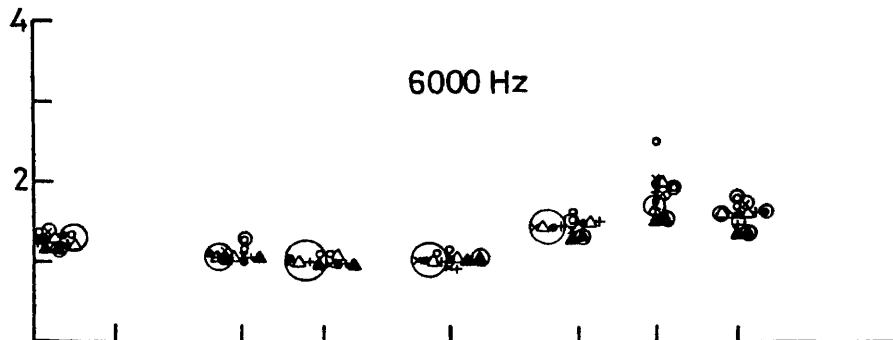


FIGURA 23b

A frecuencia de 6 KHz

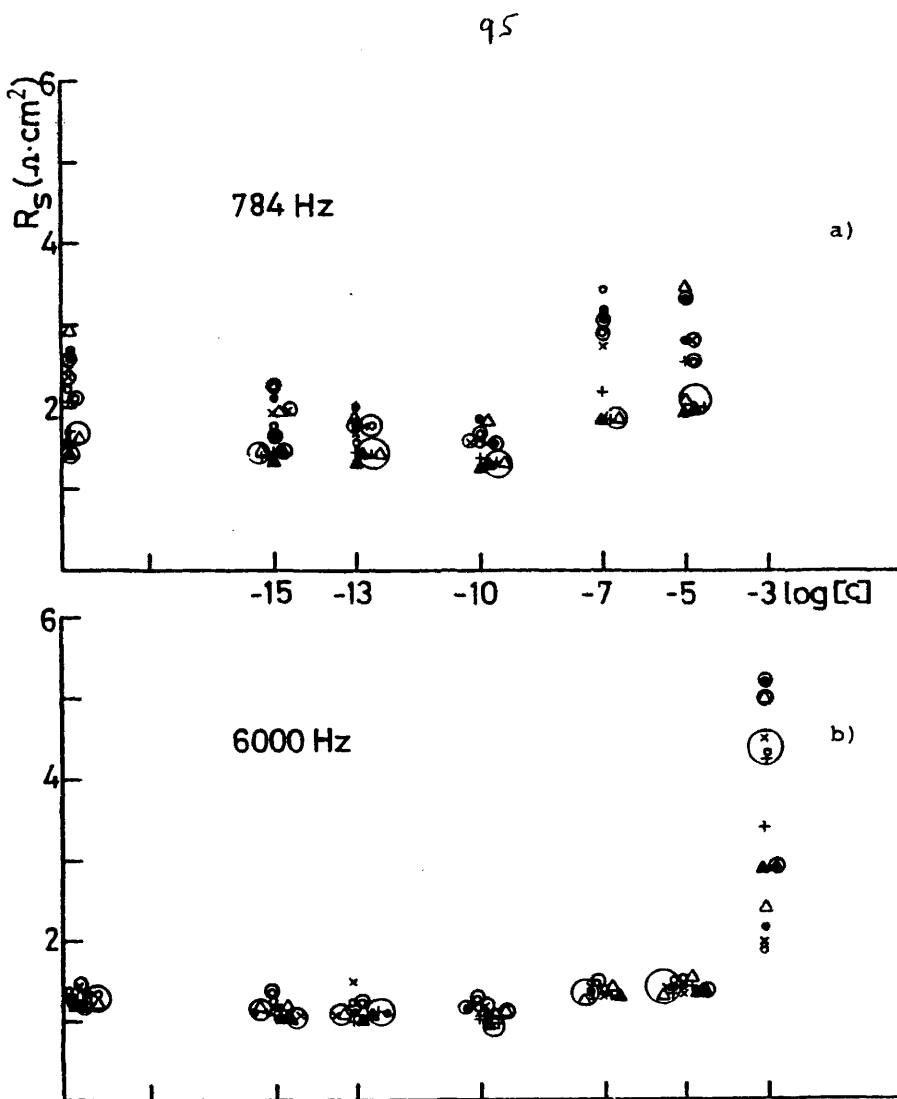


FIGURA 24

Variación de R_s en función del logaritmo de la concentración de nonilsulfonato a potencial constante y a frecuencias: a) 784 Hz; b) 6 KHz.

(La misma simbología de la Fig. 23).

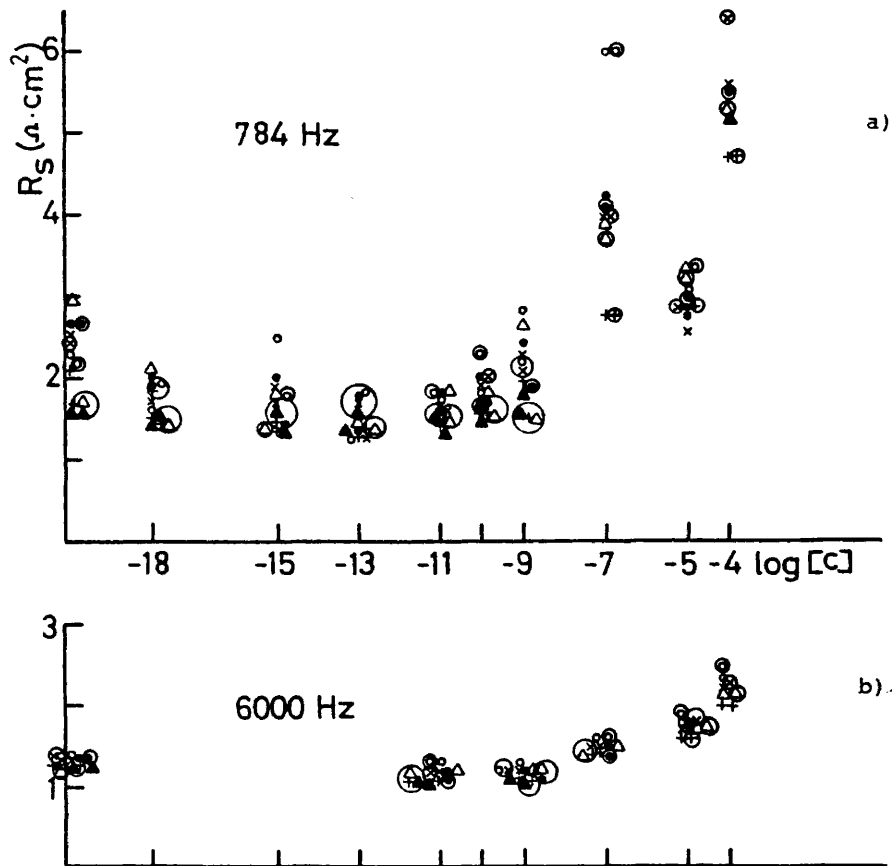


FIGURA 25

Variación de R_s con la concentración de tetradecil sulfonato a potencial constante y a frecuencias:
 a) 784 Hz; b) 6 KHz.

(La misma simbología de la Fig. 23)

das.

El valor de la resistencia R_s en función de la concentración es muy similar entre los tres surfactantes aunque se detecta un ligero aumento del mismo al aumentar la longitud de la cadena molecular. Este efecto es más perceptible a bajas frecuencias.

Si la resistencia equivalente en serie R_s es medida a potenciales decrecientes a partir de altos valores positivos, su variación con la concentración del surfactante, a potencial constante, presenta las mismas características mencionadas anteriormente. En este caso los valores son algo mayores debido a los fenómenos de histéresis ya señalados al estudiar la variación de la capacidad con el potencial a frecuencia y concentración constantes. Estas diferencias son notables en el caso de las capacidades y muy ligeras en lo que se refiere a las resistencias. La diferencia entre las últimas desaparece al aumentar la frecuencia. Esta última variable apenas influye en la notable histéresis de la capacidad, la cual es determinada por la historia del electrodo (capacidades medidas a creciente o decreciente polarización anódica).

La variación de la capacidad en serie en función de la concentración presenta siempre un mismo curso, pero los valores difieren según el potencial del electrodo, como ya se demostró en el capítulo en que se describe la variación de esta capacidad en dependencia del potencial electroódico (véase cap. 3.2). Así pues, las alturas de las curvas para una concentración constante siguen una secuencia de valores en función del potencial acorde

con las figuras 6-9 (C_s -potencial). Esta concordancia se cumple para las tres sustancias sulfónicas estudiadas.

Como ya se describió en su lugar (cap. 3.3), la R_s varía muy ligeramente con el potencial a altas frecuencias si las condiciones experimentales restantes se mantienen constantes (Fig. 10), por ello las curvas resistencia-concentración a distintos potenciales apenas se distinguen entre sí excepto en disoluciones muy concentradas.

4.1. DISCUSION DE LA VARIACION DE LAS COMPONENTES C_a Y R_a DEL CIRCUITO COMPLEJO CON LA CONCENTRACION DEL TENSOACTIVO

En la discusión del tipo de isoterma que pueda describir los procesos de adsorción en la interfase electródica (isoterma de Langmuir, de Temkin, etc) se ha tomado como base la isoterma generalizada de Frumkin que comprende todas las demás:

$$\frac{\theta}{m(1-\theta)^m} = B.e^{a\theta}.c$$

donde θ representa la fracción de superficie recubierta por el adsorbato; m es el número de centros activos ocupados por la molécula adsorbida; a es el término de repulsión entre las moléculas adsorbidas; B es una constante electroquímica de equilibrio y c es la concentración de adsorbato.

La representación de θ frente a $\log c$ produce curvas en S (Fig. 26) en las que en la zona de bajos recubrimientos, θ aumenta rápidamente con una gran pendiente y en la zona de saturación de la superficie, θ se acerca al valor $\theta = 1$ más suavemen

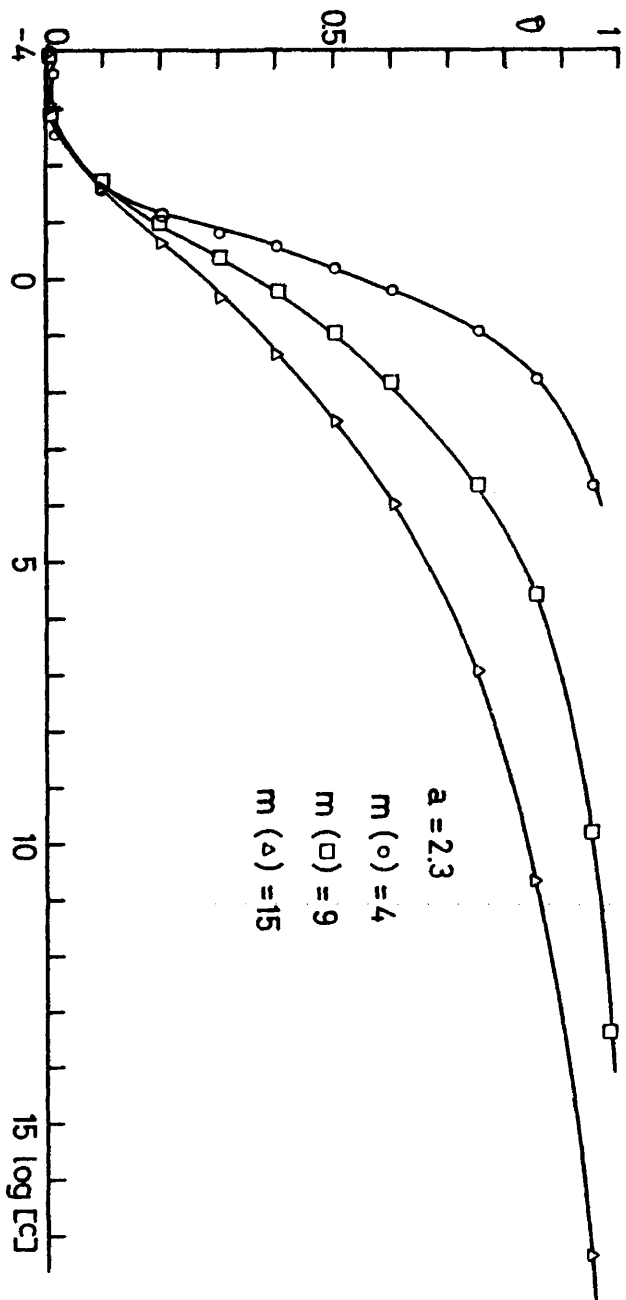


FIGURA 26

Variación de θ con $\log c$ según la isoterma de Frumkin.

te. La influencia de los parámetros de la ecuación de Frumkin sobre esta curva se manifiesta del modo siguiente: Al aumentar el valor de \underline{a} , la pendiente de crecimiento de θ con el logaritmo de \underline{c} aumenta rápidamente e incluso se hace negativa; si el valor de \underline{a} se aproxima a cero, la pendiente disminuye aunque muy ligeramente (vease figura). Esta disminución de la pendiente $\frac{d\theta}{d \log c}$ es más notable si aumentamos el valor de \underline{m} . Sin embargo, la disminución de la pendiente es más acentuada a valores de $\theta > 0,5$, es decir, que la variación del recubrimiento de la superficie θ al aumentar la concentración es mucho menor para recubrimientos altos, $\theta > 0,5$. Si se comparan las curvas obtenidas para valores bajos de \underline{a} y valores altos de \underline{m} con las variaciones de C_a con $\log c$ obtenidas experimentalmente se observa que C_a aumenta suavemente al aumentar la concentración hasta alcanzar ésta el valor de $5 \times 10^{-7} M$ a partir de la cual C_a decrece rápidamente hasta alcanzar valores mínimos a concentraciones de $5 \times 10^{-3} M$ en el caso de disoluciones de pentilsulfonato sódico (Fig. 27a). Este fenómeno se observa a todos los potenciales de polarización del electrodo de platino, aunque el máximo de C_a alcanzado a concentración $5 \times 10^{-7} M$ aumenta notablemente con el potencial. Es decir, que $\frac{\Delta C_a}{\Delta \log c}$ en este intervalo de concentraciones es mayor a potenciales más altos.

Este fenómeno se observa igualmente para las disoluciones de los otros surfactantes (Fig. 27 b y c).

El efecto de la longitud de la cadena del surfactante es apenas perceptible a bajos potenciales (zona de máxima adsorción), pero se hace más notable al aumentar el potencial de mane

ra que C_a es mayor cuanto mayor es el número de carbonos de la cadena.

El hábito de las curvas indicadas no parece coincidir con el de las isotermas estudiadas ya que la pendiente de crecimiento $\Delta C_a / \Delta \log c$ es mucho más baja que la del $\Delta \theta / \Delta \log c$. Solamente a altos potenciales se detecta un rápido aumento de C_a con el incremento de la concentración.

La interpretación de este comportamiento es compleja ya que, por ejemplo, a altos potenciales, interviene la oxidación de la superficie metálica del electrodo, un proceso que sabemos es competitivo con el de adsorción del surfactante. Así pues, se podría explicar la pequeña variación de C_a con el logaritmo de la concentración a bajos potenciales (zona de máxima adsorción) como debida a una adsorción específica propia del tensoactivo que se altera ligeramente al variar la concentración o bien a una escasa adsorción a tan bajas concentraciones, especialmente a $c < 10^{-10}$ M. En este caso la pequeña concentración de moléculas en la disolución originaría un pequeño recubrimiento de la superficie electródica con lo cual no se puede distinguir la influencia de la longitud de la cadena. Por otro lado, esto indicaría que las moléculas se anclan sobre la superficie metálica ocupando un área de valor muy similar e independiente de la longitud de la cadena. Esto sugiere o bien que las cadenas se adsorben por un extremo y no son adsorbidas a lo largo de la misma, ya que en caso contrario darían valores mayores de recubrimiento a mayor longitud de la cadena; o bien se puede admitir que las tres moléculas forman ovillos de volumen muy semejante, como se

sugiere en la referencia (23), lo cual produciría recubrimientos parecidos en iguales condiciones experimentales.

Admitiendo pues una relación directa entre C_a y el recubrimiento θ , la variación de C_a con $\log c$ a bajas concentraciones no muestra una semejanza convincente con ninguna de las isothermas discutidas. Solamente en el caso de la isoterma de Temkin, válida para recubrimientos medios, se obtiene una relación lineal $\theta = k_1 + k_2 \log c$, que puede ser identificada con algunos tramos rectilíneos de las curvas de la figura 27, mas es muy discutible y no poseemos evidencia de que los valores de C_a correspondan entonces a recubrimientos medios de la superficie electrodiódica. De todos modos, las diferencias del valor de C_a con $\log c$ son tan pequeñas y dentro de las fluctuaciones de los valores medidos que no se pueden tomar como base para el reconocimiento del tipo de isoterma que gobierna el proceso de adsorción. En cambio, a altos potenciales el valor de C_a aparece más sensible a las variaciones de concentración y sus alteraciones pueden dar pie a una comparación con una curva isoterma.

Efectivamente, en estas condiciones la variación de C_a con $\log c$, tanto en el caso del pentilsulfonato como en el del nonilsulfonato (Fig. 27a, b), presenta un aspecto muy semejante al de la isoterma de Frumkin para valores de a bajos, y valores de m relativamente altos (entre 4 y 9) (Fig. 26), lo cual indica una fuerte y extensa adsorción de estos tensoactivos. Esto se podría interpretar con el hecho de que a estos potenciales la oxidación de la superficie electrodiódica compite con la adsorción de tensoactivo y deja poco espacio para esta última, es decir, que

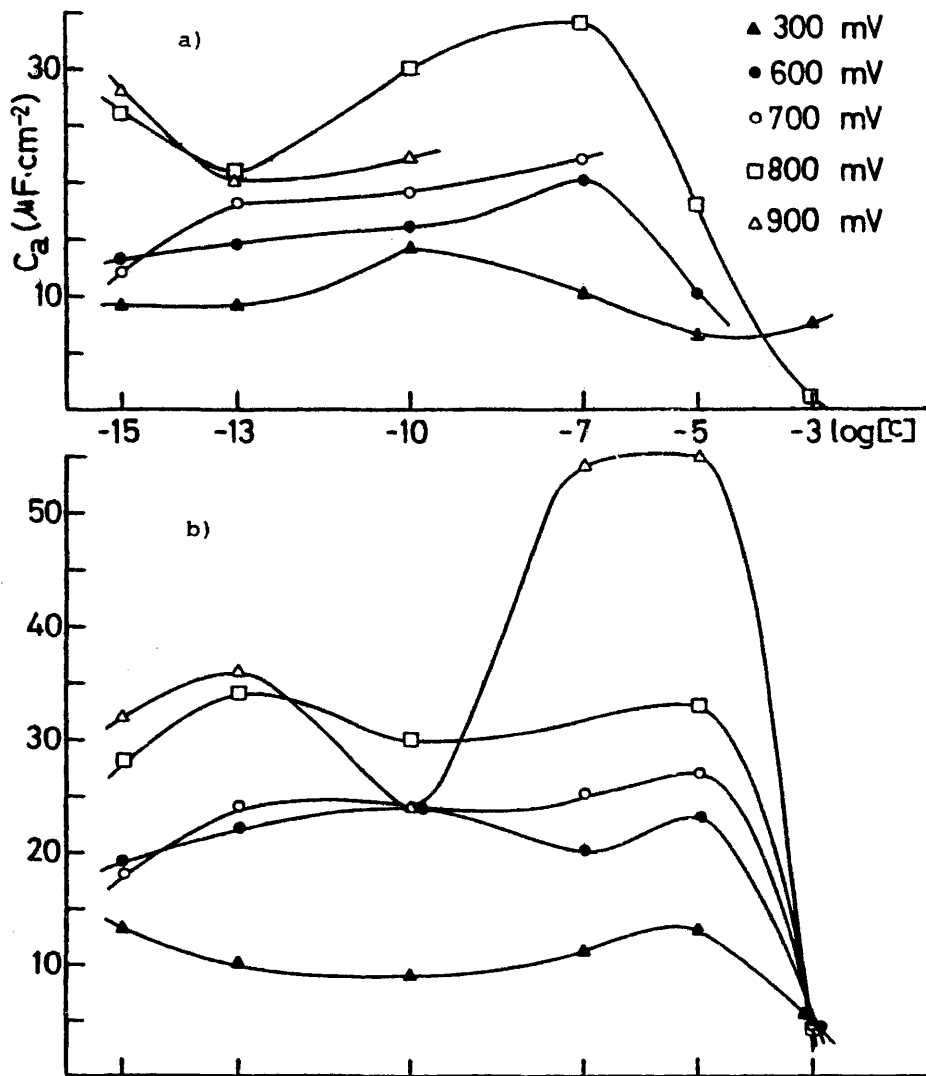


FIGURA 27

Variación de C_a con el logaritmo de la concentración de surfactante a potencial constante.

- a) Disoluciones de pentilsulfonato sódico.
b) Disoluciones de nonilsulfonato sódico.

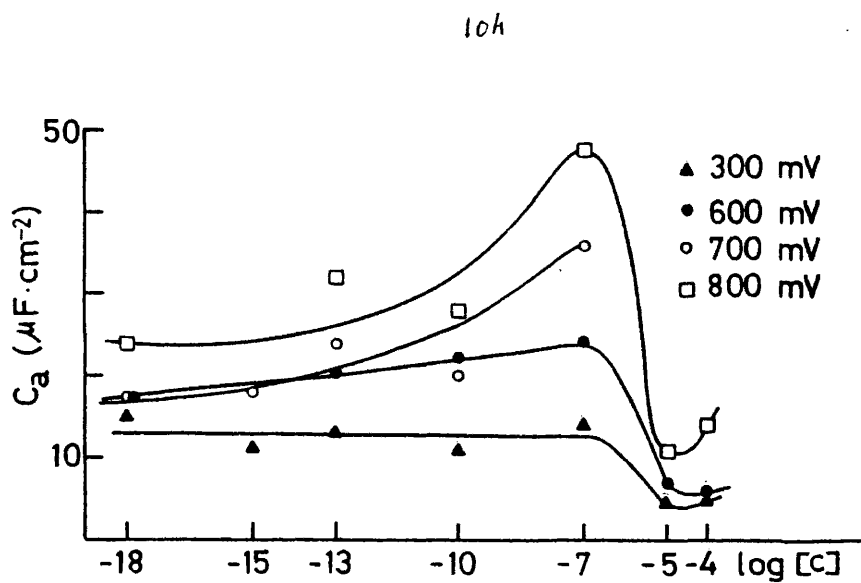


FIGURA 27c

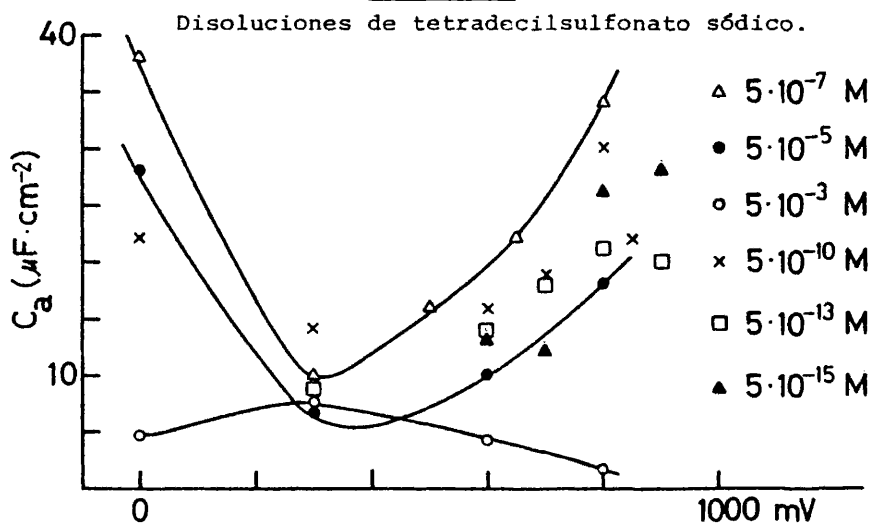


FIGURA 28

Variación de la capacidad C_a en función del potencial a concentración constante.

a) Disoluciones de pentilsulfonato sódico.

