

## Tesis de Posgrado

# Fotocorrientes en interfase mercurio solución

Bomchil, Guillermo Jorge

1969

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias  
Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Bomchil, Guillermo Jorge. (1969). Fotocorrientes en interfase mercurio solución. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1357\\_Bomchil.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1357_Bomchil.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Bomchil, Guillermo Jorge. "Fotocorrientes en interfase mercurio solución". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1969.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1357\\_Bomchil.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1357_Bomchil.pdf)

FCEN-BA.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

T E S I S

FOTOCORRIENTES EN INTERFASE MERCURIO SOLUCION

por

GUILLERMO JORGE BOMCHIL

357  
ej 2

presentada para optar al título de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS (orientación Química-Física)

DIRECTOR DR. J. T. D'ALESSIO

1969



1952

# FOYBAA

Este trabajo fué realizado en los laboratorios de la División Estructura Molecular, Departamento de Radiaciones Atómicas y Moleculares de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

Mi agradecimiento

al Dr. M.B.Crespi, Gerente de Investigaciones, por el apoyo que brindó a la realización del trabajo

al Dr. G.H.Videla que siguió con permanente interés el desarrollo del trabajo y se preocupó en facilitar las mejores condiciones para su realización.

al Dr. J.T.D'Alessio, no solo por haber actuado como Director sino además, por su permanente preocupación en transmitirme su amplia experiencia como investigador, su confianza y su apoyo pleno de entusiasmo e iniciativas.

al Dr. David Schiffrin, quien posibilitó que iniciara esta línea de trabajo, me brindó su amistad y contribuyó con su participación entusiasta al desarrollo del tema y a mi formación científica.

al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por la beca de Perfeccionamiento que me otorgó durante el último periodo de trabajo.

A mis compañeros, Sr. A.Rugilo, Lic. C.Rozenberg, Ing. J. Zampach, Dr. J.Raskovan, Sr.A.Pantaleone, Lic.E.K.de Blanco, Lic. S.Völker al personal del taller de Vidrio, Sr.J.Marccone y Sr.D.Fernandez y al personal del taller Mecánico, Sr. Gutierrez y Sr. I.Petragalli por el clima de trabajo y colaboración que hizo más grata la tarea.

## Indice

<u>Introducción</u>		1
<u>Capítulo I</u>	Métodos experimentales y resultados	8
1.1	Técnicas experimentales	8
1.2	Fuente de luz ultravioleta	14
1.3	Dosimetría de la radiación	16
1.4	Equipo y circuito eléctrico	18
1.	Amplificador sintonizado	18
2.	Puente de capacidades	20
1.5	Circuito equivalente	22
1.6	Procedimiento de medición y resultados experimentales	27
<u>Capítulo 2</u>	La doble capa eléctrica	30
2.1	Estructura de la doble capa	30
2.2	Capacidad de la doble capa difusa	38
2.3	Distribución de potencial en la interfase	40
<u>Capítulo 3</u>	Interpretación de los Resultados Experimentales	43
3.1	Modelo simple	
1.	Hipótesis y planteo del problema	43
2.	Resolución ecuación diferencial	49
3.	Otros modelos	58
3.2	Efecto de la doble capa en las fotocorrientes	62
1.	Corrección de Frumkin	62
2.	Corrección de Matsuda - Delahay	64
3.	Modelo con influencia del campo de la doble capa	65
4.	El coeficiente estequiométrico	74
3.3	El electrón hidratado	78
<u>Capítulo 4</u>	Naturaleza del efecto fotoeléctrico en interfase	85
4.1	La teoría de Fowler	85
4.2	La influencia del campo	88
4.3	El efecto fotoeléctrico en interfase metal solución	90

Conclusiones

Apendice

Apendice

Bibliografía

Programa de cálculo

Método resolución ecuación diferencial

95  
99  
100  
102

## INTRODUCCION

Este trabajo tiene por objeto estudiar algunas propiedades de la interfase metal solución sometida al efecto de la radiación luminosa.

Históricamente, el descubrimiento del efecto de la iluminación sobre los procesos de electrodo, fué realizado por BECQUEREL<sup>(1)</sup> quien observó modificación en los potenciales de electrodos de platino sumergidos en soluciones ácidas, cuando uno de ellos se iluminaba con luz ultravioleta, o se iluminaban los dos pero en forma diferente. El efecto conocido desde 1839 se denominó por un largo periodo efecto fotovoltaico Becquerel y se entendía por tal cualquier tipo de modificación en los potenciales, o corrientes, de sistemas electroquímicos sometidos a la acción de la luz.

Resulta importante para delimitar el campo de estudio del efecto, distinguir los diferentes tipos de reacciones primarias producidas por la radiación. Para ello los procesos fotoquímicos posibles pueden ser divididos convenientemente en dos amplias clasificaciones de acuerdo a la naturaleza del efecto primario.

i) absorción de la luz por moléculas del medio para producir moléculas en el estado excitado y otros efectos (ionización, disociación, etc.).

ii) absorción de la luz por el electrodo (metal, no metal, o semiconductor) para producir fotoionización, fotoemisión o modificación de la población de portadores entre la banda de valencia y la banda de conducción.

Cuando la luz es absorbida por la solución, el electrodo solo se comporta en forma pasiva frente a los cambios fotoquímicos que se producen en forma homogénea en el seno de la solución y que luego provocan procesos de óxido reducción sobre el electrodo.

Con soluciones no absorbentes, en contacto con electrodos metálicos, el proceso primario involucra la transferencia de electrones a través de la interfase metal solución.