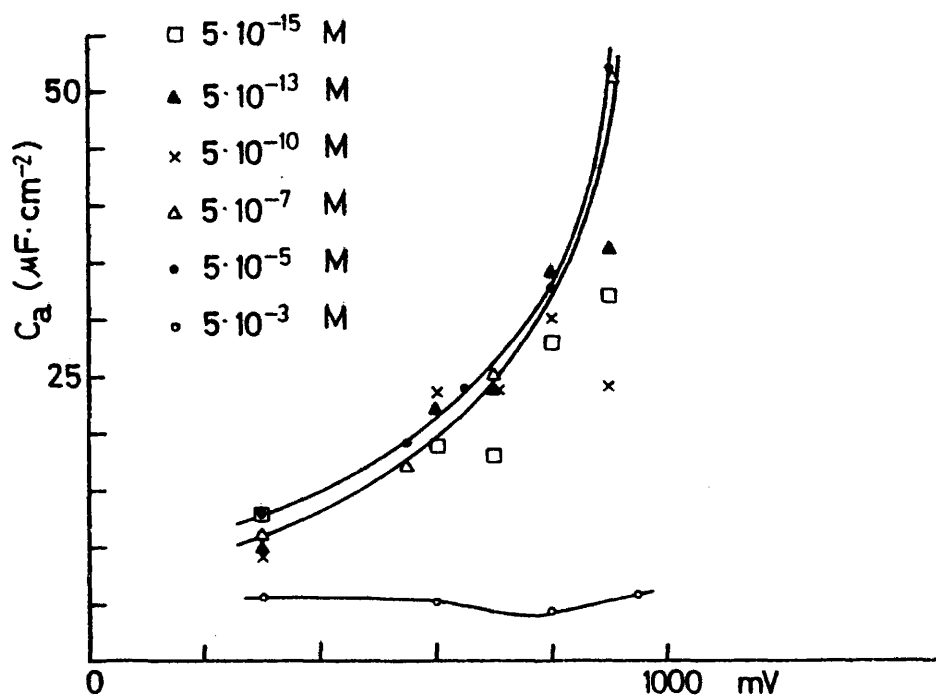


FIGURA 28b

Disoluciones de nonilsulfonato sódico

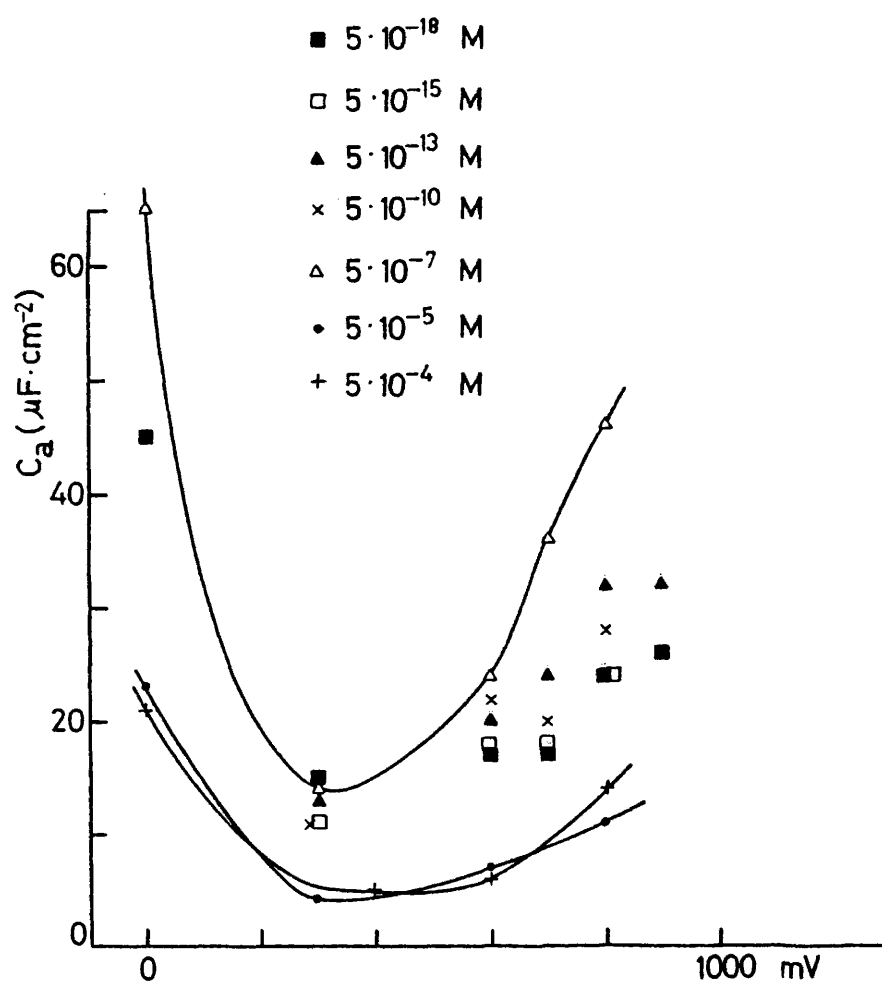


FIGURA 28c

Disoluciones de tetradecilsulfonato sódico

ocurre una contracción de la superficie activa libre y accesible para el tensoactivo, el cual satura rápidamente el área disponible. Este fenómeno se manifiesta en un crecimiento rápido de C_a con la concentración.

A concentraciones superiores a $5 \times 10^{-7} M$, en todos los tensoactivos, el valor de C_a decae rápidamente hasta valores muy pequeños, menores de $10 \mu F/cm^2$, independientemente del potencial de polarización del electrodo. Esta brusca disminución de la capacidad debe estar relacionada con una casi total ocupación de los centros activos del electrodo por el surfactante con la virtual inhibición de la adsorción de moléculas de agua u oxígeno e incluso con la posterior formación de polímeros y micelas a altas concentraciones, lo cual fué muy visible en el caso del tetradecilsulfonato, para el cual fué imposible preparar disoluciones de $5 \times 10^{-3} M$. Esta adsorción y formación de polímeros debe alterar profundamente la estructura de las moléculas de la capa adsorbida, disminuyendo el número de cargas o momentos dipolares, reduciendo la constante dieléctrica y en consecuencia decreciendo el valor de la capacidad C_a .

Este efecto inhibitor sobre la oxidación del electrodo por la concentración del tensoactivo se confirma por los resultados experimentales obtenidos al estudiar la variación de C_a con el potencial a disoluciones de concentración constante (Fig. 28).

La variación de C_a con el potencial para disoluciones de pentilsulfonato a la máxima concentración permitida, $5 \times 10^{-3} M$, presenta un máximo a 300 mV. Esta curva de campana se corresponde con la curva clásica de variación del recubrimiento θ de adsor-

ción con el potencial (41). Esta dependencia típica se ha interpretado como el proceso de sustitución de las moléculas de agua adsorbidas por el compuesto orgánico; a altos potenciales está favorecida la adsorción y descarga del agua y la desorción de la sustancia tensoactiva, con lo cual disminuye el recubrimiento θ . Un fenómeno parecido aunque no tan notorio aparece en el caso de las disoluciones del nonilsulfonato a la misma concentración.

Sin embargo, al diluir las disoluciones de estos tensoactivos, así como en todas las de tetradecilsulfonato, la variación de C_a con el potencial presenta un mínimo y las curvas son semejantes a las obtenidas para la capacidad de la doble capa C_d en función del potencial, y las C_s en función de la misma variable.

La variación de C_d y C_a con el potencial para disoluciones diluidas (menores de $5 \times 10^{-5} M$) presentan mínimos a potenciales de 300 mV; sin embargo, los valores absolutos de la capacidad para C_a son menores que los de C_d mientras que sus variaciones con el potencial son más pronunciadas. Por otro lado, los valores de C_a a altos potenciales tienden a estabilizarse o presentan un ligero máximo de modo semejante al observado en las curvas C_s -E (véanse Figs. 7-9). Un fenómeno semejante es observado por las citadas variaciones en las disoluciones de los otros sulfonatos (compárese Fig. 28b y c con 17b y c y Figs. 8 y 9). En todos los casos el aumento de concentración de tensoactivo origina una disminución de los valores de la capacidad C_a , aunque a concentraciones menores de $5 \times 10^{-7} M$ las curvas tienden a superponerse.

Estos hechos se pueden interpretar en el sentido de que en disoluciones diluidas la capacidad C_a , que está relacionada de algún modo con los fenómenos de adsorción y particularmente con la fracción de superficie electródica recubierta por un adsorbato, refleja a altos potenciales ($E > 600$ mV e.s.c.) (20) la adsorción de oxígeno y probablemente la formación de una primera capa de oxígeno adsorbido. Como se puede observar y se ha indicado anteriormente, el hábito de estas curvas es muy semejante al de las C_g -E para el platino tanto en disoluciones de tensoactivo como en las de fondo.

Este fenómeno de una mayor influencia de la fracción de superficie oxidada del electrodo con respecto a la de adsorción del tensoactivo es notable incluso a altas concentraciones de alquil sulfonatos.

Según la interpretación dada por Llopis *et al.* sobre los fenómenos de adsorción que ocurren simultáneamente con una oxidación de la superficie electródica (37, 38, 42), el efecto de oxidación del electrodo es equivalente a un envenenamiento de la superficie, y por lo tanto, origina una disminución de la superficie activa del electrodo. En este sentido, el aumento del potencial de polarización en una disolución dada se traducirá pues en un aumento de la inactividad del electrodo con respecto a los procesos de adsorción del tensoactivo. En consecuencia, en la zona de valores bajos de potencial positivo donde aún no ocurre adsorción del oxígeno o descarga de las moléculas de agua, los valores experimentales de la impedancia electródica reflejarán solamente los fenómenos interfaciales en los que interviene la su

tancia tensoactiva. A potenciales de polarización mayores de 600 mV (e.c.s.) (20) se inicia la adsorción de oxígeno y oxidación del platino, un proceso que debe ser predominante a 800 mV, aunque los límites de potencial indicados dependen de algún modo de la concentración de la disolución, como ya hemos mencionado anteriormente.

Para poder deducir la importancia relativa de las partes activas e inactivas del electrodo en los fenómenos estudiados, según los criterios discutidos por Llopis *et al.* (36), se deben comparar los valores de A , C_a y R_a para cada caso.

La influencia de la longitud de la cadena de la molécula tensoactiva sobre la variación de C_a con el potencial no es muy notable, aunque se puede apreciar que sólo en el pentilsulfonato sódico (el tensoactivo de cadena más corta), a alta concentración, aparece un máximo de C_a a 300 mV (e.c.s.). Al aumentar la longitud de la cadena a nueve carbonos, este máximo decrece, y se convierte en un mínimo para el tetradecilsulfonato. Al aumentar la dilución del tensoactivo y para una misma concentración los valores de la capacidad C_a generalmente aumentan con la longitud de la cadena para un mismo potencial. Sin embargo, en disoluciones muy diluidas los valores de C_a tienden a igualarse independientemente de la longitud de la molécula (véase Fig. 28a, b y c). El aumento aparente de C_a con la longitud de la cadena puede atribuirse a un aumento de la constante dieléctrica del tensoactivo adsorbido en la interfase bien porque la adsorción de las moléculas grandes es más débil debido a su volumen y dispersión del momento eléctrico, bien porque la débil adsorción no despla-

za completamente las moléculas de agua adsorbidas. Esto concuerda con la interpretación dada anteriormente sobre la variación de C_a con la concentración del tensoactivo. En el caso en que las disoluciones son muy diluidas, estos efectos quedan muy disminuidos.

De esta discusión se deduce pues que la adsorción de oxígeno tiene una repercusión simultánea tanto en los valores de la doble capa C_d como en la adsorción de surfactante C_a .

El valor de R_a , que como recordaremos es la componente del circuito complejo que refleja la resistencia o impedimentos que aparecen en el proceso de adsorción, varía en función de la concentración de modo que en general presenta un máximo a bajas concentraciones en torno a 5×10^{-10} M para el pentilsulfonato, y se desplaza a concentraciones menores al aumentar la longitud de la cadena molecular. El valor de R_a , al aumentar la concentración, decrece, y aumenta de nuevo a muy altas concentraciones independientemente de la longitud de la cadena del tensoactivo y del potencial, aunque este aumento es mucho mayor a 300 mV. Estos resultados se pueden interpretar si se admite que la adsorción de la molécula tensoactiva tiene lugar en competencia con la adsorción de moléculas de agua, y ya que esta última es favorecida a altos potenciales y disoluciones diluidas, las dificultades de adsorción del tensoactivo aumentarían en estas últimas condiciones experimentales, y por ello R_a presenta un valor máximo. El máximo de resistencia R_a a la adsorción parece estar ligado a la longitud de la cadena o al volumen de la molécula, y por ello a pequeñas concentraciones encuentra una alta resistencia ya



tiene que desalojar varias moléculas de agua en la superficie electródica para adherirse a esta última. Esto concuerda con los resultados obtenidos en el estudio de las isothermas con respecto a la variación de C_a con la concentración. Como se recordará, la isoterma se adecuaba más a nuestros resultados si suponíamos que había poca repulsión entre las moléculas adsorbidas y éstas ocupaban el mayor número de centros activos. A más altas concentraciones de tensoactivo, aumenta notablemente la resistencia R_a especialmente cuando el electrodo está polarizado a bajos potenciales. Si se tiene en cuenta que una mayor R_a puede ser debida a más alta velocidad de desorción, el aumento de R_a con la concentración a altos valores de la misma se puede atribuir a una rápida formación de polímeros. Estos disminuirían la concentración real de aniones simples, con lo cual la R_a correspondería a una disolución muy diluida, y a su vez el polímero recubriría la superficie electródica ofreciendo una mayor resistencia. Este último fenómeno estaría más en consonancia con el hecho de que R_a es mayor a bajos potenciales ya que a altos potenciales la fracción superficial del electrodo ocupada por el tensoactivo es menor debido a que el resto de la superficie está recubierto por oxígeno adsorbido o por un óxido. En esta última región se favorece pues la adsorción de oxígeno y por ello R_a debe disminuir (Fig. 29a, b y c).

Según la teoría desarrollada por Llopis para el circuito eléctrico complejo equivalente a los procesos electródicos (36) el producto $R_a \cdot C_a = \tau$ tiene dimensiones de tiempo y correspondería al tiempo de permanencia sobre la superficie del electrodo

de las moléculas o iones adsorbidos. El cálculo y la representación de este parámetro en las sustancias estudiadas en este trabajo en función de la concentración de compuestos tensoactivos y el potencial del electrodo, demuestran que los tiempos de permanencia obtenidos para estas sustancias son aproximadamente diez veces más largos que los obtenidos por Llopis *et al.* para los sistemas I_2/I^- (37), Fe^{+3}/Fe^{+2} (36) y Br_2/Br^- (38). Esto se puede atribuir a que los sistemas estudiados por Llopis son muy reversibles, es decir, que el intercambio electrónico de los iones con la superficie metálica es muy rápido, y el tiempo de adsorción de las partículas reactivas debe ser muy corto, aunque en el caso del sistema I_2/I^- la fracción de superficie recubierta sea grande. De ello se deduce pues que en nuestro caso el proceso es muy irreversible, siendo muy lenta la cesión electrónica del anión a la superficie del electrodo y por lo tanto muy largo el tiempo de permanencia del anión sobre la superficie. Estas características concuerdan con todos los resultados discutidos hasta ahora.

La variación del producto $C_a \cdot R_a$ con la concentración a valores constantes de potencial, demuestra que en general a potenciales intermedios dicho producto se mantiene prácticamente constante, es decir, el tiempo de permanencia del tensoactivo sobre el electrodo es independiente de la concentración. Esto sugiere que los iones adsorbidos no se afectan mutuamente. Sin embargo, a potenciales extremos, es decir, o muy positivos o a 0 mV, el parámetro τ presenta un máximo a disoluciones diluidas, lo cual parece sugerir que en estas condiciones interviene con

gran peso no sólo la adsorción del surfactante sino la del hidrógeno a bajos potenciales, y la del oxígeno y formación de óxidos a altos potenciales, ya que el circuito no distingue entre los distintos procesos (Fig. 30a, b y c).

Además, en las disoluciones de surfactantes de larga cadena aparece otro máximo a disoluciones más concentradas ($5 \times 10^{-7} \text{M}$). Es igualmente interesante subrayar que a la máxima concentración de $5 \times 10^{-4} \text{M}$ los valores de τ son todos muy similares independientemente del potencial (Fig. 30c). Este fenómeno parece confirmar la idea de que los dos máximos de tiempo de permanencia τ corresponden a dos sustancias adsorbidas distintas: A bajas concentraciones el adsorbato sería el oxígeno o el hidrógeno y a altas concentraciones el adsorbato sería el tensoactivo. Por otra parte, esto significaría que el comportamiento de la sustancia tensoactiva depende de la longitud de la cadena ya que en el caso del pentilsulfonato no aparecen máximos pronunciados, debido probablemente a que este sulfonato está muy hidratado, posee forma esférica y no es muy tensoactivo (23), por lo cual el tiempo de adsorción sobre el metal sería muy corto y no existirían fuertes interacciones con los aniones vecinos adsorbidos.

La variación del tiempo de permanencia con el potencial para una disolución de concentración constante, presenta rasgos distintos a los descritos anteriormente. La disolución de fondo presenta una curva en forma de valle con un mínimo de τ a 700 mV y aumenta ligeramente a potenciales más altos sin excesivas variaciones. En el caso de las disoluciones de pentilsulfonato (Fig. 31a), a altas concentraciones (entre 5×10^{-3} y $5 \times 10^{-7} \text{M}$) apa

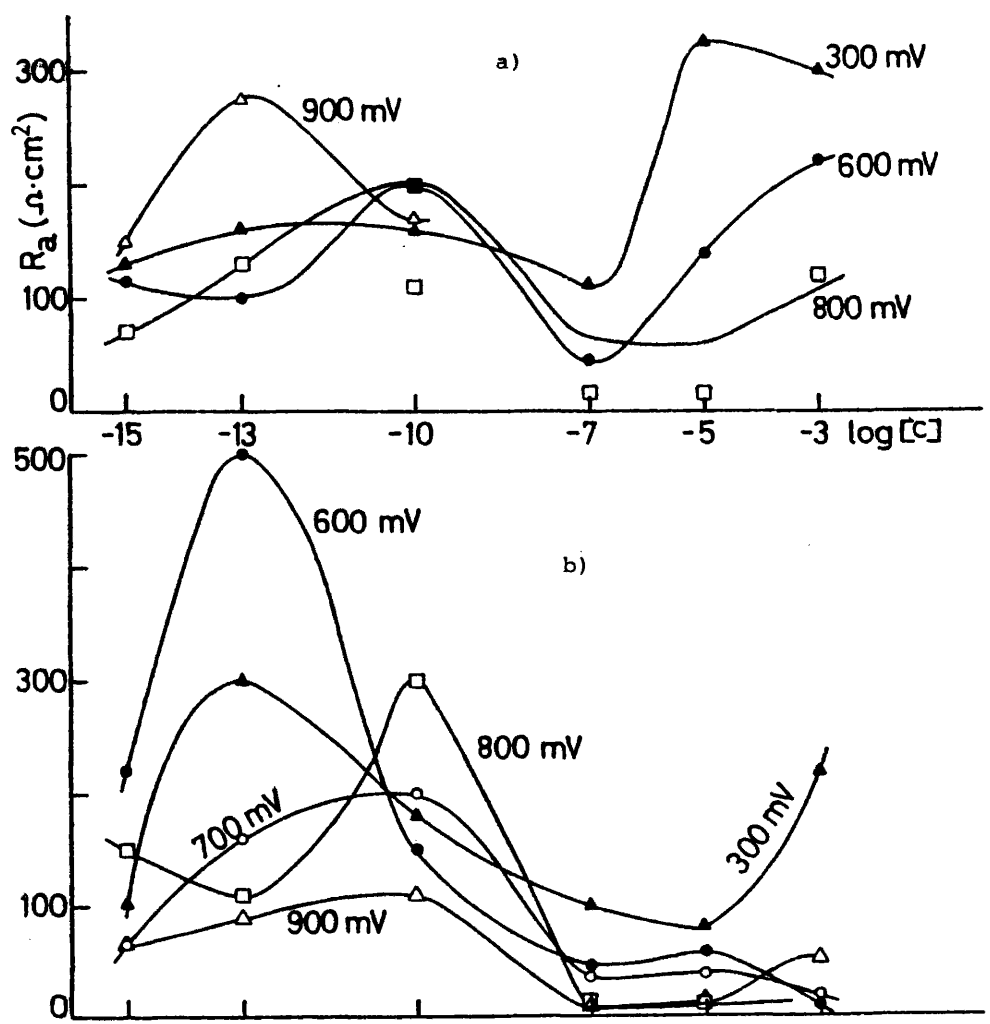


FIGURA 29

Variación de la resistencia de adsorción de R_a con la concentración del tensoactivo a potencial del electrodo constante.

- a) Disoluciones de pentilsulfonato sódico.
- b) Disoluciones de nonilsulfonato sódico.

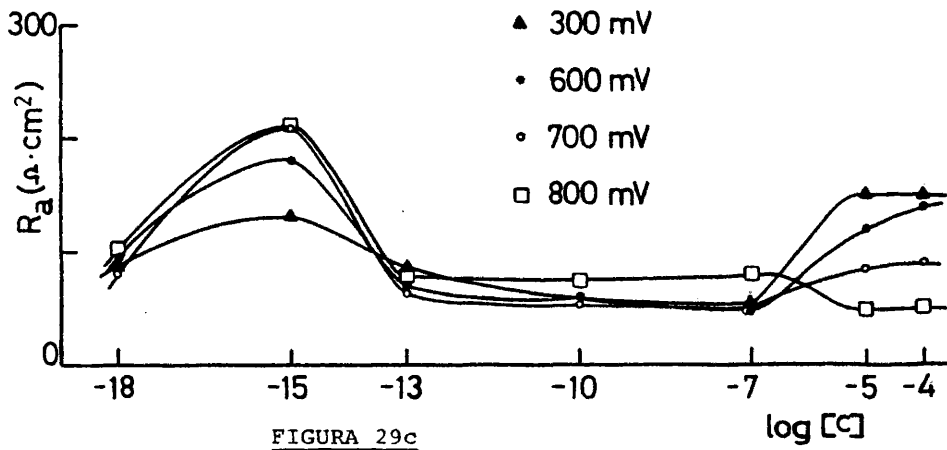


FIGURA 29c
Disoluciones de tetradecilsulfonato sódico.

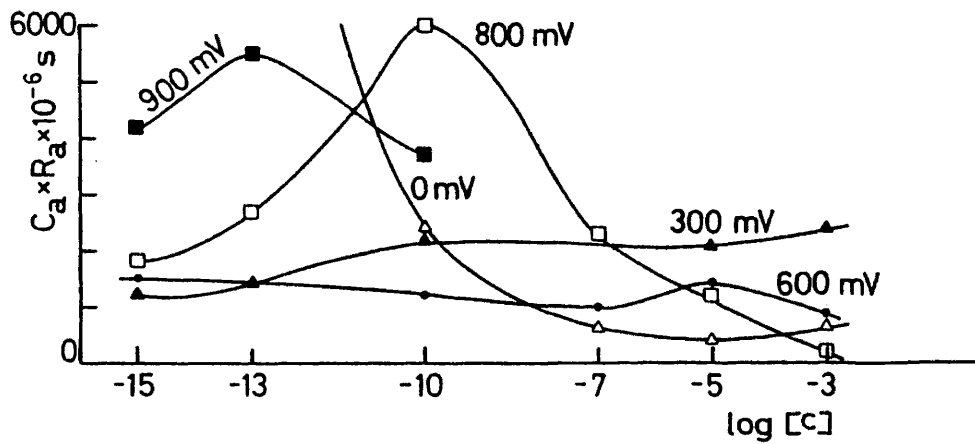


FIGURA 30

Variación del producto $C_a R_a$, a potenciales constantes del electrodo, con la concentración de tensoactivo.

a) Disoluciones de pentilsulfonato.

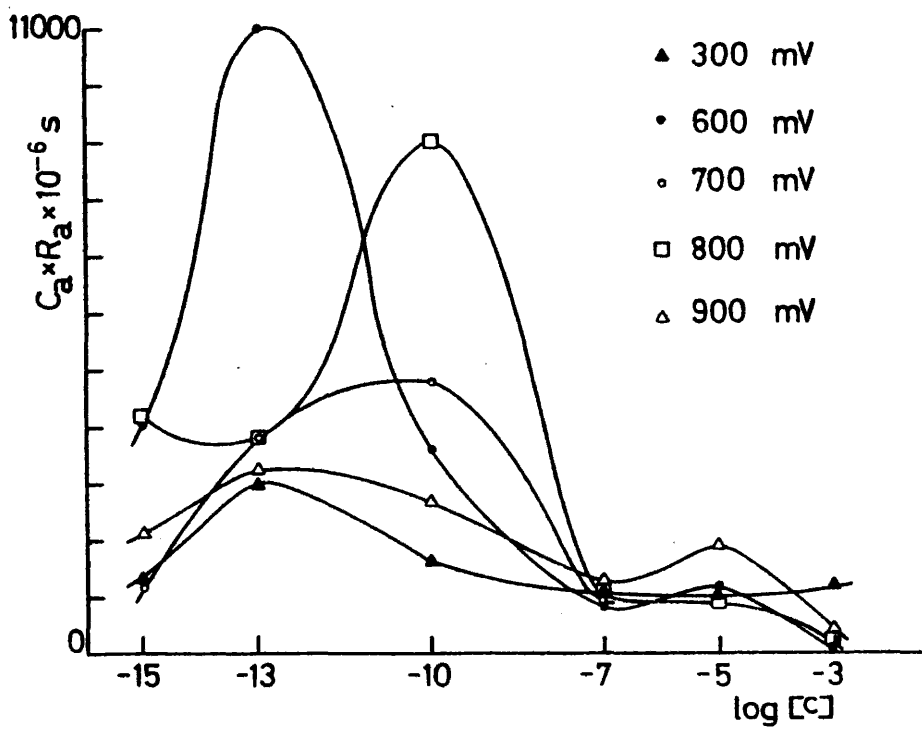


FIGURA 30b

Disoluciones de nonilsulfonato sódico.

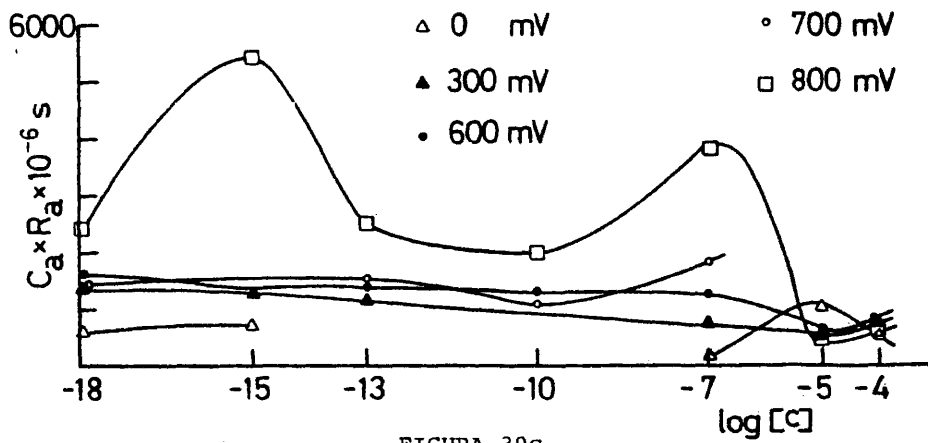


FIGURA 30c

Disoluciones de tetradecilsulfonato sódico.

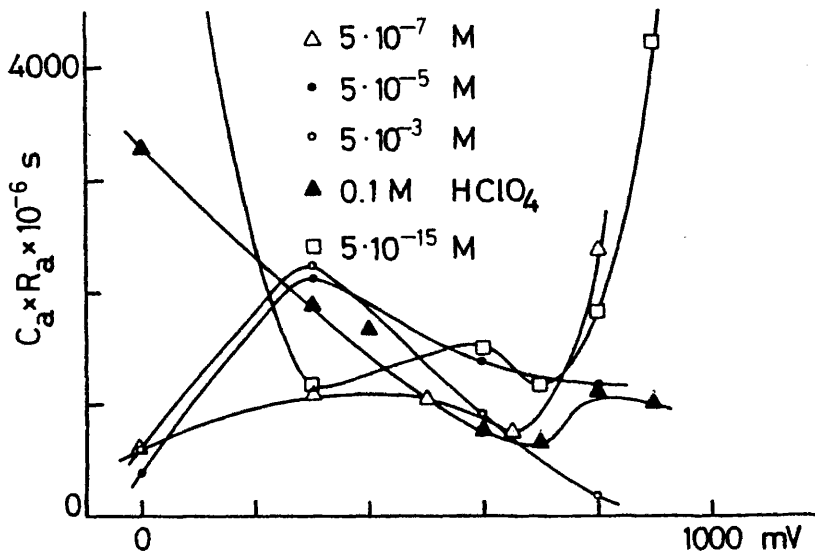


FIGURA 31

Variación del producto $C_a R_a$ con el potencial a concentración del tensoactivo constante.

a) Disoluciones de pentilsulfonato sódico.

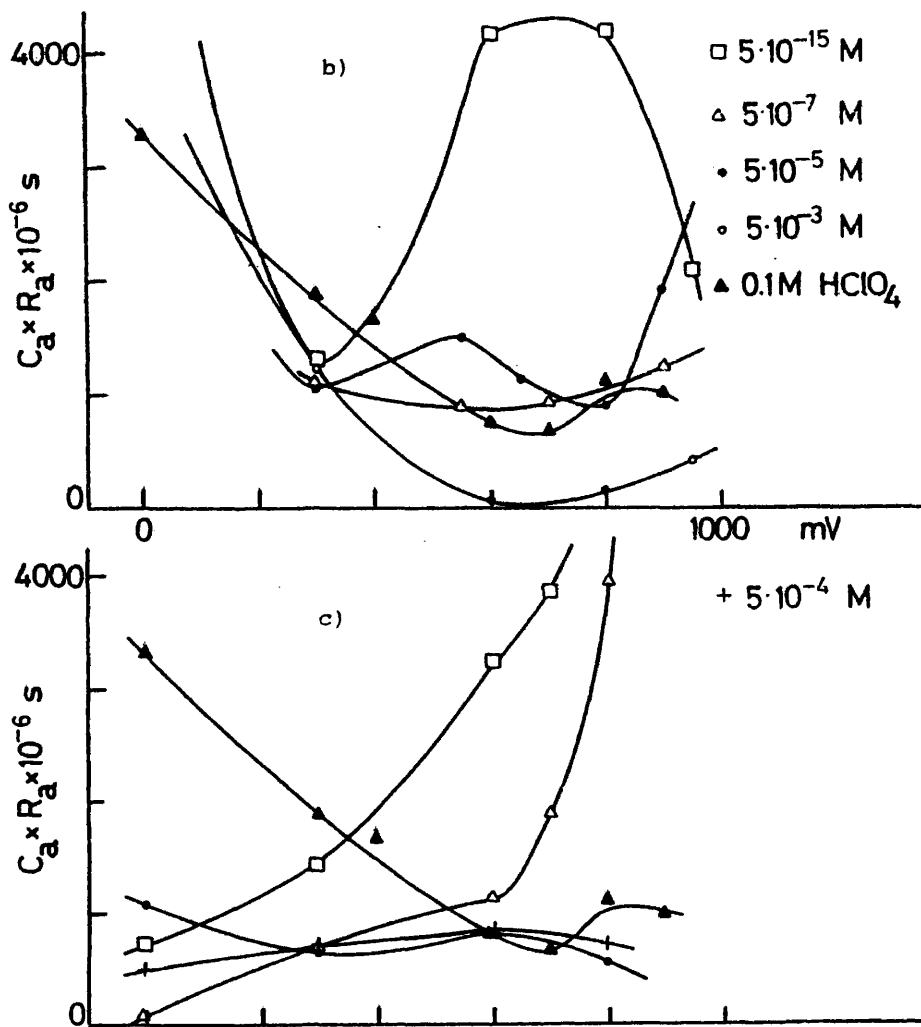


FIGURA 31

- b) Disoluciones de nonilsulfonato sódico.
 c) Disoluciones de tetradecilsulfonato sódico.

rece un máximo del tiempo de permanencia a 300 mV. Este resultado es coherente con la idea de que a este potencial ocurre un máximo de adsorción del surfactante, ya que pertenece a la región de la doble capa en donde aún no se ha iniciado el proceso de adsorción del oxígeno y no existe ya hidrógeno adsorbido. Por otro lado, debido a la alta concentración del surfactante, se han inhibido tanto el proceso de adsorción del hidrógeno como el de oxígeno.

Al diluir la disolución del surfactante, se observa una disminución del máximo indicado al mismo tiempo que su desplazamiento hacia valores de potencial más positivos. Simultáneamente aumenta el valor del producto $C_a \cdot R_a$ en los valores extremos del intervalo de potenciales estudiado. Es decir, que la curva va tomando la forma de un valle con un valor mínimo del tiempo de permanencia en torno al potencial electródico de 600-700 mV y se aproxima a la obtenida para la disolución de fondo.

Esto sugiere que a medida que disminuye la concentración del surfactante en la disolución, el tiempo de permanencia sobre el electrodo disminuye, y que el parámetro τ medido en estas circunstancias corresponde más bien a la adsorción y descarga del hidrógeno y oxígeno. Estos últimos límites se desplazan a valores más extremos de potencial al aumentar la concentración del surfactante debido al efecto inhibitor de este último.

Al aumentar la cadena del surfactante se observan los mismos fenómenos descritos, con la singularidad de que el desplazamiento del máximo hacia potenciales más positivos y la adopción de la forma de valle de la curva τ -E se inicia a concentra-

ciones más altas que en el caso del pentilsulfonato (Fig. 31b y c). Esto está relacionado con la tendencia a la formación de dímeros de estos surfactantes (23) y a su menor adsorción y por lo tanto a un menor efecto inhibitor a alta concentración con respecto al de cadena corta.

Se deduce pues de estos resultados que la adsorción de surfactantes de larga cadena es menor que la de las otras sustancias en lo que respecta al tiempo de permanencia de la molécula sobre el electrodo, y que inhibe notablemente la adsorción de hidrógeno y oxígeno, aunque en menor grado que en el caso de los otros tensoactivos.

Los valores de R_a y C_a aquí dados son similares a los obtenidos por Llopis y Posado (43) sobre gota de mercurio colgante y disoluciones del orden de $10^{-3}M$ del sistema $Fe(III)/Fe(II)$, concentración que se puede considerar diluida para dicho sistema. Los autores no se atreven a dar una interpretación definida de los componentes C_a y R_a ya que estos pueden reflejar bien procesos de adsorción, bien procesos de disociación sobre la superficie electródica. En nuestro caso, la disociación sólo se podría atribuir a la pérdida de la doble capa acuosa asociada a la molécula del surfactante, o bien la disociación de un dímero que ocurriera en la superficie del electrodo durante la adsorción. Aunque bajo nuestro punto de vista es más probable que los mencionados parámetros estén relacionados con fenómenos de adsorción más que de disociación.

V.- ESTUDIO DE LA VARIACION DE LA C_s
CON EL TIEMPO

5.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Durante el estudio de las capacidades equivalentes en serie, C_s , se observó que éstas variaban con el tiempo cuando las condiciones experimentales restantes permanecían constantes. Por ello se inició un estudio sistemático de estas variaciones imponiendo una serie de potenciales al electrodo sumergido en disoluciones de tensoactivo de concentración variable. Se midieron las capacidades a dos frecuencias: 784 y 6000 Hz.

El estudio de las disoluciones de pentametilsulfonato, es decir, de la cadena más corta, presenta una serie de características muy coherentes. En todos los casos se observa que bajo cualquier condición experimental dentro de los límites ya indicados, la C_s disminuye con el tiempo hasta alcanzar un valor constante. Este descenso es mucho más pronunciado y el periodo de tiempo para la estabilización es más largo cuanto más diluida es la concentración de la disolución, en el intervalo de valores de 5×10^{-3} a 5×10^{-15} M, a temperatura de la disolución de 25°C , potenciales electródicos constantes y las frecuencias citadas anteriormente. Así las variaciones de C_s con el tiempo son muy pequeñas para disoluciones de 5×10^{-3} M. Tanto los valores iniciales como los finales de C_s disminuyen al aumentar la concentración del sulfonato, en concordancia con lo descrito en el apartado anterior (Fig. 32a, b y c).

124

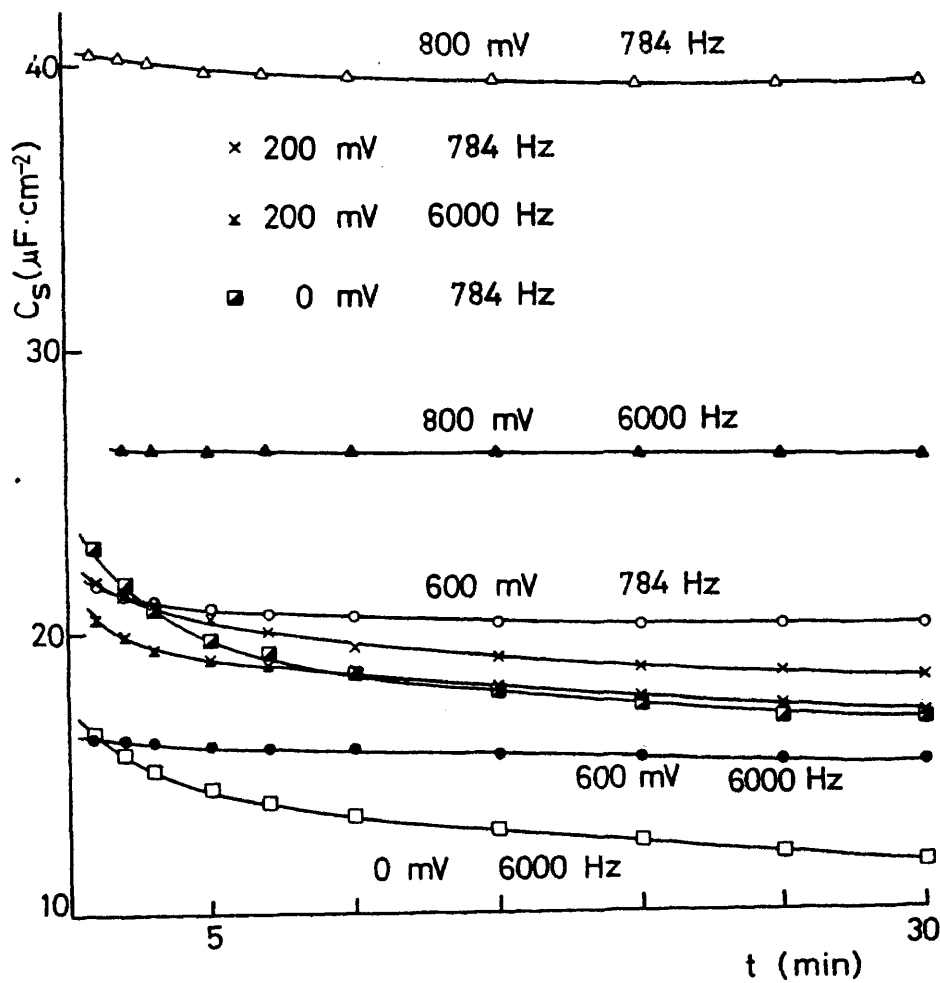


FIGURA 32

Variación de la C_s con el tiempo a potencial de polarización y frecuencia de la señal de corriente alterna constante para disoluciones de pentil sulfonato.

a) A concentración de $5 \cdot 10^{-3} M$.

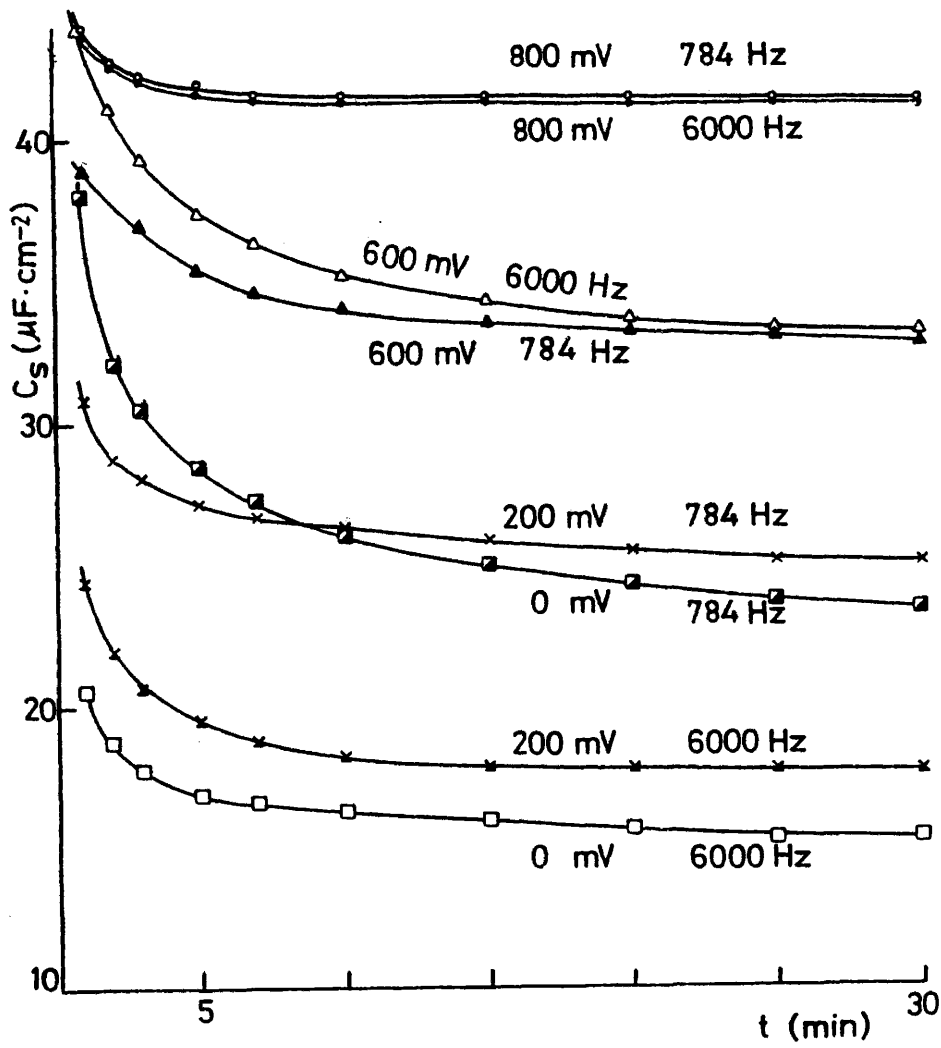


FIGURA 32b

A concentración de $5 \cdot 10^{-5} M$.

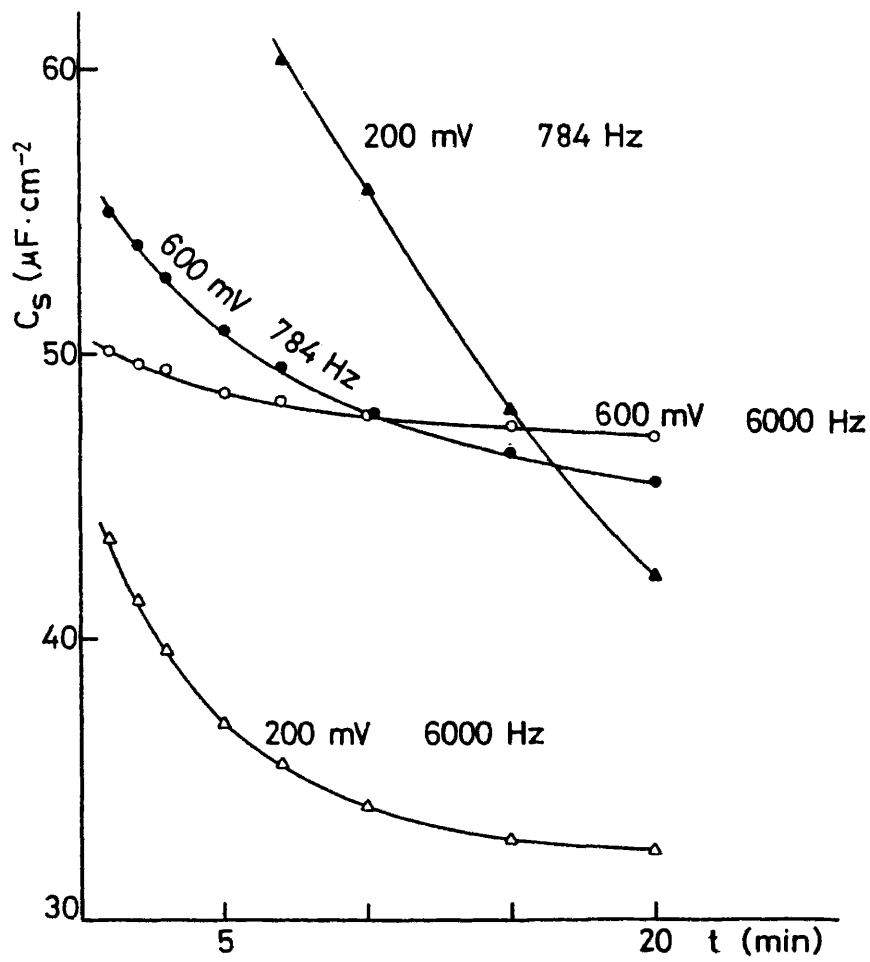


FIGURA 32c

A concentración de $5 \cdot 10^{-15} \text{M}$.

Las curvas de descenso de C_s con el tiempo son distintas a diferentes valores de potencial. A polarizaciones de 0 a 800 mV (ecs) la variación de C_s con el tiempo es menor a medida que se aumenta el valor del potencial del electrodo en sentido positivo. Así el descenso de C_s con el tiempo es muy notable y rápido a 0 mV mientras que apenas alcanza unos microfaradios a 800 mV (Fig. 32a y b).

Por último, la disminución de C_s con el tiempo y los valores de la capacidad son siempre menores al aumentar la frecuencia de la corriente alterna de medida (Fig. 32a, b y c), lo cual coincide con todos los fenómenos ya descritos cuando se altera la frecuencia de la corriente aplicada. Este fenómeno es común a todos los casos aquí estudiados.

Para el sulfonato de longitud de cadena intermedia, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{SO}_3\text{Na}_2$, se pueden subrayar prácticamente las mismas características. Aunque aquí la variación de C_s con el tiempo es más notable, los valores iniciales son más altos en este caso que para la cadena corta a potenciales y concentraciones elevados. Sin embargo, a medida que se diluyen las disoluciones y a potenciales de polarización más catódicos, las capacidades correspondientes a ambos surfactantes adquieren valores similares tanto inicialmente como en el transcurso del tiempo. También para este compuesto las variaciones de C_s con el tiempo aumentan al disminuir la concentración (Fig. 33a, b).

Las curvas C_s -tiempo al ser analizadas con respecto al potencial parecen mostrar, excepto a la disolución más concentrada, una menor pendiente a medida que el potencial electródico se

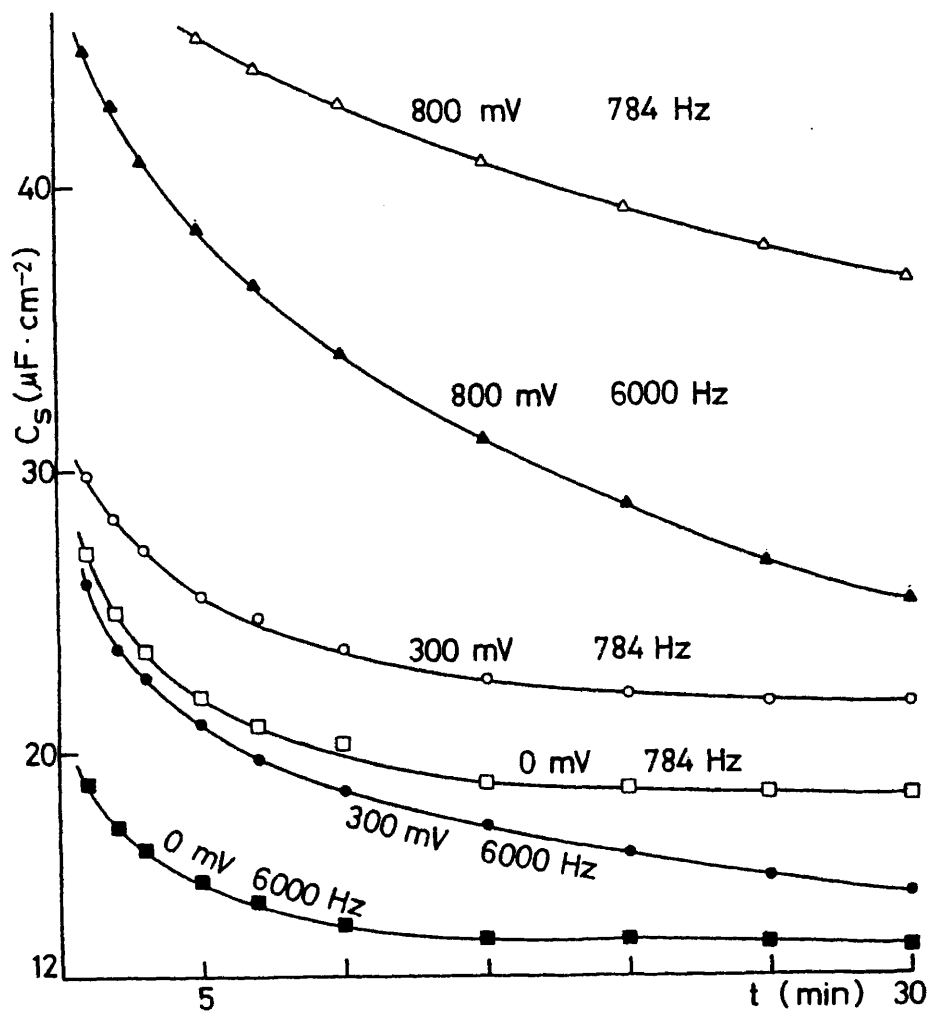


FIGURA 33

Curvas de capacidades en función del tiempo de polarización del electrodo para disoluciones de nonilsulfonato a diversos valores de potencial y frecuencia.

a) A concentración de $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$.

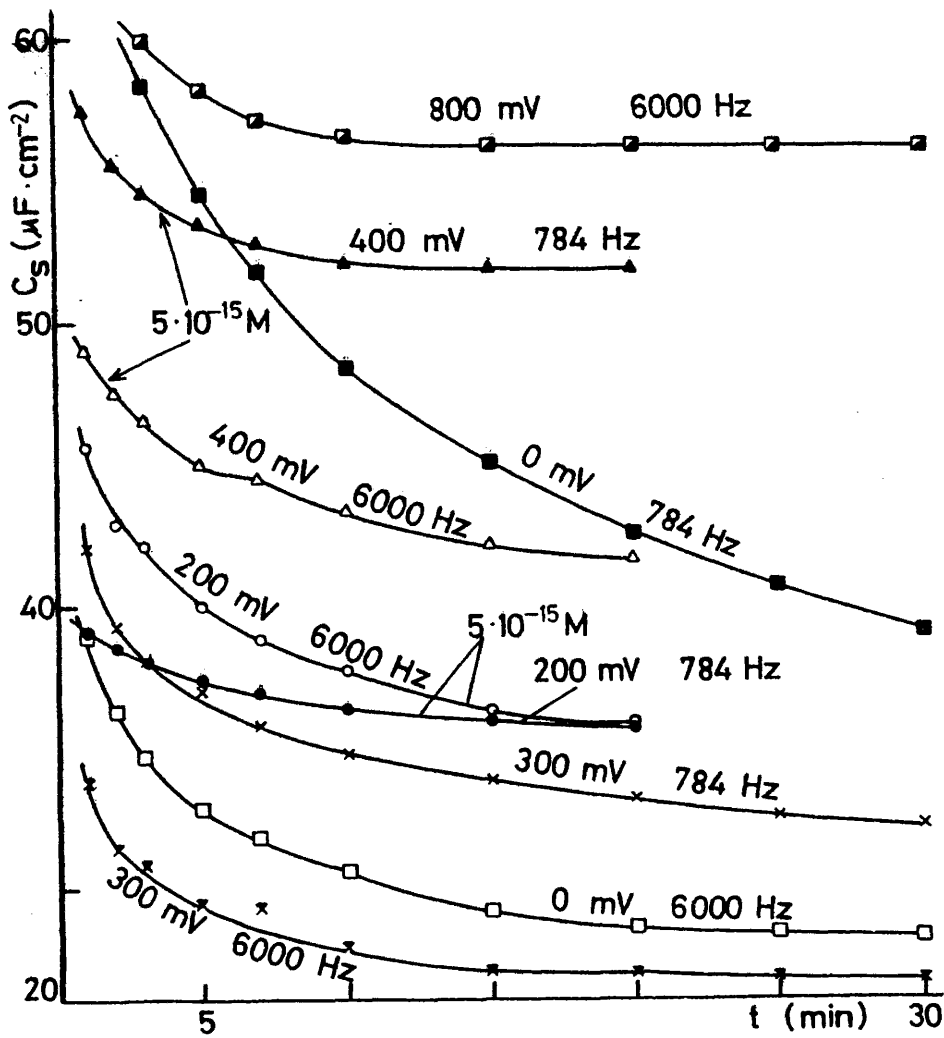


FIGURA 33b y c

A concentraciones de $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ y $5 \cdot 10^{-15} \text{ M}$, respectivamente.

hace más anódico para un mismo intervalo de tiempo. En tanto que si consideramos la influencia de la frecuencia se observa que en general las variaciones de C_s con el tiempo son mayores a más baja frecuencia.

Las diferencias observadas se pueden atribuir a dificultades de tipo configuracional o espacial al interferir la cadena de las moléculas unas con otras.

En el caso del sulfonato de larga cadena, se observa para concentraciones altas una gran semejanza con las curvas equipotenciales correspondientes de las disoluciones de sulfonato de cadena más corta. Así, la variación de C_s vuelve a ser pequeña y nuevamente alcanzan unos valores constantes en unos intervalos de tiempo cortos. Hay casos en que esta variación es de unas décimas de $\mu F/cm^2$ entre los valores medidos a un minuto y a los 5 minutos de la imposición del potencial, manteniéndose ya prácticamente constante a partir de ese momento, especialmente para las concentraciones de 5×10^{-5} y $5 \times 10^{-7} M$. Es decir, las variaciones de capacidad con el tiempo son muy pequeñas a altas concentraciones de sulfonato, como se puede observar en la Fig. 34a y b.

A partir de disoluciones de $5 \times 10^{-9} M$ y según va disminuyendo la concentración, estas variaciones son más notables. La influencia del potencial se manifiesta en general en una disminución de la capacidad con el tiempo menor a potenciales más anódicos.

A potenciales bajos y disoluciones muy diluidas las curvas C_s -tiempo son muy similares en el transcurso del tiempo, lo

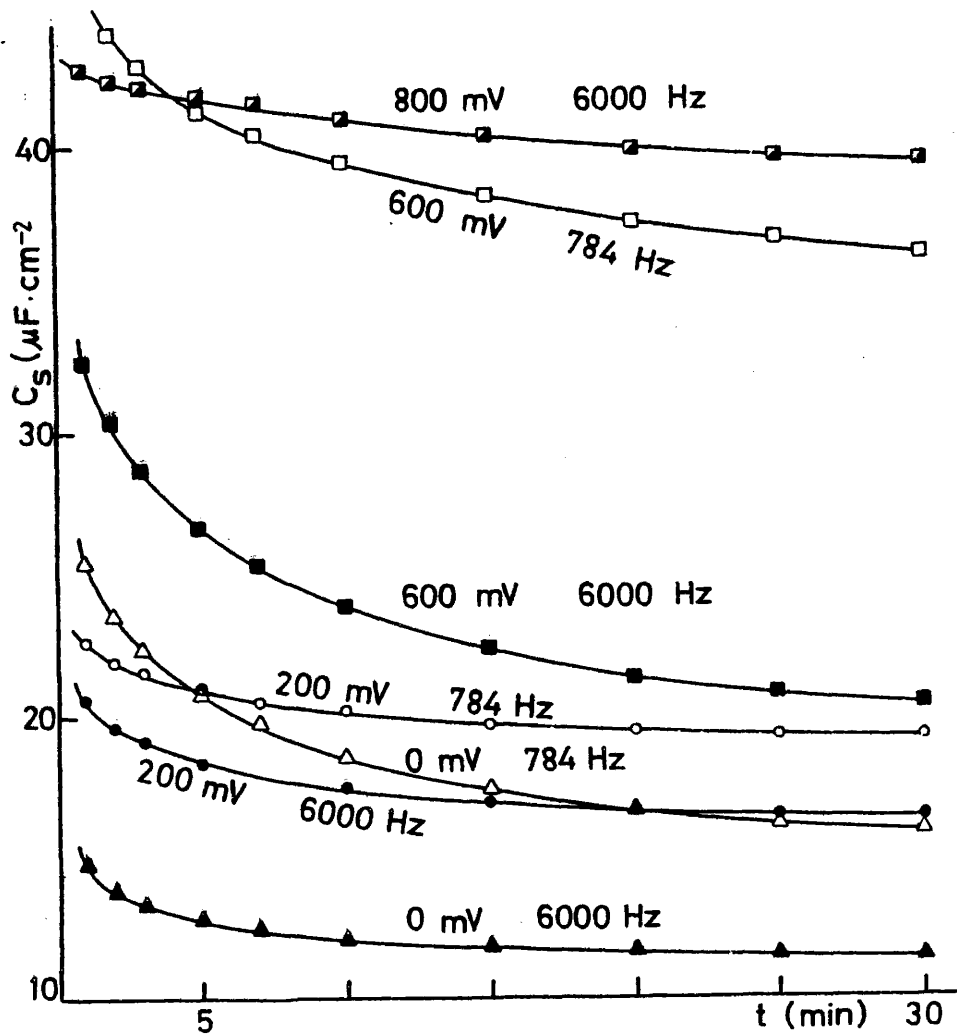


FIGURA 34

Variación de la capacidad equivalente con el tiempo a potencial y frecuencia constantes para disoluciones de tetradecilsulfonato.

a) A concentración de $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

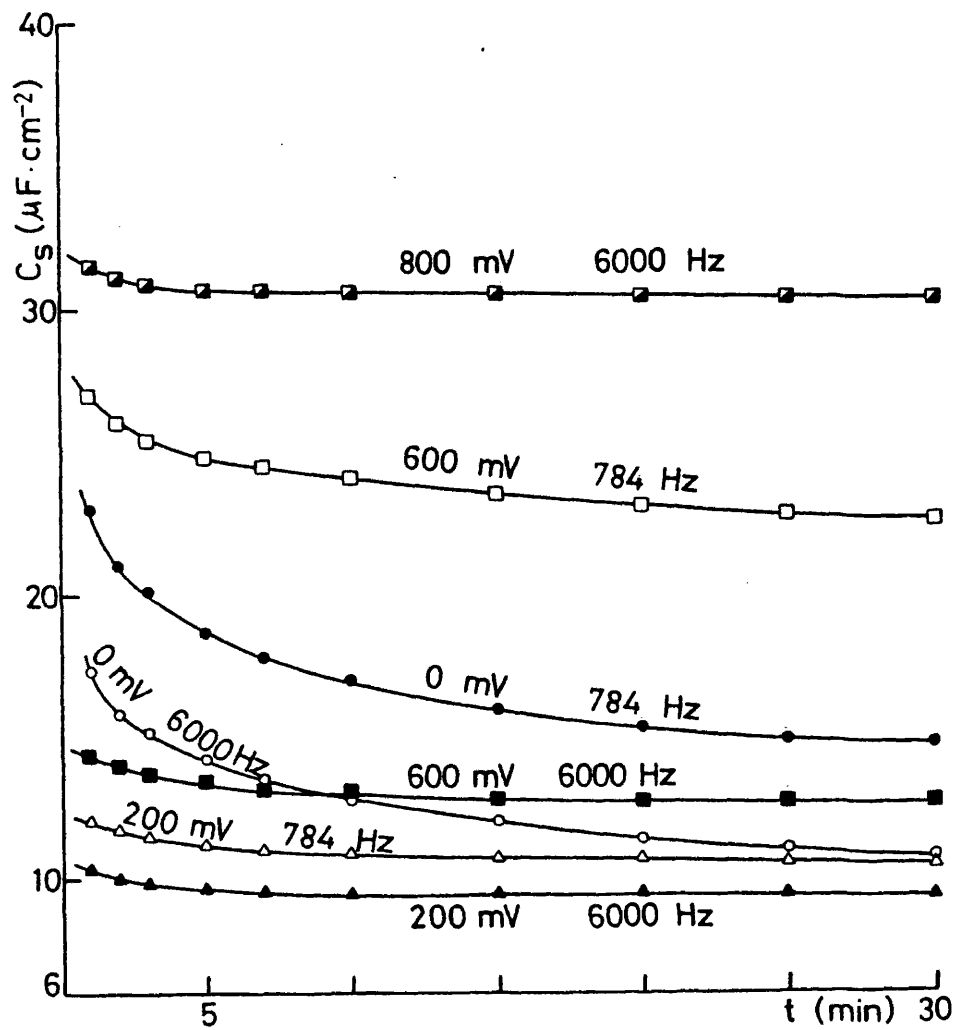


FIGURA 34b

A concentración de $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$.

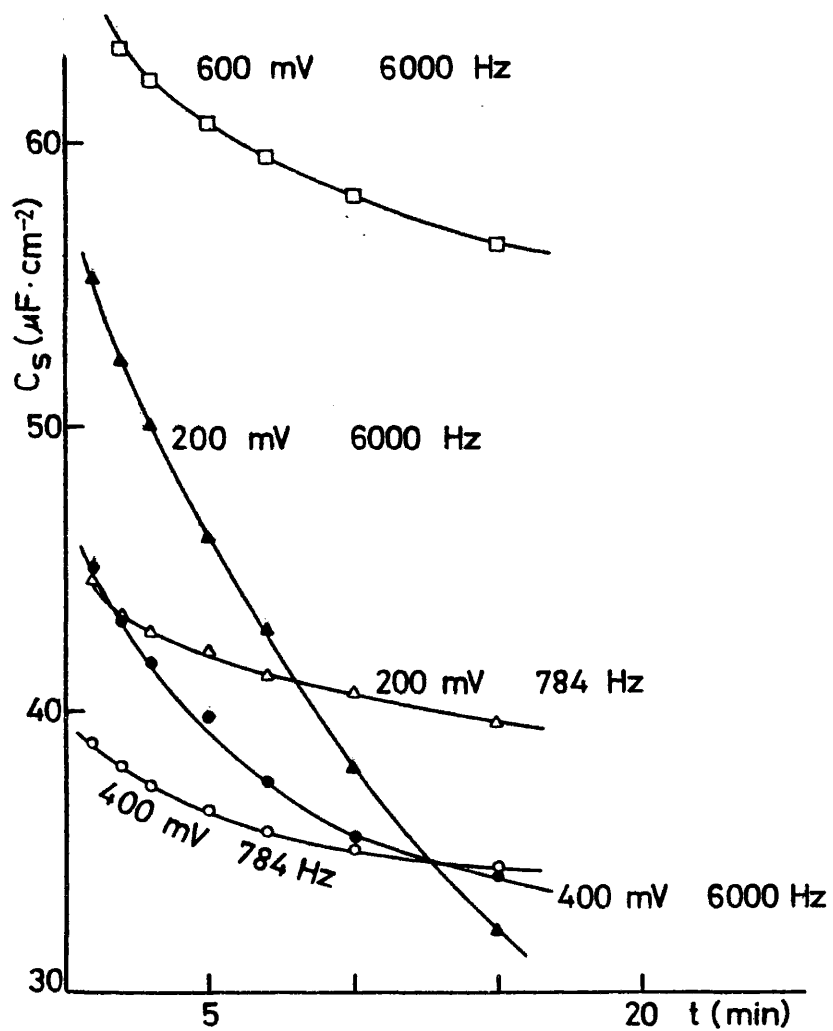


FIGURA 34c

A concentración de $5 \cdot 10^{-18} \text{M}$.

cual indica que en este caso la longitud de la cadena no parece influir en el proceso de adsorción y que la difusión del surfactante al electrodo no es una etapa determinante en las alteraciones de la capacidad ya que éstas no son sensibles a las variaciones de la concentración.

En la Fig. 35 se representa la variación de la capacidad equivalente en serie, C_g , para la disolución de fondo HClO_4 0,1M en función del tiempo. Se puede observar que, como ya se ha remarcado en las disoluciones muy diluidas de surfactante, la disminución de la capacidad con el tiempo es más notable a medida que el potencial de polarización del electrodo se hace más catódico. En cuanto a la influencia de la frecuencia, se detecta una mayor variación de la capacidad con el tiempo a más bajas frecuencias, e igualmente se confirma el efecto ya subrayado de que los valores de las capacidades son siempre menores a frecuencia más alta.

Si se comparan los resultados obtenidos en estas condiciones para las disoluciones de tensoactivos con los registrados para la disolución de fondo, se detectan ciertas características sobresalientes. En las disoluciones de pentil y nonilsulfonato, los valores de C_g son mayores que las del disolvente, en la región de concentraciones menores de 10^{-7} M. A concentración mayor, las capacidades son gradualmente menores a medida que se aumenta la concentración del tensoactivo.

En el caso del tetradecilsulfonato ocurre el mismo fenómeno, con la diferencia de que en disoluciones diluidas la variación de la capacidad y el valor de ésta son muy similares entre

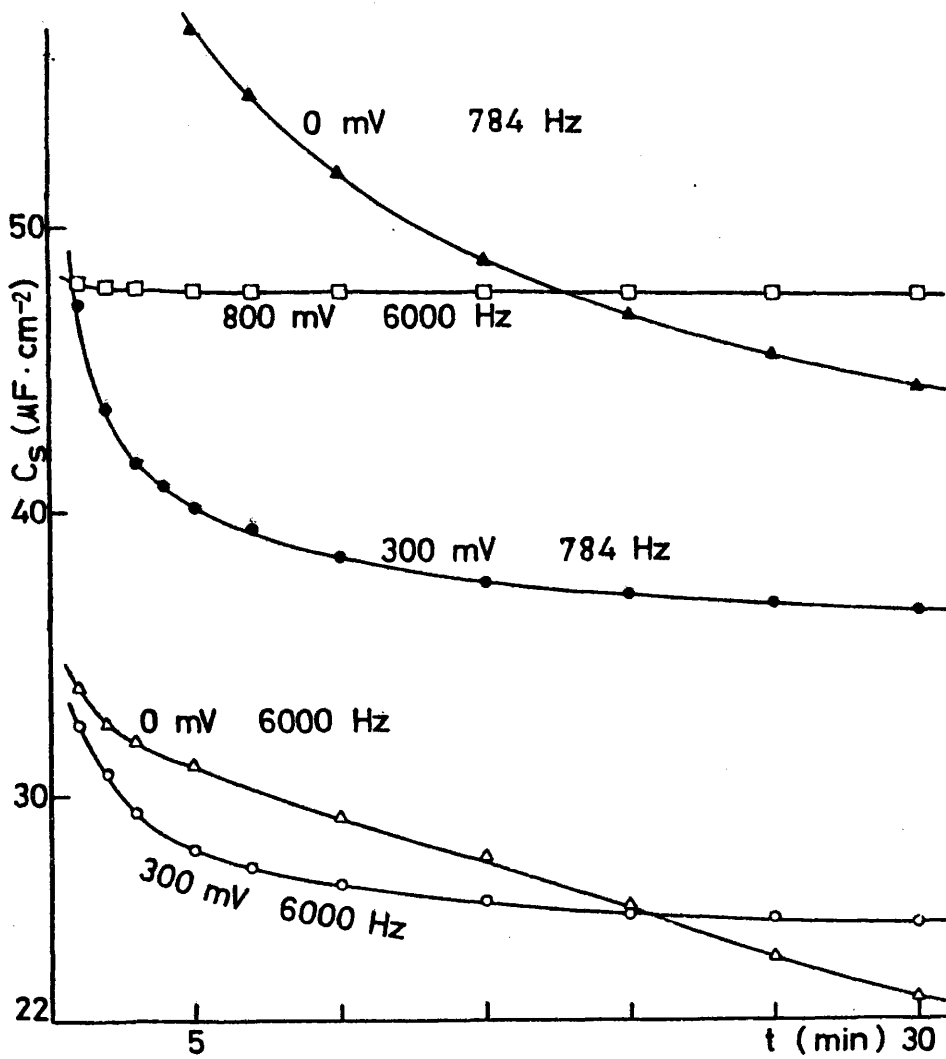


FIGURA 35

Variación de la capacidad equivalente C_s con el tiempo para disoluciones de fondo de HClO_4 a distintos potenciales y frecuencias.

si y semejantes a la observada en el electrolito de fondo. A concentraciones mayores de $10^{-7}M$ la capacidad sigue el comportamiento ya señalado para los otros compuestos.

5.2. DISCUSION TEORICA DE LA VARIACION DE C_s CON EL TIEMPO

Como es sabido, la variación de la capacidad diferencial de un electrodo con el tiempo durante la adsorción de un surfactante puede ser debida, en principio, bien a un proceso lento de difusión de la sustancia a la superficie del electrodo, bien a un proceso lento de adsorción de la misma sobre dicha superficie.

Por ello, para dar cuenta, de una manera rigurosa, de la variación de C_s con el tiempo hallada experimentalmente, se debe ría calcular primeramente la variación del recubrimiento θ del electrodo con el tiempo, de acuerdo con la isoterma de adsorción que la rige o bien de acuerdo con una ecuación que la relacione con el proceso de difusión. A partir de esta función $\theta = f(t)$, se debería establecer una relación explícita entre θ y C_a , y sustituir esta nueva función $C_a = f(t)$ en la ecuación (3.7) con lo cual obtendríamos una expresión analítica de C_s en función del tiempo que se podría comparar con los resultados experimentales.

Sin embargo, este procedimiento es, en las presentes condiciones, inabordable por las razones siguientes: en primer lugar, no conocemos exactamente cual es la isoterma de adsorción que sigue el proceso ni la relación $C_a = f(\theta)$, aunque se podrían ensayar las más usuales; en segundo lugar, sería necesario conocer la variación con el tiempo de las otras componentes del cir-

cuito complejo que intervienen en la ecuación (3.7) y, por último, se obtendría una ecuación analítica extremadamente compleja y de difícil solución.

Por todo ello, se ha abordado el problema de un modo más sencillo: se ha admitido el supuesto de Frumkin (4) de que la capacidad C_s es equivalente a la asociación de dos capacidades en paralelo, una correspondiente a la doble capa del disolvente y el otro a la adsorción del surfactante, con lo cual se obtiene la ecuación

$$C_s = C_{\theta=1}\theta + C_{\theta=0}(1-\theta) \quad (5.2.1)$$

en donde $C_{\theta=1}$ es la capacidad del electrodo a recubrimiento máximo de la superficie, $C_{\theta=0}$ es la capacidad del electrodo para la disolución de fondo y θ es la fracción de superficie recubierta por el surfactante. Para mayor comodidad de escritura representaremos $C_{\theta=1} = C_1$, $C_{\theta=0} = C_0$, $C_s = C_t$ (capacidad que varía con el tiempo) y θ_t recubrimiento que varía con el tiempo.

De la ecuación anterior se obtiene que

$$\theta_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_1} \quad (5.2.2)$$

En lugar de C_1 , es más conveniente utilizar el valor experimental C_e , capacidad a tiempo infinito, correspondiente al recubrimiento en equilibrio θ_e , tal que

$$\theta_e = \frac{C_0 - C_e}{C_0 - C_1}$$

y de esta ecuación y (5.2.2) se llega a

$$C_t = C_o - \left(\frac{C_o - C_e}{\theta_e} \right) \theta_t \quad (5.2.3)$$

A partir de (5.2.3) y conociendo la variación de $\theta_t = f(t)$ se puede hallar la variación de C_s buscada.

Como no conocemos la isoterma que rige el proceso, se pueden ensayar las más usuales tales como la isoterma de Langmuir y la de Temkin.

A) Aplicación de la isoterma de Langmuir

De la expresión general de la isoterma de Langmuir

$$\frac{d\theta_t}{dt} = K_a c (1 - \theta_t) - K_d \theta_t \quad (5.2.4)$$

en donde K_a y K_d son las constantes cinéticas electroquímicas de adsorción y desorción, respectivamente, y c es la concentración de surfactante. Se puede obtener por integración la expresión

$$\theta_t = \frac{1}{1 + \frac{K_d}{K_a c}} \left(1 - \exp - K_a c \left(1 + \frac{K_d}{K_a c} \right) t \right) \quad (5.2.5)$$

A tiempo infinito $\theta_e = \frac{1}{1 + (K_d/K_a c)}$, y sustituyendo este valor y la ec. (5.2.5) en (5.2.3), obtenemos

$$C_t = C_e + (C_o - C_e) \exp - (K_a c + K_d) t \quad (5.2.6)$$

cuya forma logarítmica es $\ln \left(\frac{C_t - C_e}{C_o - C_e} \right) = -(K_a c + K_d) t$

y la derivada

$$\frac{dC_t}{dt} = -(K_a c + K_d) (C_t - C_e) \quad (5.2.7)$$

De estas ecuaciones se deduce que a mayor concentración la velocidad de disminución de la capacidad es mayor, es decir, se alcanza el equilibrio en más corto tiempo, y la capacidad de equilibrio es también mayor.

De las expresiones correspondientes de θ_e y C_e , se obtiene

$$C_e = C_o - \frac{K_a c (C_o - C_1)}{K_a c + K_d} \quad (5.2.8)$$

de modo que a valores pequeños de concentración tal que $K_a c \ll K_d$, la capacidad de equilibrio es directamente proporcional a la concentración, y por otro lado el tiempo para alcanzar C_e es muy largo. Al mismo tiempo, según (5.2.7), las pendientes de decrecimiento serán paralelas.

B) Aplicación de la isoterma de Temkin

La ecuación general de Temkin es

$$\frac{d\theta}{dt} = K_a c (1-\theta) e^{-g\theta} - K_d \theta e^{g\theta} \quad (5.2.9)$$

donde los símbolos tienen el significado ya citado y g es un coeficiente de repulsión de las partículas adsorbidas.

Esta ecuación no se puede integrar analíticamente; sin embargo, si la desorción es despreciable y θ es muy pequeño la ecuación se convierte en

$$\frac{d\theta}{dt} = K_a c e^{-g\theta}$$

y su integración lleva a

$$g\theta = \ln g K_a c + \ln t \quad (5.2.10)$$

Si la constante electroquímica de adsorción se sustituye por su expresión en función de la constante química y el potencial $K_a = \vec{K} e^{\frac{EF}{RT}}$ y $K_d = \overleftarrow{K} e^{-\frac{(1-\beta)EF}{RT}}$ (donde E es el potencial del electrodo, \vec{K} y \overleftarrow{K} las constantes químicas de velocidad, β el coeficiente de transferencia electrónica, F, R y T tienen el significado termodinámico usual), la expresión {5.2.10} se convierte en

$$g\theta_t = \ln g \vec{K} + \frac{\beta EF}{RT} + \ln c + \ln t \quad (5.2.11)$$

Dadas las condiciones teóricas estipuladas para la deducción de esta ecuación, se puede considerar que sólo será aplicable a los valores de C_s durante un corto periodo de tiempo después de establecer el potencial o bien a bajas concentraciones en las que el recubrimiento θ_t debe ser pequeño.

De la ecuación general {5.2.9} se puede hallar el recubrimiento en equilibrio θ_e para $\frac{d\theta}{dt} = 0$.

$$\theta_e = \frac{1}{2g} \left[\ln \frac{\vec{K}}{\overleftarrow{K}} c + \frac{EF}{RT} + \ln \left(\frac{1-\theta_e}{\theta_e} \right) \right] \quad (5.2.12)$$

A partir de la ecuación {5.2.2} para tiempos infinitos y la anterior se obtiene la capacidad de equilibrio

$$C_e = C_o - \frac{(C_o - C_1)}{2g} \ln \left(\frac{\vec{K}}{\overleftarrow{K}} c e^{\frac{EF}{RT}} \frac{(1-\theta_e)}{\theta_e} \right) \quad (5.2.13)$$

Por introducción de los valores de θ_t , θ_e y C_e expresados por las ec. {5.2.11, 12 y 13}, respectivamente, en la ec. {5.2.3} se obtiene la expresión general de la variación de C_s con el tiempo

$$C_t = C_o - \frac{(C_o - C_1)}{g} \left(\ln g \vec{K}c + \frac{\beta EF}{RT} + \ln t \right) \quad (5.2.14)$$

Esta ecuación predice que a concentración, temperatura de la disolución y potencial del electrodo constante, la capacidad disminuye linealmente con el logaritmo del tiempo con una pendiente de $\frac{2,3(C_o - C_1)}{g}$. Esta disminución será tanto más rápida cuanto menor sea la capacidad del electrodo totalmente recubierto y más lenta cuanto mayor sea el término de repulsión g . Esto indica que la longitud de la cadena y las características del surfactante influirán en dicha pendiente.

Para un tiempo determinado corto y antes de alcanzar el equilibrio, a potencial y temperatura constantes, la capacidad es función lineal del logaritmo de la concentración con la misma pendiente que en función del tiempo. Igualmente a tiempo y temperatura constantes la capacidad es proporcional a' potencial.

Por último, manteniendo los restantes parámetros constantes la capacidad varía proporcionalmente con la inversa de la temperatura absoluta $\frac{1}{T^{\circ}K}$.

C) Adsorción controlada por difusión

Este caso ha sido estudiado por Delahay y Trachtenberg (16) quienes admitieron que la adsorción del compuesto tenía lugar según la isoterma de Langmuir simplificada $\theta_t = K C_{x=0}$ ($c =$ concentración y $x =$ distancia al electrodo), ya que el uso de la ecuación completa introducía complicaciones matemáticas insolubles de modo analítico.

Mediante la aplicación de las ecuaciones de Fick a los procesos de difusión en las condiciones indicadas, los autores obtuvieron la expresión

$$\frac{\theta_t}{\theta_e} = 1 - \exp\left(-\frac{Dt}{K^2}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{Dt}}{K}\right) \quad \{5.2.15\}$$

donde D es el coeficiente de difusión del compuesto adsorbido y K es la constante de equilibrio de la isoterma de Langmuir arriba indicada.

Los autores discuten que a tiempos tales que $\sqrt{Dt}/K \geq 56,5$, la expresión anterior alcanza el valor $\theta_t/\theta_e \geq 0,99$. Es decir que a partir de esta última inecuación se puede calcular el tiempo en que el recubrimiento del electrodo alcanza el equilibrio.

En nuestro caso, utilizando para los sulfonatos el valor $K = 2 \cdot 10^{-3}$ cm conocido para los alcoholes alifáticos (16) y $D = 1 \cdot 10^{-5}$ cm².seg⁻¹ (23), se obtiene $t \geq 21$ min, valor que concuerda con los tiempos de estabilización observados experimentalmente para las capacidades. Por otro lado, según estos autores ya que $t \geq \{(56,5)^2 K^2\}/D$ y $K = \theta_m/c$, donde θ_m es el recubrimiento máximo que se obtiene a una concentración dada, se puede obtener θ_m a partir de las concentraciones utilizadas y el tiempo de estabilización observado.

En nuestro caso, si se eligen disoluciones concentradas tales como $5 \cdot 10^{-6}$ M/cm³ para el pentil y nonilsulfonato y $5 \cdot 10^{-7}$ M/cm³ para el tetradecilsulfonato, así como los tiempos de estabilización y D correspondientes, se obtienen valores de $\theta_m = 10^{-8}$ M/cm² para pentil y nonilsulfonatos y 10^{-9} M/cm² para el sul

fonato de cadena más larga. Estos valores son extraordinariamente similares a los citados por Delahay para alcoholes alifáticos (16).

A partir de la ec. {5.2.3} y {5.2.15} se deduce la ecuación

$$\frac{C_o - C_t}{C_o - C_e} = 1 - \exp\left(-\frac{Dt}{K^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{Dt}}{K}\right) \quad (5.2.16)$$

que describe la variación de la capacidad electródica en función del tiempo en el caso en que dicha variación esté determinada por la difusión del adsorbato. Debemos subrayar que según esta expresión la variación de la capacidad es independiente de la concentración, lo cual es contrario a los resultados experimentales obtenidos.

Delahay y Fike (44) intentaron resolver gráficamente las ecuaciones de difusión para la isoterma completa de Langmuir. De este modo, se obtuvieron curvas θ_t/θ_e en función del tiempo a distintas concentraciones de adsorbato en las que el equilibrio se alcanza muy lentamente a bajas concentraciones y muy rápidamente al aumentar 10^3 veces la concentración. A bajas concentraciones, la variación de la relación θ_t/θ_e con el tiempo apenas varía con la concentración.

Los autores hallaron que la velocidad con que se alcanza el equilibrio es bastante sensible a la relación D/θ_m , la cual apenas varía con los compuestos químicos inorgánicos usuales pero sí notablemente para las macromoléculas. De modo que si esta relación se multiplica por un factor de 10 el equilibrio se alcanza muy rápidamente.

En nuestro caso, este último efecto sería notable a altos potenciales, donde la oxidación del electrodo impone pequeños valores de θ_m y por lo tanto equilibrios rápidos. Sin embargo, esto sólo se observa a bajas concentraciones ya que las altas concentraciones influyen en otro aspecto (Figuras 32, 33 y 34). Esto es más evidente a bajas frecuencias.

En el caso de bajos potenciales, donde el recubrimiento θ_m es semejante para los tres sulfonatos, el factor influyente debe ser el coeficiente de difusión. Así, a mayor valor de D , por ejemplo, el tetradecil frente al nonilsulfonato, se alcanzaría más rápidamente el equilibrio. En efecto, como demuestran las Figuras 33 y 34b, esto ocurre a concentraciones de $5 \cdot 10^{-5}$ M.

La expresión {5.2.16} es inaplicable para la confirmación de nuestros resultados experimentales y por lo tanto es conveniente buscar su transformación a una forma más sencilla. Para ello, según la referencia (45) se cumple que

$$\exp x^2 \operatorname{erfc} x = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{2x^3} + \frac{1 \cdot 3}{2^2 \cdot x^5} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2^3 \cdot x^7} + \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7}{2^4 \cdot x^9} \dots \right)$$

para valores grandes de x , lo cual es nuestro caso, ya que $x = \sqrt{Dt}/K$, donde t se mide en segundos, D es dado en (23) y $K = 2 \cdot 10^{-3}$ cm. Según estos valores, a un tiempo corto, $t = 60$ seg, x es suficientemente grande para que sea válido el desarrollo en serie. Además, dado el valor de x , el segundo término y superiores son despreciables, con lo cual la expresión {5.2.16} se convierte en

$$\frac{C_t - C_e}{C_o - C_e} = \frac{K}{\sqrt{\pi Dt}} \approx \frac{0,36}{\sqrt{t}}$$

es decir,

$$\log(C_t - C_e) = \log(C_o - C_e) + \log \frac{K}{\sqrt{\pi D}} - \frac{1}{2} \log t \quad (5.2.17)$$

Según esta expresión la variación de la capacidad sería independiente de la concentración y la pendiente de dicha variación sería idéntica para un mismo tensoactivo independiente de los otros factores experimentales que sólo afectarían a K y D.

5.3. COMPARACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES CON LAS PREDICIONES DE LAS TEORIAS SOBRE LA VARIACION TEMPORAL DE C_s

Como se ha discutido anteriormente, a partir de la isoterma de Langmuir se obtienen las expresiones {5.2.6} y {5.2.8} que predicen una relación lineal $\log(C_t - C_e) - t$ y una variación lineal de la capacidad de equilibrio con la concentración. Una inspección cuidadosa de las figuras 20 a 22 y 36 a 39 lleva a la conclusión de que éste no es el caso.

La aplicación de la isoterma de Temkin lleva a la expresión {5.2.14} en la que se describe una variación lineal de la C_s con el potencial y con el logaritmo del tiempo y de la concentración. La comprobación de estos resultados para el pentilsulfonato (Fig. 36) demuestra que a bajos potenciales, bajas frecuencias y altas concentraciones se obtienen variaciones lineales $C_t - \log t$ con pendientes similares, según prescribe la ec. {5.2.14}. Sin embargo, en disoluciones muy diluidas aumenta la pendiente de la recta. Estos hechos concuerdan con los supuestos establecidos al derivar la expresión citada de la isoterma de Temkin: a altas concentraciones, la variación de C_s con el tiempo es poco

146

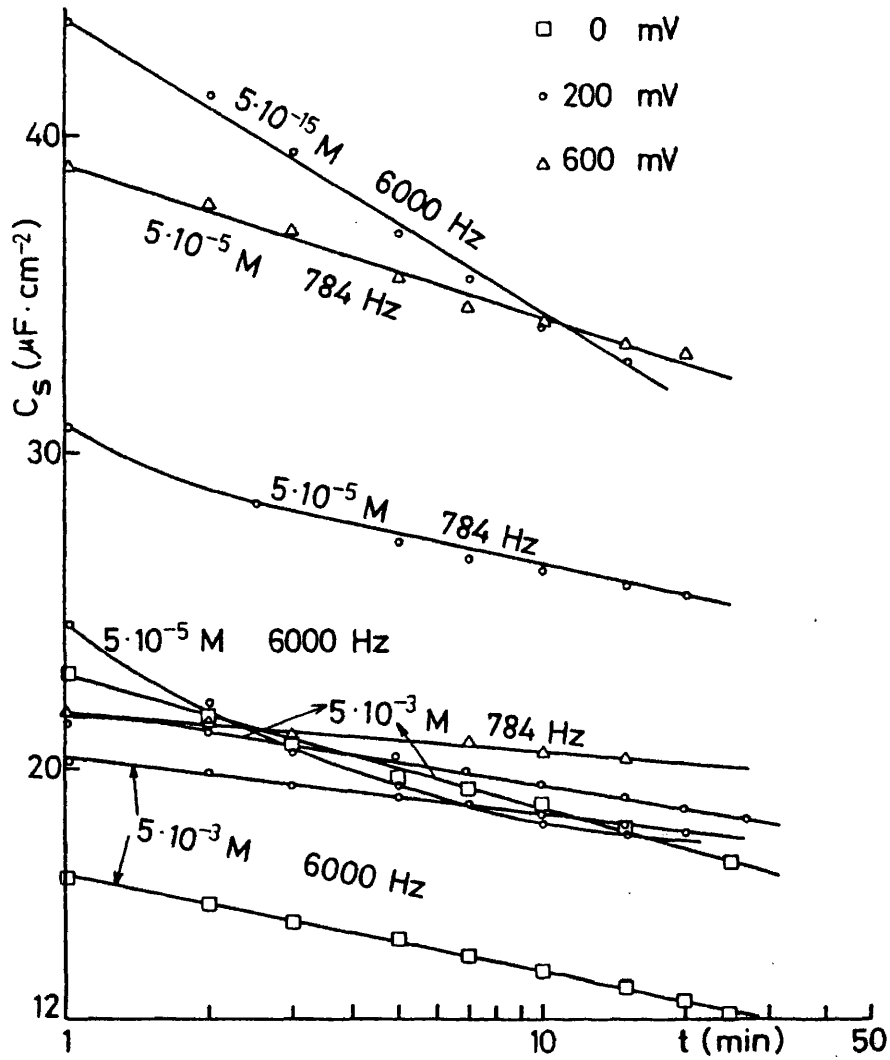


FIGURA 36

Representación logarítmica de la variación de la capacidad C_s con el tiempo para disoluciones de pentilsulfonato de distinta concentración y valores constantes de frecuencia y potencial eléctrico.

notable.

La linealidad de la relación C_g -log c sólo se ha obtenido a tiempos de 3 minutos, bajos potenciales y bajas frecuencias. En este caso la pendiente es aproximadamente de 3,5 $\mu\text{F}/\text{decada}$, valor similar al de la recta C_g -log t en las mismas condiciones, según predice la ecuación {5.2.14}. Respecto a la proporcionalidad entre C_g y E, en general ésta no ha sido observada excepto de una manera aproximada a $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ y bajas frecuencias a tiempos de 3 minutos en el intervalo de potenciales 200-800 mV. Este último resultado era de esperar ya que, según demostró la Fig. 6, no hay relación analítica entre C_g y el potencial.

En cuanto a los otros tensoactivos, se puede establecer que las regularidades subrayadas para el pentasulfonato aparecen también en sus disoluciones (Figs. 37 y 38).

Podemos resumir pues estos resultados, declarando que las exigencias derivadas de la isoterma de Temkin se cumplen de un modo bastante satisfactorio en condiciones experimentales de altas concentraciones, bajos potenciales y tiempos cortos para las disoluciones de los sulfonatos estudiados. Condiciones que, por otro lado, coinciden con los supuestos que restringen la validez de la deducción de la expresión {5.2.14}.

Es interesante estudiar la aplicación de las ecuaciones que rigen la variación de la capacidad en función de la difusión. Como se discutió anteriormente, ésta viene expresada por la ec. {5.2.17} y predice una relación logarítmica entre $(C_t - C_e)$ y el tiempo, independiente de la concentración, y con una pendiente constante bajo todas las condiciones experimentales e

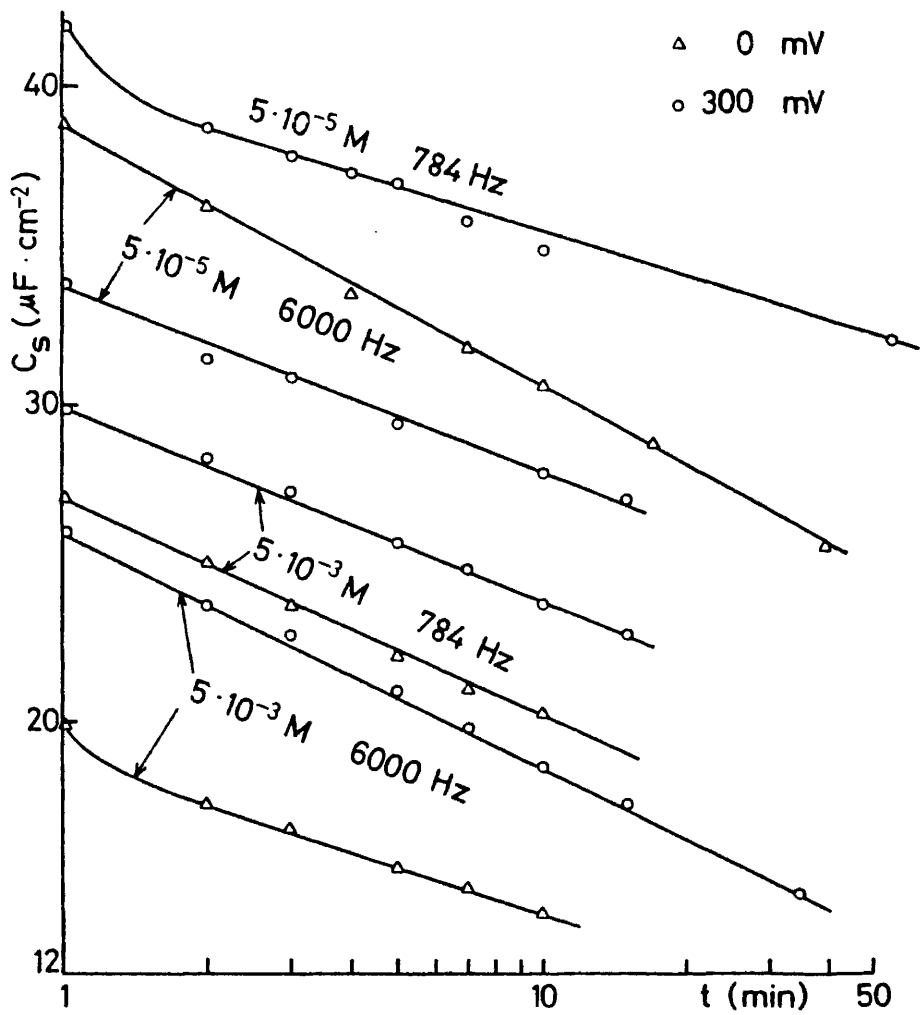


FIGURA 37

Variación de C_s -log t para disoluciones de nonilsulfonato a distintas concentraciones y valores constantes de frecuencia y potencial.

4A9

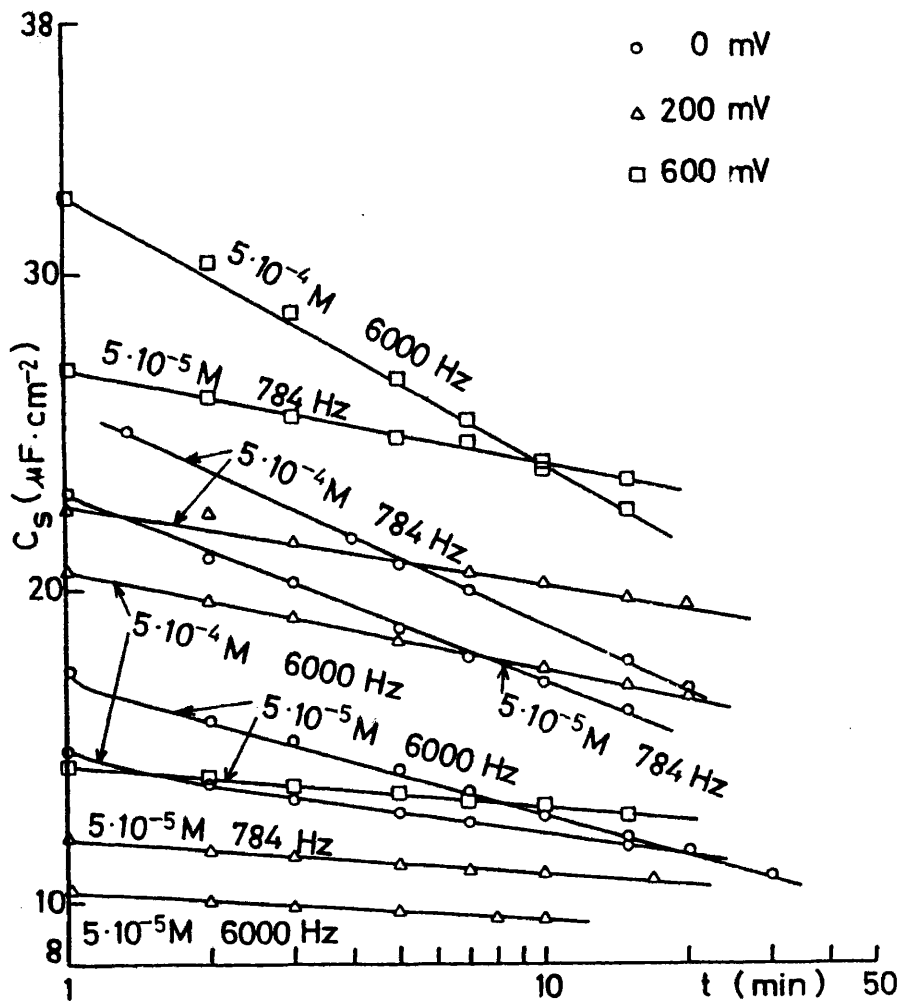


FIGURA 38

Gráficas capacidad-logaritmo de tiempo para electrodos sumergidos en disoluciones de tetradecil-sulfonato de distinta concentración, a frecuencia de corriente alterna y potencial de polarización constantes.

igual a 0,5. Como ya se comentó en la discusión de la ec. (5.2.17) los resultados experimentales no concuerdan con estos requisitos, sin embargo, se han encontrado en algunos casos relaciones lineales con pendiente en torno a 0,5 a periodos iniciales, menores de 5 minutos, a potenciales bajos y disoluciones muy concentradas. Este último efecto parece contradecir la noción de que en disoluciones más concentradas el proceso de difusión debía ser menos notable y por lo tanto no determinante de los procesos electroquímicos.

Concluimos pues que los resultados experimentales se describen de modo más satisfactorio con las ecuaciones deducidas a partir de la isoterma de adsorción de Temkin, aunque no hay que descartar que en los primeros momentos de formación de la capacidad electroquímica tengan una gran influencia los procesos de difusión del adsorbato. Las discrepancias observadas proceden en parte de las limitaciones matemáticas de la deducción de la ecuación y en parte de la aplicación de la isoterma de Temkin a disoluciones, ya que en ningún momento se ha tenido en cuenta el efecto del disolvente ni la competencia energética en los procesos de adsorción entre soluto y disolvente. De todos modos, la conclusión alcanzada con respecto a la variación de la capacidad con el tiempo aparece coherente con los resultados previamente descritos y discutidos.

151

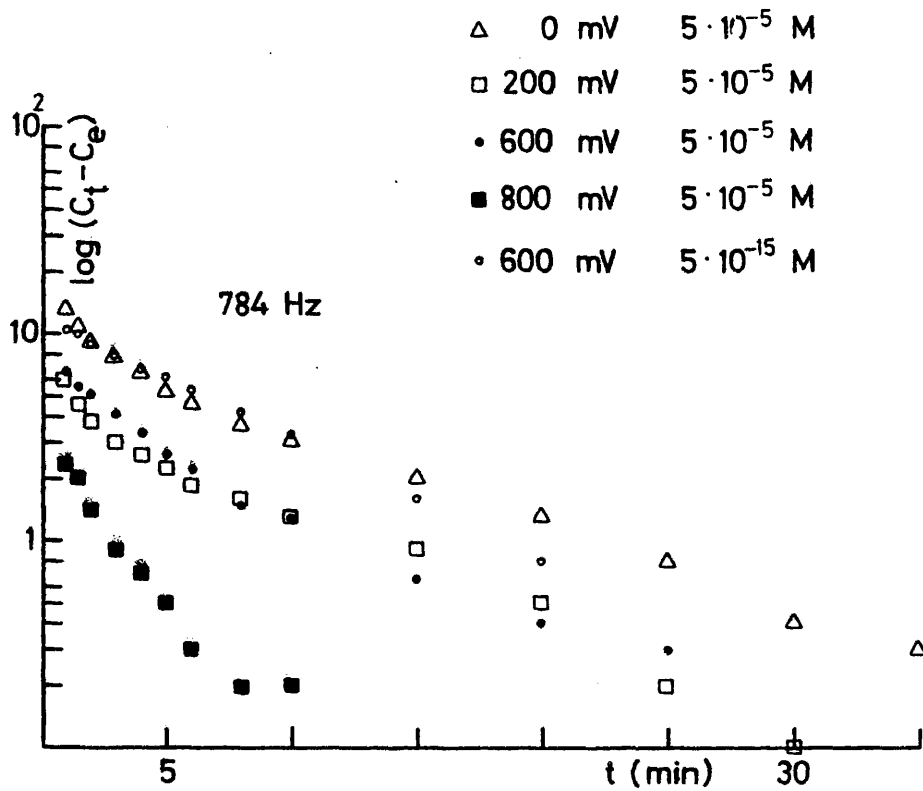


FIGURA 39

Representación de $\log (C_t - C_s)$ en función del tiempo, de acuerdo con la isoterma de adsorción de Langmuir.

a) Disoluciones de pentilsulfonato sódico.

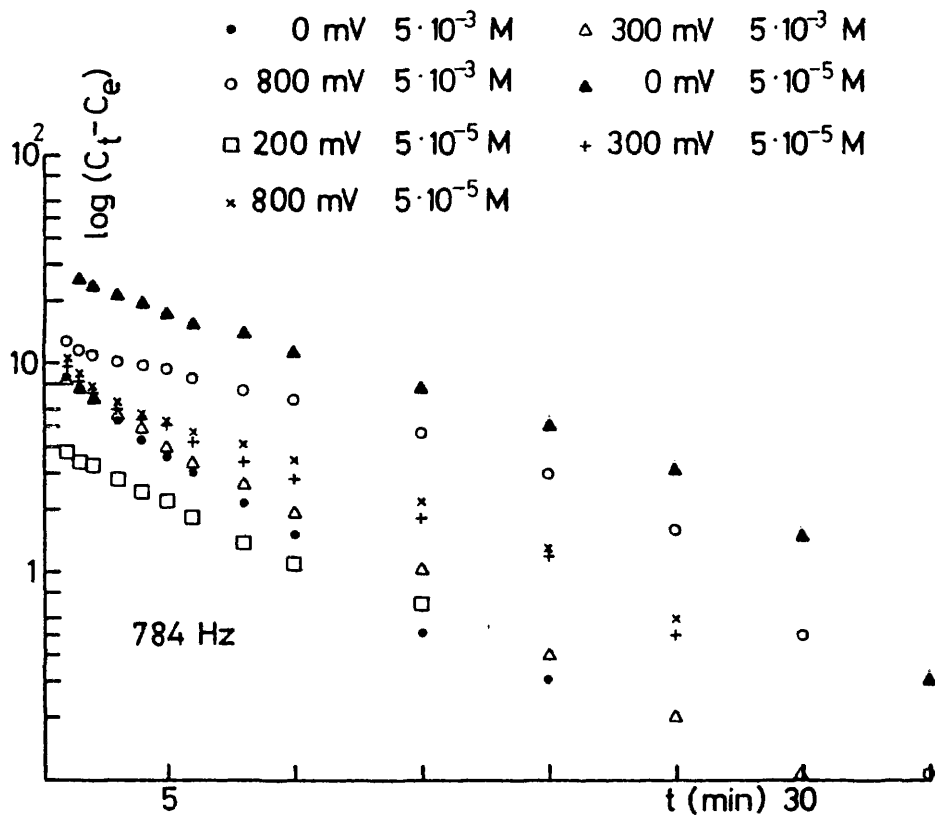


FIGURA 39b

Disoluciones de nonilsulfonato sódico.

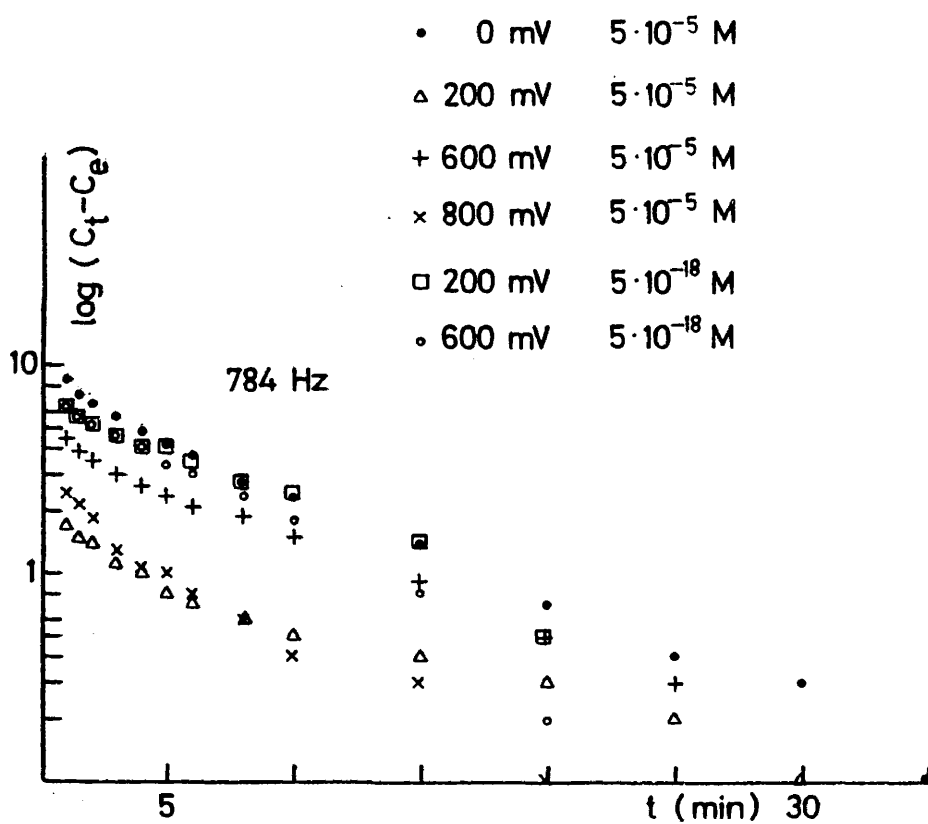


FIGURA 39c

Disoluciones de tetradecilsulfonato sódico.

154

VI.- VARIACION DE LA CAPACIDAD EXPERIMENTAL
CON LA TEMPERATURA

6.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Como medida previa a los experimentos sobre la influencia de la temperatura en los valores de la C_g electródica en disoluciones de surfactantes, se llevaron a cabo medidas a 784 y 6.000 Hz para la disolución de fondo. A estas dos frecuencias y manteniendo todas las condiciones experimentales ya descritas, se aumentó la temperatura desde 25 hasta 50°C y se trazaron las curvas capacidad (C_g)-potencial del electrodo en el electrolito de fondo, desde 0 a 1.200 mV y regresando otra vez al potencial de partida. A las frecuencias indicadas, se observa un cierto aumento de los valores de la capacidad con la temperatura a todos los potenciales estudiados excepto al de partida (0 mV) y en el caso de bajas frecuencias también al final del ciclo.

El estudio de la capacidad en disoluciones de tensoactivos en función de la temperatura se ha llevado a cabo por dos caminos. Primeramente, se realizaron medidas de las componentes de la impedancia compleja en función del potencial electródico manteniendo constante la frecuencia de la señal de corriente alterna y la temperatura de la disolución.

En esta primera parte, las disoluciones se prepararon a partir del tensoactivo de longitud de cadena intermedia y a una concentración de 5×10^{-5} M. Se inició la investigación a 15°C de temperatura y se continuó incrementando ésta a intervalos de cin

co grados hasta alcanzar el valor de 50°C. Se midieron las capacidades variando el potencial de modo cíclico de 0 a 900 mV para cada temperatura y se utilizaron corrientes alternas de 784 Hz. Excepto para potenciales extremos, se observa un pequeñísimo incremento de valor de la capacidad experimental, con el aumento de la temperatura; aquel es tanto menor cuanto más próximo a la zona de potenciales de la doble capa se realice la medida. Para los potenciales extremos este aumento es algo mayor, especialmente a 900 mV; pero nunca excesivo. Estos resultados experimentales en los que apenas se detecta un efecto notable de la temperatura, llevaron a considerar innecesarias otras medidas para surfactantes y concentraciones diferentes a esta frecuencia.

Se ha repetido el estudio a la frecuencia de 6.000 Hz y potenciales entre -100 y +1.000 mV siguiendo el mismo procedimiento y método descrito anteriormente. Los resultados obtenidos difieren completamente de los registrados a 784 Hz, ya que las capacidades disminuyen linealmente con la temperatura excepto a 50°C, en la que la capacidad aumenta a ambas frecuencias. Sin embargo, hay que subrayar que tanto el aumento como la disminución es muy pequeño y caen dentro del error experimental, excepto a altas temperaturas.

El segundo procedimiento empleado en el estudio de la variación de la capacidad experimental con la temperatura ha consistido en fijar el potencial y, partiendo de la temperatura de la disolución a 15°C, medir el valor de la capacidad a las dos frecuencias habituales, a intervalos de temperatura de cinco grados. El tipo de tensoactivo y la concentración utilizados han si

do los mismos que en el caso anterior. Los potenciales a los que se realizaron estos experimentos fueron 0, 200, 400, 600, 800 y 900 mV. E igualmente la temperatura máxima alcanzada fué de 50°C. Los valores obtenidos a potencial y frecuencia dados, al ser representados en función de la temperatura en escalas centígradas, están situados prácticamente en una línea recta. Esta tiene una muy leve pendiente positiva para valores menores de 600 mV, que se hace algo mayor para 800 y 0 mV e incluso a 900 mV llega a ser más notable (Fig. 40).

Esto parece contradecir los primeros resultados obtenidos a 6 KHz. Sin embargo, si se observa que los valores de la capacidad se han obtenido en el primer caso de modo distinto a los últimamente mencionados, se pueden explicar las diferencias detectadas por las siguientes razones: Al mantener el potencial y la frecuencia constantes y aumentar la temperatura, el efecto de oxidación aumenta e igualmente la velocidad de los procesos electrónicos que tienen lugar a ese potencial y por lo tanto aumenta también el efecto de capacidad. En cambio, si se aplica el primer procedimiento se van comparando situaciones electroquímicas semejantes a temperaturas crecientes, por lo que la difusión aumenta, la adsorción disminuye y por lo tanto la capacidad decrece.

En consecuencia, en aquellas polarizaciones en que se favorece la descarga de moléculas de agua o la oxidación superficial del electrodo (altos potenciales anódicos), el efecto de la temperatura es muy notable, tanto si la variación del potencial se lleva a cabo en sentido positivo como negativo. En cambio, en

153

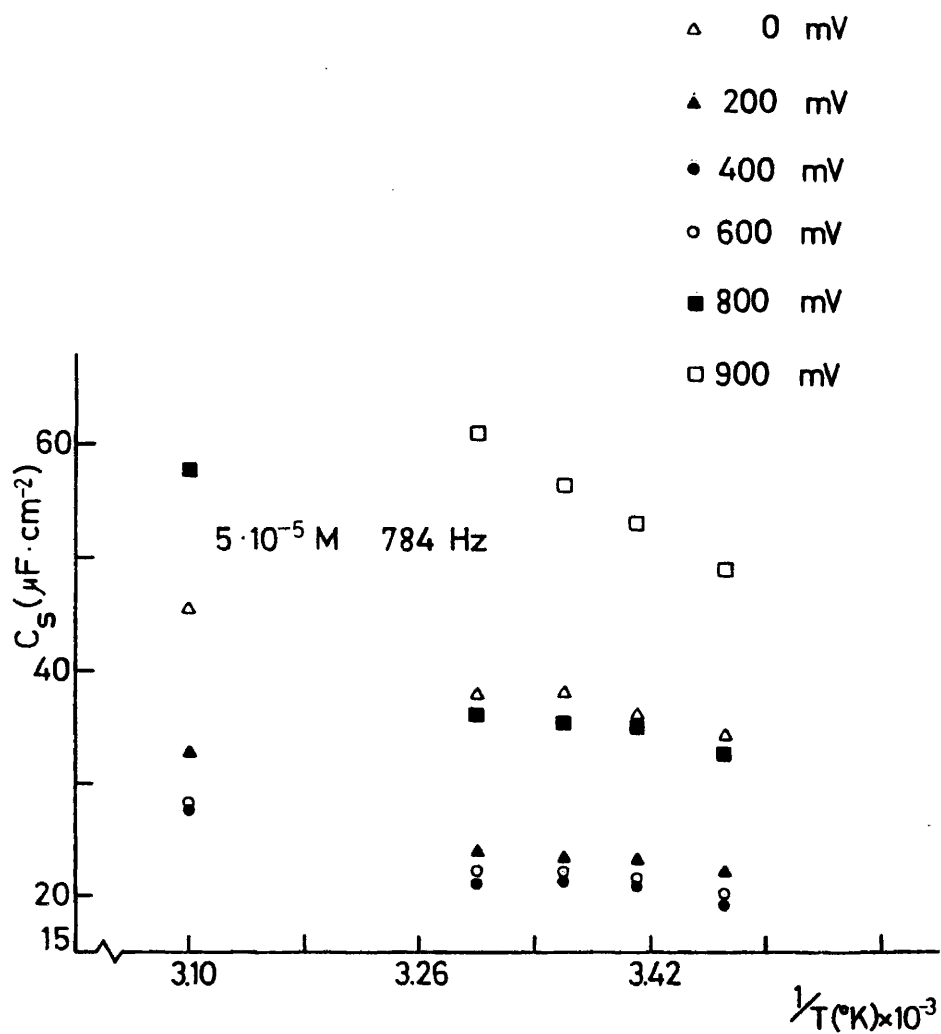


FIGURA 40

Variación de C_s con $1/T^{\circ}\text{K}$ en disoluciones de nonilsulfonato sódico a concentración de $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ y frecuencia y potencial constantes.

la zona de potenciales a los que sólo ocurren fenómenos de adsorción o procesos controlados por difusión o ambos fenómenos simultáneamente, el efecto de la temperatura es apenas perceptible (zona de la doble capa o de inicio de adsorción de oxígeno).

Es muy probable que los resultados obtenidos por aplicación del primer método sean debidos a que el electrodo sólo se reducía o preparaba al iniciar la serie de barridos y no al final de cada ciclo. Con ello, el electrodo no llegaba a reducirse o activarse completamente después de cada ciclo. Se obtiene la impresión de que el electrodo queda envenenado desde el principio.

6.2. DISCUSION TEORICA DE LA VARIACION DE C_s CON LA TEMPERATURA

Como se recordará, en las ecuaciones derivadas de las isoterms de adsorción y de la ecuación de difusión para interpretar las variaciones de la capacidad C_s con el tiempo aparecía siempre expresada de modo implícito o explícito la relación de C_s con la temperatura absoluta.

En el caso de la isoterma de Langmuir, la influencia de la temperatura se manifiesta implícitamente en la ecuación {5.2.6} por las variaciones que sufren las constantes cinéticas con la temperatura. No obstante, se puede obtener una expresión en función de la temperatura si se parte del recubrimiento de equilibrio

$$c(1-\theta_e)K'_a \exp\left(\frac{\alpha E_n F}{RT}\right) = K'_d \theta_e \exp\left(-\frac{(1-\alpha)E_n F}{RT}\right)$$

donde K'_a y K'_d son las constantes cinéticas de adsorción y desorción, respectivamente, n es la carga del ion y α es el coeficiente de intercambio electrónico.

De esta ecuación se deduce

$$\theta_e = \frac{1}{1 + \frac{K'_d \exp(-EnF/RT)}{K'_a c}}$$

como K'_d/K'_a es la constante de equilibrio químico

$$\theta_e = \frac{1}{1 + \frac{\exp(-(\Delta G + EnF)/RT)}{c}} \quad (6.2.18)$$

y sustituyendo este valor en {5.2.2} para el equilibrio, se convierte en

$$\ln(C_e - C_1) = \ln(C_o - C_1) - \ln c - \frac{(\Delta G + EnF)}{RT} \quad (6.2.19)$$

Para aplicar esta ecuación se debe conocer el valor de la capacidad de recubrimiento máximo C_1 para cada temperatura, el cual no es conocido en nuestro caso. De todos modos, según de muestra la Figura 40 no se ha obtenido experimentalmente una relación logarítmica de la capacidad con $1/T$ sino más bien lineal, en contradicción con la ec. {6.2.19}.

En el caso de un proceso de difusión, se puede introducir el factor temperatura en la ec. {5.2.17} también a través de la constante de equilibrio de Langmuir $K = \exp(+(\Delta G + EnF)/RT)$, de modo que {5.2.17} queda convertida en

$$\ln(C_t - C_e) = \ln(C_o - C_e) + \frac{(\Delta G + EnF)}{RT} - \frac{1}{2} \ln(\pi Dt) \quad (6.2.20)$$

cuya particularidad reside en que la pendiente en función de $\frac{1}{T}$

es positiva. Esta ecuación está en contradicción con los resultados experimentales.

Por último, la ecuación (5.2.14), deducida de la ecuación de Temkin, predice una función lineal de la capacidad con $\frac{1}{T}$, en la que teniendo en cuenta la constante cinética química $\vec{K} = K_0 \exp(-E_{ac}/RT)$, donde E_{ac} es la energía de activación, se convierte en

$$C_t = C_0 - \frac{(C_0 - C_1)}{g} \ln (gc + K_0) - \frac{(C_0 - C_1)(BEF - E_{ac})}{g RT} \quad (6.2.21)$$

Esta ecuación predice una pendiente negativa para la función $C_t = f(1/T^\circ)$ cuyo valor absoluto debe aumentar con el potencial, de acuerdo con los resultados obtenidos y expuestos en la Figura 40.

Estos resultados parecen confirmar pues todos los anteriores en los que se ha tenido en cuenta las variaciones de C_s en función de la concentración, tiempo, potencial, etc, y que parecen indicar que la isoterma de Temkin es la que mejor describe los fenómenos de adsorción de estos surfactantes sobre electrodos de platino.

1621

VII.- CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo un estudio de la adsorción de iones tensoactivos constituidos por un grupo polar fuertemente disociado, unido a una larga cadena hidrocarbonada lineal, representados por tres alquilsulfonatos de cinco, nueve y catorce carbonos, respectivamente, en disoluciones de HClO_4 , sobre electrodos de platino. El método utilizado ha sido el de medida de la impedancia que presenta la interfase electródica al paso de una corriente alterna de pequeña amplitud superpuesta a un circuito de corriente continua. Esta impedancia se mide frente a otra conocida, compuesta de una capacidad y resistencia en serie, mediante un puente de corriente alterna.

De acuerdo con la teoría de este método, la variación de la impedancia con la frecuencia de la corriente alterna (se usa como variable $\nu^{-1/2}$) junto con el conjunto de procesos electroquímicos que se admite tienen lugar en el electrodo, permiten representar los fenómenos electródicos por un circuito eléctrico cuyos componentes reflejan aquellos procesos y cuya impedancia total es equivalente a la medida.

Se ha examinado la variación de la impedancia electródica y de sus componentes en función de las variables: potencial electródico, frecuencia de la corriente alterna, concentración del tensoactivo y temperatura del electrolito y tiempo, con el fin de conseguir un máximo de información sobre los fenómenos que ocurren en la interfase.

Del conjunto de los resultados obtenidos se deducen las siguientes conclusiones principales:

1°.- Los iones tensoactivos estudiados no sufren alteración perceptible en su composición química por electrolisis de la disolución. Solamente se observan fenómenos de adsorción sobre el electrodo.

2°.- La variación de la capacidad en serie C_s con el potencial del electrodo demuestra que existe una histéresis en el proceso de oxidación del electrodo de platino y que la adsorción de los iones de alquilsulfonato inhibe la descarga de iones de hidrógeno y más notablemente el proceso de oxidación anódica del platino. El aumento de la cadena carbonada en el ion produce una disminución de la capacidad C_s .

La resistencia en serie R_s varía ligeramente con el potencial y disminuye al disminuir la longitud de la cadena carbonada del ion.

3°.- La variación de las componentes C_s y R_s con la frecuencia de la corriente alterna (se toma como variable $\nu^{-1/2}$) y la representación de Sluyters (representación de la parte imaginaria en función de la parte real de la impedancia), demuestran que los datos experimentales se explican más adecuadamente con un circuito equivalente que hemos denominado complejo. Este circuito incluye además de la doble capa y de la resistencia del electrolito, una capacidad debida a la adsorción, una resistencia de transferencia electródica, una resistencia de adsorción y una impedancia debida a los

los procesos de difusión del tensoactivo (impedancia de Warburg).

A altas frecuencias la C_g medida corresponde a la doble capa y la resistencia R_g a la del electrolito.

4°.- El estudio de las componentes del circuito complejo revela que a potencial constante en la zona que predomina la adsorción de estos iones (es decir de 300 a 600 mV), la variación de la componente C_a (capacidad ligada a los fenómenos de adsorción) con la concentración de tensoactivo es desgraciadamente demasiado pequeña para poder deducir el tipo de isoterma que rige el fenómeno.

A potenciales más positivos, las características de la curva sugieren una isoterma del tipo de Temkin, aunque en estas condiciones la componente C_a incluye la capacidad de adsorción de oxígeno o del óxido sobre el metal de una manera indiferenciable por este método experimental.

5°.- El producto $C_a R_a = \tau$, que posee dimensiones de tiempo y se ha definido como el tiempo de permanencia de los iones sobre el electrodo, aparece en este caso muy grande, del orden de milisegundos, lo cual indica un proceso muy irreversible (cesión lenta de electrones) y larga permanencia sobre el electrodo. Este producto presenta, a distintas concentraciones del tensoactivo, un máximo a altos potenciales, lo cual indica que corresponde a procesos de oxidación y valores constantes a bajos potenciales que corresponden a adsorción.

6°.- Se ha observado experimentalmente que la capacidad C_s disminuye con el tiempo hasta alcanzar un valor constante. Esta disminución es menor a altas concentraciones del ion y a potenciales muy positivos o muy catódicos. Las ecuaciones deducidas a partir de las isoterms más conocidas demuestran que la isoterma de Temkin es la que da mejor cuenta de los resultados experimentales, especialmente a bajos potenciales y tiempos cortos.

7°.- Se ha observado experimentalmente que la capacidad C_s disminuye linealmente con $1/T^{\circ}K$ (inversa de la temperatura absoluta). Este comportamiento y la influencia de las otras variables sobre la impedancia sólo se pueden explicar por las ecuaciones deducidas de la isoterma de Temkin, lo cual indica una vez más que el proceso electroquímico está determinado por los fenómenos de adsorción y por lo tanto por la energía de activación de los mismos.

Los resultados expuestos confirman la utilidad del método de medida de impedancias para conseguir información sobre la estructura de las interfases metal-líquido y los procesos que tienen lugar en la misma.

167

VIII.- BIBLIOGRAFIA

- (1) J.O'M. BOCKRIS, W. MEHL y B.E. CONWAY
Proceed. CITCE 8
- (2) R.S. HAUSEN y K.G. BAIKERIKAR
J. Electroanal. Chem. 82, 403 (1977).
- (3) E. FATAS, J. MORALES y A. AREVALO
An. Quim. (Madrid 75, 636 (1979).
G.A. DOBRENKOV y A.F. DOBRININA
Elektrokhimiya 15, 1777 (1979).
R.V. IVANOVA, L.N. KUZNETSOVA y B.B. DAMASKIN
Elektrokhimiya 13, 1881 (1977).
- (4) J.O'M. BOCKRIS y A.K. REDDY
"Modern Electrochemistry". Plenum-Rosetta edition, 3rd pa-
perback print, July 1977, New York, cap. 7.
- (5) D.C. GRAHAME
J. Amer. Chem. Soc. 68, 301 (1946).
- (6) J.O'M. BOCKRIS, W. MEHL, B.E. CONWAY y L. YOUNG
J. Chem. Phys. 25, 776 (1956).
- (7) A.K.N. REDDY
Electrosorption, edit. E. Gileadi, Plenum Press, N.Y., 1967.
B. DAMASKIN, A. FRUMKIM y A. CLIVANOV
J. Electroanal. Chem. 28, 93 (1970).
"Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Vol.XI,
Edit. A.J. Bard y H. Lund, Marcel Dekker, New York, 1978.

- (8) D.M. MOHILNER
Electroanalytical Chemistry, Vol. 1, Edit. A.J. Bard.
Marcel Dekker, New York, 1966.
- (9) M. SENDA y P. DELAHAY
J. Amer. Chem. Soc. 83, 3763 (1961)
- (10) R.D. ARMSTRONG
J. Electroanal. Chem. 20, 168 (1969)
- (11) G.C. BARKER y D. Mc KEOWN
J. Electroanal. Chem. 59, 295 (1975)
- (12) A.N. FRUMKIM y V.L. MELIK-GAIKAZAN
Dokl. Akad. Nauk SSSR 77, 955 (1951)
- (13) W. LORENZ
Z. Elektrochem. 62, 192 (1958)
- (14) P. DELAHAY y T. BERZINS
J. Phys. Chem. 59, 906 (1955)
- (15) B.B. DAMASKIN et al.
Elektrokhimiya 13, 1588 (1977);
S. SATHYUNARAYANA y V.G. BAIKERIKAR
J. Electroanal. Chem. 25, 209 (1970)
- (16) P. DELAHAY y I. TRACHTENBERG
J. Amer. Chem. Soc. 79, 2355 (1957)
- (17) W.H. REINMUTH
J. Phys. Chem. 65, 473 (1961)
- (18) S.F. TIMASHEV
Elektrokhimiya 15, 884 (1979);
S. TRASATTI
J. Electroanal. Chem. 53, 335 (1974);

- B.G. LEVICH, B.I. KHAIKIN y E.D. E.D. BELOKOLOS
Elektrokhimiya 10, 1137 (1966);
- A.F.H. WARD y L. TORDAI
J. Chem. Phys. 14, 453 (1946)
- (19) I.L. COOPER, J.A. HARRISON y D.R. SANDBACH
Electrochim. Acta 23, 527 (1978);
- E.S. SEBASTIANOV, M.N. TER-AKOPAN y K.K. CHUBAROVA
Elektrokhimiya 16, 432 (1980);
- V.A. MAKAROV
Id. 16, 538 (1980);
- U.V. PALM et al.
Id. 15, 1259, 1568, 1719-23, 1870 (1979);
- Z.A. YOFFA y S.A. VAKHAD
Id. 11, 1601 (1975);
- V.V. BATRAKOV y B.B. DAMASKIN
J. Electroanal. Chem. 65, 361 (1975).
- (20) Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements. Vol. VI,
Cap. 4, pag. 196. Ed. A.J. Bard, Marcel Dekker Inc., N.Y.,
1976.
- (21) Id., pag. 204.
- (22) V.A. SAFONOV y O.A. PETRII
Zh. Fiz. Khim. 51, 2369 (1977)
- (23) S. JOVER FERNANDEZ
Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad
Complutense, Madrid, 1976.
- (24) J. LLOPIS y F. COLOM
Anal. Real. Soc. Esp. Fis. Quim. 52A, 233 (1956)

- (25) R.D. ARMSTRONG, W.P. RACE y H.R. THIRSK
Electrochim. Acta 13, 215 (1968)
- (26) B. HAGUE y A.C. BRIDGE
Methods. Pitman Publishing, London, p. 328, 1971.
- (27) M. SLUYTERS-REHBACH, J.M. SLUYTERS y J.M.S. BRENKEL
J. Electroanal. Chem. 102, 303 (1979)
- (28) H.V. MALMASTADT, C.G. ENKE y E.C. TOREN
Electronics for Scientists. W.A. Benjamin Inc., New York
(1963) p. 346.
- (29) F.E. TERMANY y J.M. PETIT
Mediciones Electrónicas. Arbó Ed., Buenos Aires (1959)
p. 74).
- (30) D. KARO
Electrical Measurements, Mc Donald and Co., London (1953)
p. 225.
- (31) H.R. THIRSK y J.A. HARRISON
A Guide to the Study of Electrode Kinetics. Academic Press,
London (1972) p. 73.
- (32) J.E.B. RANGLES
Disc. Faraday Soc. 1, 11 (1947)
- (33) H. GERISCHER
Z. physik. Chem. 198, 286 (1951);
P. DELAHAY
New Instrumental Methods in Electrochemistry. Interscience
Publisher, New York (1954);
D.C. GRAHAME
J. Electrochem. Soc. 99, 370c (1952).

- (34) J. LLOPIS, J. FERNANDEZ BIARGE y M. PEREZ FERNANDEZ
An. Real Soc. Esp. Fis. Quim. 55A, 93 (1959)
- (35) J.H. SLUYTERS
Recueil trav. Chim. 79, 1092 (1960)
- (36) J. LLOPIS, J. FERNANDEZ BIARGE y M. PEREZ FERNANDEZ
An. Real Soc. Esp. Fis. Quim. 55A, 103 (1959)
- (37) Id., 55A, 137 (1959)
- (38) J. LLOPIS y M. VAZQUEZ
Electrochim. Acta 6, 167 (1962)
- (39) S.H. GLARUM y J.H. MARSHALL
J. Electrochem. Soc. 126, 424 (1979)
- (40) N.A. HAMPSON, M.J. WILLARS y B:D. Mc NICOL
J. Appl. Electrochem. 8(2), 173 (1978)
- (41) Modern Aspects of Electrochemistry. Vol. 4, Ed. J.O'M.
Bockris, Plenum Press, London Butterworths (1966) p. 78.
- (42) J. LLOPIS y M. VAZQUEZ
Electrochim. Acta 8, 163 (1963)
- (43) J. LLOPIS y R. POSADO
Electrochim. Acta 13, 1131 (1968)
- (44) P. DELAHAY y CH.T. FIKE
J. Amer. Chem. Soc. 80, 2628 (1958)
- (45) H.S. CARESLAW y J.C. JAEGER
Conduction of Heat in Solids. Oxford University Press,
London (1947) p. 370.

• 113

APENDICE. CALCULO MEDIANTE ORDENADOR DE LOS
PARAMETROS DE UN CIRCUITO EQUIVALENTE

Como ya se ha citado anteriormente (cap. III.5), los fenómenos que tienen lugar en la interfase superficie sólida-disolución al polarizar un electrodo a un potencial determinado, se explican a efectos de impedancia eléctrica mediante unos circuitos que se comportan teóricamente de forma equivalente y en los que cada componente tiene un determinado significado.

Como consecuencia de esto, tanto R_s como C_s dependen a través de una función determinada de cada uno de los valores de las componentes del circuito eléctrico equivalente que representa la célula, y de ω . Esta función es tanto más complicada cuanto más lo sea el circuito.

Esto quiere decir que para hallar los valores de las componentes de un circuito equivalente, se necesita ajustar simultáneamente los valores de R_c y X_c que llamaremos calculados a los de R_s y X_s , medidos experimentalmente para cada una de las frecuencias empleadas.

Se han confeccionado dos programas en lenguaje FORTRAN IV correspondientes a cada uno de los circuitos a los que se ha ajustado el comportamiento experimental que permiten llevar a cabo por tanteo la aproximación necesaria. Los valores del circuito equivalente reflejarán tanto mejor los fenómenos electrolíticos cuanto más próximas estén las parejas de valores R_s y R_c por un lado, y X_s y X_c por otro, para cada uno de los valores de frecuencia elegidos.

Cada uno de estos programas permite realizar el ajuste de varios resultados experimentales en una sola pasada de ordenador.

Los ordenadores utilizados en estos trabajos han sido un IBM 360 del Centro de Cálculo del C.S.I.C. y un Univac 1108 del Ministerio de Educación y Ciencia.

Vamos a exponer la forma de operar de cada uno de los programas por separado.

CIRCUITO SENCILLO (Ec. 3.3 y 3.4)

Entrada de datos

Los primeros datos que ha de leer el programa son los indicadores del número de cada uno de los parámetros C_o , R_o , A y R_e (Fig. 13a) entre los que se van a elegir los correspondientes al ajuste óptimo, y de las frecuencias a las que se han realizado las medidas de impedancias.

Así, por ejemplo, si se escogen 16 valores de C_o , 8 de R_o , 8 de A y 5 de R_e , y si se quiere realizar el ajuste a 7 frecuencias distintas, los datos que deberán leerse serán 16, 8, 8, 5 y 7. Es necesaria una sola ficha.

Inmediatamente después se leen los posibles valores óptimos de los parámetros C_o , R_o , A y R_e . Para cada uno de ellos pueden necesitarse hasta un máximo de tres fichas (8 valores en cada ficha y un máximo de 20 valores para cada parámetro).

Las frecuencias a las que se han realizado medidas son los siguientes datos. Igualmente entran 8 valores por ficha y

puede haber un número máximo de 17. Pueden necesitarse por tanto hasta tres fichas.

Seguidamente se lee la ficha en la que figura el dato de la superficie del electrodo de trabajo en mm^2 , y a continuación los valores de R_s y C_s experimentales. Habrá una pareja de valores experimentales por cada frecuencia en la que se haya realizado medidas. El número de valores por ficha y el de éstas son los mismos que en el caso de las frecuencias. Primero entran las fichas correspondientes a R_s y después las de C_s .

El programa elige entonces de cada uno de los cuatro primeros grupos un elemento, de tal manera que sea mínima la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores de cada una de las parejas arriba citadas. Esta suma mínima corresponde a la combinación óptima de ese grupo de valores.

Finalmente, el programa pregunta si existen más casos que procesar y decide según la respuesta obtenida (una sola ficha).

Salida de resultados

Para cada caso estudiado se obtienen tres tablas diferentes encabezadas por el número que ocupa el caso dentro del proceso de cálculo.

En la primera tabla se listan los parámetros entre los que se va a elegir la combinación óptima. En la segunda aparecen los valores de R_s y C_s correspondientes a las medidas experimentales, junto con sus valores por unidad de superficie del elec-

trodo de trabajo, cuya área figura también en la cabecera de la tabla. En la tercera se da la combinación óptima de los parámetros con la que el programa ha calculado el menor valor de la suma de los cuadrados que explicábamos más arriba. Esta suma también figura en la cabecera de la tercera tabla. Seguidamente se tabula para cada frecuencia su valor, el de $\nu^{-1/2} \times 10^{-2}$, y los valores por cm^2 de R_c , R_s , X_c , C_c , X_s y C_s correspondientes a esa frecuencia.

Principales magnitudes utilizadas en el programa

- A : Valor de este parámetro en el circuito equivalente; corresponde a la impedancia de Warburg.
- AREA: Superficie en mm^2 del electrodo de trabajo.
- CICLOS: Valor de cada frecuencia a las que se han realizado medidas.
- CM : Capacidad hallada experimentalmente.
- CO : Valor de C_o en el circuito equivalente en μF .
- K : Máximo valor entre MM, MN, MQ y MS.
- MM : Número de valores que va a tomar C_o , y entre los cuales se va a elegir el correspondiente a la combinación óptima.
- MN : Lo mismo para R_o .
- MQ : Lo mismo para A.
- MS : Lo mismo para RE.
- NCASO: Número del caso dentro de la pasada.
- NM : Número de frecuencias a las que se han efectuado medidas.
- RE : Valor de R_e en el circuito equivalente.

RM : Resistencia hallada experimentalmente.
RO : Valor de R_o en el circuito equivalente.
SUMDD: Suma mínima de los cuadrados de las desviaciones.
X : $100/\text{ciclos}^{1/2}$.

CIRCUITO COMPLEJO (Ec. 3.7 y 3.8)

Entrada de datos

Es muy similar a la entrada de datos del programa correspondiente al circuito simple. La única diferencia en la entrada de los indicadores, que en aquel caso figuraban en la primera ficha, es que ahora son seis los parámetros del circuito eléctrico equivalente C_d , C_a , A , R_a , R_t y R_e (Fig. 13c), y el del número de frecuencias con que se ha trabajado aparece en una ficha después de haber leído los valores de los parámetros entre los que se van a elegir los correspondientes al circuito equivalente.

Este programa admite un máximo de 99 valores de cada uno de los seis parámetros característicos del circuito equivalente. Cada ficha puede contener hasta 8 valores como en el programa anterior.

El orden de entrada de datos queda por tanto de la siguiente forma:

- Indicadores del número de parámetros. Igual o menor de 17.
- Valores de los parámetros en el orden que figura anteriormente. Una o más fichas por cada uno de ellos.
- Número máximo de frecuencias en que se ha estudiado la

impedancia. Igual o menor que 17.

- Valores de esas frecuencias de la misma manera que en el programa anterior.

- Superficie del electrodo de trabajo en mm^2 (una ficha).

- Valores experimentales de R_s . Tantos como valores de frecuencias.

- Valores experimentales de C_s . Tantos como valores de frecuencias.

- Código de existencia de más casos en estudio como en el programa anterior.

Salida de resultados

Al igual que para el circuito sencillo, también en éste se obtienen tres tablas. Las dos primeras son análogas a las anteriores salvo que en este circuito intervienen seis parámetros en lugar de los cuatro del sencillo.

La tercera tabla que se obtiene es más completa para este segundo circuito, ya que ahora, además de las columnas que se tabulan para el circuito sencillo, aparecen dos columnas más que nos dan las sumas de cuadrados de las diferencias entre los valores de cada pareja R_s y R_c en la columna penúltima, y entre X_s y X_c en la última.

Los encabezamientos de las tres tablas son completamente análogos a los correspondientes al circuito sencillo.

Principales magnitudes utilizadas en el programa

- A : Valor de este parámetro en el circuito equivalente.
- AREA : Superficie en mm^2 del electrodo de trabajo.
- CD : Valor de C_d en el circuito equivalente, en μF .
- CICLOS: Valor de cada frecuencia a las que se han realizado medidas.
- CM : Capacidad hallada experimentalmente.
- C2 : Valor de C_2 en el circuito equivalente, en μF .
- K : Máximo valor entre N1, N2, N3, N4, N5 y N6.
- NCASO: Número del caso dentro de la pasada.
- NM : Número de frecuencias a las que se han efectuado medidas.
- N1 : Número de valores que va a tomar C_d , y entre los cuales se va a elegir la combinación óptima.
- N2 : Lo mismo para C_a .
- N3 : Lo mismo para A.
- N4 : Lo mismo para R_a .
- N5 : Lo mismo para R_t .
- N6 : Lo mismo para R_e .
- RE : Valor de R_e en el circuito equivalente.
- RM : Resistencia hallada experimentalmente.
- RT : Valor de R_t en el circuito equivalente.
- R1 : Valor de R_a en el circuito equivalente.
- SUMDD: Suma mínima de los cuadrados de las desviaciones.

C ESTE PROGRAMA CALCULA Y ESCRIBE LOS PARAMETROS RE.RQ.CO Y A DE UN CIRCUITO
 C SENCILLO EQUIVALENTE A UNA CELULA.DANDO UNA TABLA CON LOS VALORES DE
 C RESISTENCIAS Y CAPACIDADES CALCULADAS Y EXPERIMENTALES.

C CALCULO DE RM Y CM EN FUNCION DE LA FRECUENCIA

0001 DIMPLE PRECISION CD,OMEGA,M,B,RM,V,CM,RS,CS,D1,D2,DD1,DD2,DD,E Z100
 0002 DIMPLE PRECISION SUMDD,COF,CSF,CMF,VS,C Z110
 0003 DIMPLE PRECISION CH,RM,SELFC Z115
 0004 DIMPLEXICHI RM(L17),CM(L17),RS(L17),CS(L17),X(L17),VS(L17),SI(L17),CMF(L17) Z120
 0005 DIMENSION RM(L17),CM(L17),CICLOS(L17),OMEGA(L17),V(L17),M(L17) Z130
 0006 DIMENSION RM(20),CM(20),A(20),COF(20),RE(20) Z140
 0007 DIMENSION RM(L17),V(L17),CMF(L17) Z150

C LECTURA DE LOS PARAMETROS

0008 NCASO=0 Z156
 0009 4 NCASO=NCASO+1 Z157
 0010 JRT(L16,55) NCASO Z159
 0011 READ(5,10) RM,MN,MO,MS,NM Z160
 0012 X=AXO(MN,MN,MO,MS) Z161
 0013 DT=1E-1,K Z163
 0014 C(L17)=0. Z164
 0015 P(L17)=0. Z165
 0016 Z(L17)=0. Z166
 0017 RE(L17)=0. Z167
 0018 7 CONTINUE Z168
 0019 READ(5,21) (CO(LM),M=1,NM) Z169
 0020 READ(5,21) (PO(LR),L=1,MN) Z170
 0021 READ(5,21) (AL(LI),I=1,MO) Z175
 0022 READ(5,21) (PE(LS),S=1,MS) Z180
 0023 WRITE(6,51) Z182
 0024 WRITE(6,52) (CO(J),PO(J),A(J),RE(J),J=1,K) Z183

C LECTURA DE LOS DATOS

0025 READ(5,23) (CICLOS(I),I=1,NM) Z190
 0026 READ(5,24) AREA Z195
 0027 READ(5,24) (RM(I),I=1,NM) Z200
 0028 READ(5,25) (CM(I),I=1,NM) Z210

C CALCULO DE RM Y CM

0029 OG=50 IP=1,MH Z212
 0030 CS(I)=((CM(I)*100.)/AREA) Z213
 0031 RS(I)=((RM(I)*AREA)/100. Z214
 0032 CSF(IP)=CS(I)*RM(I).006 Z215


```

0091      1VS(LI),CSI(18),IR=1,NM)
0092      READ(5,1A) KOD
0093      IF (KOD.EQ.1) GO TO 4
0094      16 FORMAT(I2)
0095      19 FORMAT(I5)
0096      21 FORMAT(F10.4)
0097      23 FJMAT (F10.2)
0098      24 FJMAT (F10.3)
0099      25 FJMAT (F10.4)
0100      26 FJMAT (F10.5)
0101      27 FORMAT(I10R11X,'CONVERSION DE LAS MEDIDAS OBTENIDAS A SUS CURHE
      1.ORGUMENTS ORDENADAS EN FUNCION DE LA SUPERFICIE DEL ELECTRODOGION
      2.3X,'SUPERFICIE #,F10.5,' NRZRRR5X,'CASO NUMERO,15NR1)
      37 FJMAT(I10R11X,' FREQUENCIA RESISTENCIA MEDIDA VAL
      1OR DE SU ORDENADA CAPACIDAD MEDIDA VALOR DE SU ORDENADA FALL
      2X,1 EN CICLOS EN OHM*CM2
      3 EN MICROFARADIOS EN MICROFARADIOS(CM2RR1)
      38 FORMAT(I10,16X,F8.1,12X,F10.3,12X,F10.2,12X,F10.3,12X,F10.3)
      49 FORMAT(I10R10 19X,4HCOM ,F7.1, 6X,4HR0W , F7.2,7X,3HAP ,F7.1, 7X,
      14HPEP ,F7.3, 6X,12HMIN DISP6# ,D10,4RRR)
      64 FORMAT(9X,6XCICLOS,6X,2HMU,9X,1HW,11X,2HRM,10X,2HRS,9X,
      15HW2RCW,9X,2HCW,9X,5HW2RC3,9X,2HCSRR1)
      47 FORMAT(7X,F8.1,3X,F8.2,3X,F8.2,3X,F8.2,3X,F8.2,3X,F8.2,3X,
      1010.3,1X,09.3,3X,D10.3R)
      51 FJMAT(I10R6R 31X,7CHLOS PARAMETROS ENTRE LRS QUE SE VA A ELEGIR
      1 LA COMPUACION OPTIMA SON RRR29X,2HC3,21X,2HR0,21X,1HA,22X,2HREC
      23)
      52 FORMAT(22X,F11.3,15X,F8.2,15X,F8.2,15X,F8.3R)
      53 FORMAT(I10R10R 58X,11HCASO NUMERO,15)
      STOP
      ETC
0100

```

CASO NUMERO 1

LOS PARAMETROS ENTRE LOS QUE SE VA A ELEGIR LA COMBINACION OPTIMA SON

CO	RO	A	RE
24.000	15.00	750.00	0.700
26.000	16.00	800.00	0.800
28.000	17.00	850.00	0.900
30.000	18.00	900.00	1.000
32.000	19.00	950.00	1.100
34.000	20.00	1000.00	1.200
36.000	21.00	1050.00	1.300
38.000	22.00	1100.00	1.400

CONVERSION DE LAS MEDIDAS OBTENIDAS A SUS CORRESPONDIENTES ORDENADAS EN FUNCION DE LA SUPERFICIE DEL ELECTRODO

SUPERFICIE # 2.73410 MM2

CASO NUMERO 1

FRECUENCIA EN CICLOS	RESISTENCIA MEDIDA EN OHMIOS	VALOR DE SU ORDENADA EN OHM*CM2	CAPACIDAD MEDIDA EN MICROFARADIOS	VALOR DE SU ORDENADA EN MICROFARADIOS*CM2
10000.0	39.000	1.07	1.800	65.835
15000.0	40.000	1.09	0.780	28.529
10000.0	41.000	1.12	0.780	28.529
6000.0	42.000	1.15	0.786	28.748
2508.0	48.000	1.31	0.820	29.992
784.0	79.000	2.16	0.910	33.283

185

CASO NUMERO 1

CO# 30.000 ROW 18.00 A# 900.0 RE# 1.100 MIN DISP# 0.1241D-01

CICLOS	NU	W	RW	RS	W2RCW	CW	W2RCS	CS
100000.0	0.32	0.1262D-02	1.10	1.07	0.530E-01	0.300D 02	0.242D-01	0.658D 02
15000.0	0.82	0.3257D-02	1.11	1.09	0.353E 00	0.301D 02	0.372D 00	0.285D 02
10000.0	1.00	0.3989D-02	1.11	1.12	0.528E 00	0.301D 02	0.558D 00	0.285D 02
6000.0	1.29	0.5150D-02	1.13	1.15	0.876E 00	0.303D 02	0.923D 00	0.287D 02
2508.0	2.00	0.7966D-02	1.26	1.31	0.206E 01	0.308D 02	0.212D 01	0.300D 02
784.0	3.57	0.1425D-01	2.16	2.16	0.609E 01	0.333D 02	0.610D 01	0.333D 02

C ESTE PROGRAMA CALCULA Y ESCRIBE LOS PARAMETROS RE,RT,RI,CD,C2 Y A DE UN C CIRCUITO COMPLEJO, EQUIVALENTE A UNA CELULA, DANDO UNA TABLA CON LOS C VALORES DE RESISTENCIAS Y CAPACIDADES CALCULADAS Y EXPERIMENTALES.

```

0001 DOUBLE PRECISION CS,CSE,VS,W,CD,CDF,C2,CZF,SUMOD,CO,FTAO,LYA,Z,RD
0002 DOUBLE PRECISION DELTA0,DELTA2,AL,DEKOH,NMA1,NUM2,AV,V,001,002
0003 DOUBLE PRECISION UMER,JAIS,ICMP,CN
0004 DOUBLE PRECISION CH,RP
0005 DIMENSION CS(17),CSE(17),CMEGA(17),CICLOS(17),VS(17),A(17),N(17)
0006 DIMENSION CO(99),CDF(99),C2F(99),SUMDO(21),RM(17,21),V(17,21)
0007 DIMENSION RI(99),RT(99),RE(99),A(99),RS(17),CWF(17),CM(17)
0008 DIMENSION DU(17,21),002(17,2)
0009 DIMENSION RM(17),CM(17)

```

C LECTURA DE LOS PARAMETROS

```

0010 NCASO=0
0011 4 NCASO=NCASO+1
0012 WRITE(6,55) NCASO
0013 READ(5,22) N1,N2,N3,N4,N5,N6
0014 N=N4*(N1,N2,N3,N4,N5,N6)
0015 DO 7 J=1,K
0016 C0(J)=0.
0017 C1(J)=0.
0018 Z(1)=0.
0019 Z(11)=0.
0020 Z(111)=0.
0021 RE(1)=0.
0022 RW(1)=0.
0023 READ(5,21) (C0(I),C1(I),IM1=1,N1)
0024 READ(5,21)(C2(I),N2),IM2=1,N2)
0025 READ(5,21)(A(I),I)=1,N3)
0026 READ(5,21)(RT(I),IM1=1,N4)
0027 READ(5,21)(RT(I),N2),IM2=1,N5)
0028 READ(5,21)(RE(I),N3),IM3=1,N6)
0029 READ(5,19) NV
0030 READ(5,23) (CICLES(I),IP=1,NM)
0031 READ(5,24) AREA

```

C IMPRESION DE LOS PARAMETROS

```

0032 WRITE(6,N0)
0033 WRITE(6,N2)
0034 WRITE(6,N1)(C0(J),C2(J),A(J),RI(J),RT(J),RE(J),J=1,K)
0035 READ(5,24) (RM(I),IP=1,IM)
0036 READ(5,25) (CM(I),IR=1,NM)
0037 DO 50 IR=1,NV

```

```

0038 CC(IH)=C*(IRI)*100.14864
0039 AS(IH)=I*(IRI)*A*(A)*100.
0040 CS(IH)=C*(IRI)*1.006
0041 S4C=34(IP)*CICLOS(IF)*2.0*3.14159
0042 VS(IH)=1.010MEGA(IRI)*CSF(IRI)
0043 XI(IH)=100.0ASJRT(CICLOS(IP))
0044 W(IH)=1.0ORDSORT(C*F*(IRI)
50 CONTINUE
0045 JK=0
0046 DO 51 JH=1,N1
0047 DO 51 JH=1,N1
0048 51 CDF(IH)=C*(IHM)*1.006
0049 DO 52 IZ=1,N2
0050 52 C2F(IH)=C2(IH2)*I1.0F
0051 LU 100 IHI=1,HI
0052 DO 100 IZ=1,N2
0053 C3=CDF(IH1)+CDF(IH2)
0054 DO 100 I0=L,N3
0055 DO 100 IHI=L,N4
0056 DO 100 IZ=1,N5
0057 DO 100 IZ=1,N6
0058 JK=JK+1
0059 SUMD(IJH)=0.0
0060 DO 101 IZ=1,NH
0061 XI=I(IH1)+A(IH2)*W(IP)
0062 ETAD=CO*A(IH1)+I(IZ)
0063 DELTA=CO*2*X(IH2)+2*W(IRI)*2*ETA0**2
0064 ST2=C2F(IH2)*A(IH1)+W(IH)
0065 CFLT2=C2F(IH2)**2*X(IH2)+2*W(IRI)*2*ETA2**2
0066 C3=CDF(IH2)*W(IH1)**2
0067 DELTA2=DELTA2+J*W(CDF(IH1)**2*X(IH2)*2*RO**2+CDF(IH1)**2*
DELTA2
0068 DELTA=DELTA+DELTA2
0069 DELTA2=W(IP)**2*A(IH1)+ETA0*CO*X(IH2)+2.0*X(IH2)*CDF(IH1)+W(IH1)**2*RO**2
0070 LCF(IH1)=DELTA2*HD**2
0071 W(IH)=W(IH1)+W(IH1)*W(IH1)**2*NUMIARDENOM
V(IH)=W(IH1)**2*NUM2ARDENOM

```

C CALCULO DE LAS DESVIACIONES Y ELECCION DE LA MEJOR COMBINACION DE PARAMETROS

```

0072 DO 111 JH=1,NS(IH1)+RW(IP,JH)**2
0073 DO 111 JH=1,NS(IH1)+V(IP,JH)**2
0074 SUMD(IJH)=SUMD(IJH)+C*(I1,JH)+HD2(I1,JH)
0075 CONTINUE
0076 IF(JH.EQ.2160 TO 53
0077 GO TO 102
53 CONTINUE
0078 IF(SUMD(I1).LT.SUMD(I2))GO TO 102
0079 SUMD(I1)=SUMD(I2)
0080 CDF(I1)=CDF(IH1)

```

ZC200

ZC205

ZC210

ZC215

ZC220

ZC225

ZC230

ZC235

ZC240

ZC245

ZC250

ZC255

ZC260

ZC265

ZC270

ZC275

ZC280

ZC285

ZC290

ZC295

ZC300

ZC305

ZC310

ZC315

ZC320

ZC325

ZC330

ZC335

ZC340

ZC345

ZC346

ZC350

ZC355

ZC360

ZC365

ZC370

ZC375

ZC380

ZC385

ZC390

ZC395

ZC400

ZC405

ZC410

ZC415

```

0042 C2F(1)=C2F(1)*2
0043 X(1)=X(1)*10
0044 P(1)=P(1)*100
0045 S(1)=S(1)*1000
0046 A(1)=A(1)*10000
0047 R(1)=R(1)*100000
0048 RM(1)=RM(1)*1000000
0049 V(1)=V(1)*10000000
0050 CONTINUE
0051 DO 10 I=1,100
0052   DO 20 J=1,100
0053     DO 30 K=1,100
0054       C2(1)=C2F(1)*1.006
0055       C3(1)=C3F(1)*1.006
0056       C4(1)=C4F(1)*1.006
0057       C5(1)=C5F(1)*1.006
0058       C6(1)=C6F(1)*1.006
0059       C7(1)=C7F(1)*1.006
0060       C8(1)=C8F(1)*1.006
0061       C9(1)=C9F(1)*1.006
0062       C0(1)=C0F(1)*1.006
0063       C1(1)=C1F(1)*1.006
0064       C2(1)=C2F(1)*1.006
0065       C3(1)=C3F(1)*1.006
0066       C4(1)=C4F(1)*1.006
0067       C5(1)=C5F(1)*1.006
0068       C6(1)=C6F(1)*1.006
0069       C7(1)=C7F(1)*1.006
0070       C8(1)=C8F(1)*1.006
0071       C9(1)=C9F(1)*1.006
0072       C0(1)=C0F(1)*1.006
0073       C1(1)=C1F(1)*1.006
0074       C2(1)=C2F(1)*1.006
0075       C3(1)=C3F(1)*1.006
0076       C4(1)=C4F(1)*1.006
0077       C5(1)=C5F(1)*1.006
0078       C6(1)=C6F(1)*1.006
0079       C7(1)=C7F(1)*1.006
0080       C8(1)=C8F(1)*1.006
0081       C9(1)=C9F(1)*1.006
0082       C0(1)=C0F(1)*1.006
0083       C1(1)=C1F(1)*1.006
0084       C2(1)=C2F(1)*1.006
0085       C3(1)=C3F(1)*1.006
0086       C4(1)=C4F(1)*1.006
0087       C5(1)=C5F(1)*1.006
0088       C6(1)=C6F(1)*1.006
0089       C7(1)=C7F(1)*1.006
0090       C8(1)=C8F(1)*1.006
0091       C9(1)=C9F(1)*1.006
0092       C0(1)=C0F(1)*1.006
0093       C1(1)=C1F(1)*1.006
0094       C2(1)=C2F(1)*1.006
0095       C3(1)=C3F(1)*1.006
0096       C4(1)=C4F(1)*1.006
0097       C5(1)=C5F(1)*1.006
0098       C6(1)=C6F(1)*1.006
0099       C7(1)=C7F(1)*1.006
0100       C8(1)=C8F(1)*1.006
0101       C9(1)=C9F(1)*1.006
0102       C0(1)=C0F(1)*1.006
0103       C1(1)=C1F(1)*1.006
0104       C2(1)=C2F(1)*1.006
0105       C3(1)=C3F(1)*1.006
0106       C4(1)=C4F(1)*1.006
0107       C5(1)=C5F(1)*1.006
0108       C6(1)=C6F(1)*1.006
0109       C7(1)=C7F(1)*1.006
0110       C8(1)=C8F(1)*1.006
0111       C9(1)=C9F(1)*1.006
0112       C0(1)=C0F(1)*1.006
0113       C1(1)=C1F(1)*1.006
0114       C2(1)=C2F(1)*1.006
0115       C3(1)=C3F(1)*1.006
0116       C4(1)=C4F(1)*1.006
0117       C5(1)=C5F(1)*1.006
0118       C6(1)=C6F(1)*1.006
0119       C7(1)=C7F(1)*1.006
0120       C8(1)=C8F(1)*1.006
0121       C9(1)=C9F(1)*1.006

```

PAISE 0004

POST-AN IV	MODEL 44 P5	VERSION 3.	LEVL 4	DATE 7c 2h	PAISE 0004
0123	12.6X.2HRT .F6.3.3X.2HRE .F4.2.6X.9HRTN OFSV .09.21				ZC770
0124	60 F0RMA1(10002X.0M1CLOS.5X.21MU.7X.1HM.12X.2HRS.9X.2HRS.10X.5HM2H0M.				ZC775
0125	1PX.2H0M.PX.5HM2H0M.5X.2HUS.0X.6H0FSV P.5X.4H0FSV C.H0				ZC780
0126	47 F0RMA1(1100.F5.1.3X.F5.2.3X.F10.6.2X.F7.2.2X.F9.2.2X.F.2.2X.				ZC785
0127	1813.2.2X.F9.2.2X.F10.2.4X.D9.3.2X.D9.31				ZC790
0128	61 F0RMA1(1100.R 31X.71M0US PAPAPE1R0S INTR1 LOS AN1E SE VA A ELLGI				ZC795
0129	10 LA COH1NACION OPT1MA S0H 00J				ZC800
0130	61 F0RMA1(29X.F9.2.3X.F8.2.3X.F10.2.1X.F9.2.3X.F9.2.3X.F4.28J				ZC805
0131	62 F0RMA1(1100RR10034X.2HCD.9X.2H02.11X.1HM.10X.2HRT.10X.2HRT.0X.				ZC810
0132	12H00000				ZC815
0133	65 F0RMA1(1110RR 59X.11HCASO NUMERO.15)				ZC820
0134	510P				ZC890
0135	510				

LOS PARAMETROS ENTRE LOS QUE SE VA A ELEGIR LA COMBINACION OPTIMA SON

CR	C2	A	FI	PT	RF
18.00	15.00	130.00	100.00	13.00	1.00
20.00	15.00	140.00	110.00	14.00	1.10
22.00	17.00	150.00	120.00	15.00	1.20
24.00	18.00	160.00	130.00	16.00	1.30
26.00	19.00	170.00	140.00	17.00	1.40

CONVERSION DE LAS MEDIDAS OHMICAS A SUS CORRESPONDIENTES ORDENADAS EN FUNCION DE LA SUPERFICIE DEL ELECTRODO

SUPERFICIE # 2.73410 MM2

CASO NUMERO 2

FRECUENCIA EN CICLOS	RESISTENCIA MEDIDA EN OHMS	VALOR DE SU ORDENADA EN OHM-CM2	CAPACIDAD MEDIDA EN MICROFARADIOS	VALOR DE SU ORDENADA EN MICROFARADIOS-CM2
100000.0	45.80	1.198	0.390	14.264
15000.0	46.10	1.260	0.625	22.853
10000.0	48.00	1.312	0.650	23.774
6000.0	49.00	1.340	0.725	26.517
2508.0	60.60	1.657	0.745	27.244
784.0	95.00	2.597	0.880	32.186
328.0	167.00	4.565	1.020	37.307

CASO NUMERO 2

CICLOS	NU	W	C2	17.0	A	140.0	RS	W2RCH	CH	W2RCS	CS	RE 1.20	RT 15,000	MIN DESY U.161D 00
100000.0	0.32	0.12620-02	1.20	1.20	1.20	1.20	0.07	24.00	0.11	14.26	0.3880-01	0.5370-03		
15000.0	0.82	0.32570-02	1.21	1.26	1.26	1.26	0.44	24.05	0.46	22.86	0.5470-01	0.1500-01		
10000.0	1.00	0.39890-02	1.23	1.31	1.31	1.31	0.66	24.11	0.67	23.77	0.6430-01	0.4240-01		
6000.0	1.29	0.51500-02	1.28	1.34	1.34	1.34	1.09	24.31	1.00	26.52	0.3340-01	0.1890 00		
2508.0	2.00	0.79660-02	1.59	1.66	1.66	1.66	2.48	25.60	2.33	27.25	0.1950-02	0.6150 00		
784.0	3.57	0.14250-01	2.93	2.60	2.60	2.60	4.31	32.17	6.31	32.19	0.4770 00	0.1360 01		
328.0	5.52	0.22030-01	4.52	4.57	4.57	4.57	13.04	37.22	13.01	37.31	0.2050-02	0.8790-03		
STOP	0													

NE