La mayoría de los primeros trabajos realizados irradiando superficies metálicas en medios no absorbentes y estudio de la modificación del potencial del electrodo, o de la corriente, condujeron a resultados contradictorios debido a la presencia de impurezas o de oxígeno en la solución; pero resultaron de gran utilidad porque presentaron las primeras ideas acerca de la naturaleza del efecto. Se estableció que la naturaleza de las modificaciones en el potencial y la corriente están determinadas por:

- i) frecuencia, intensidad y modulación de la radiación incidente.
- ii) naturaleza del metal utilizado como electrodo.
- iii) presencia de sustancias reducibles en solución.
- iv) estado de polarización del electrodo.

BOWDEN <sup>(2)</sup> estudió la influencia de la luz ultravioleta sobre la descarga catódica del ión hidrógeno. Atribuyó la naturaleza del efecto a las modificaciones que la luz producía en el mecanismo de descarga catódica. HILLSON y RIDEAL <sup>(3)</sup> continuando un trabajo de PRICE <sup>(4)</sup> postularon un mecanismo que suponía la activación de la desorción de átomos de hidrógeno de la superficie por la radiación, atribuyendo el paso determinante de la reacción a la combinación electroquímica de un átomo absorbido con un ión de la doble capa. Sin embargo no se obtuvieron resultados satisfactorios desde el punto de vista de la reproducibilidad de las medidas. (5)

En cuanto a la interpretación del fenómeno BOCKRIS, partiendo de la idea que la radiación producía fotoemisión de electrones sugirió que el potencial debía resultar una función logarítmica de la intensidad de la radiación luminosa.

Recién en 1960 se publican los primeros resultados experimentales reproducibles obtenidos por BERG <sup>(6)</sup> iluminando electrodos goteros de mercurio con luz continua, o luz pulsada (flash). A los fenómenos en estudio los denomina fenómenos de fotopolarografía pero incluyendo bajo esa denominación a las soluciones absorbentes y no absorbentes.



BERG y SCHWEISS, <sup>(7,8,9)</sup> desarrollan los conceptos básicos y muestran la analogía que existe con la polarografía clásica.

En soluciones no absorbentes y estudiando en particular la naturaleza del proceso electroquímico BARKER Y GARDNER <sup>(10)</sup> iluminaron electrodos de mercurio negativamente polarizados en contacto con soluciones de electrolito que contenían ión hidrógeno y formularon la siguiente hipótesis: la radiación ultravioleta provoca la fotoemisión de electrones estos disipan el exceso de energía térmica respecto de la energía térmica del medio viajando por la solución distancias variables, luego de termalizados se hidratan y en ese estado es decir como especie electrón hidratado, reaccionan con el ión hidrógeno u otra sustancia reducible que se incorpore a la solución (iones o moléculas). HEYROVSKY y NORRISH <sup>(11)</sup>

para la misma época formularon una interpretación diferente pero destinada fundamentalmente a explicar la existencia de fotocorrientes anódicas. La misma supone la existencia de un complejo de transferencia de carga entre el soluto en la solución y la superficie del electrodo. DELAHAY y SRINIVASAN <sup>(12)</sup> en experiencias con luz pulsada confirman el esquema de BARKER.

En nuestro trabajo partiendo de estos antecedentes se analizan algunos de los factores que influyen en las fotocorrientes, catódicas, e interesa entonces, conocer algunas de las propiedades de la especie transiente que según las ideas de BARKER juega un rol determinante en los mecanismos de las fotocorrientes catódicas.

El electrón solvatado, se conocía desde hace tiempo sobre la base de los estudios realizados por KRAUS, <sup>(13)</sup> durante el período 1907-1934. Las propiedades de las soluciones amoniacaes de adquirir un intenso color azul cuando se les agrega sodio metálico, se deben atribuir a la existencia de una solución de iones metálicos y electrones solvatados. La especie electrón solvatado, de vida larga en soluciones amoniacaes puras, presenta una intensa banda de absorción en la zona roja del espectro. La especie equivalente el electrón hidratado es extremadamente reactiva y se sabe que cualquier intento

de observar concentraciones estables de electrones hidratados por agregado de sodio metálico a agua solo conduce a la formación rápida de OHNa y H<sub>2</sub>.

Sin embargo la posibilidad de la existencia de una especie como el electrón hidratado fué prevista teóricamente por PLATZMAN (14) en 1953. Con gran visión enunció que "la propiedad de las soluciones amoniacales de tornarse de color azul al ser irradiadas no es más que una manifestación particular de la existencia de una especie que debe existir también al irradiar el agua, con la diferencia que la vida corta de la misma no nos permite observar el color azul" (15).

El extraordinario avance de la química de radiaciones y el intenso trabajo realizado en los procesos de radiólisis del agua permiten que en 1962 HART Y BOAG (16) al estudiar la absorción de la luz por una solución irradiada con pulsos de 2 microsegundos de duración y 1.8 Mev encuentren una intensa banda de absorción en la zona roja del espectro con las siguientes características:

- i) la banda desaparecía en un tiempo de 10 microsegundos.
- ii) su forma era similar a la encontrada para electrones solvatados
- iii) la intensidad de la banda se reducía por el agregado de pequeñas concentraciones de sustancias reducibles (que se denominan atrapadores de electrones hidratados o "scavengers") tales como el O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O.
- iv) para los coeficientes de extinción se obtuvieron los siguientes valores.

10.600 ± 10% a 5780 Å  
 15.600 a 7200 Å

La identificación de los electrones hidratados confirmaba las predicciones de PLATZMAN. Se encontró luego que la especie se podía producir por medios menos drásticos que la radiólisis del agua. La absorción de la luz ultravioleta por ciertos aniones conduce a la formación de electrones hidratados. (17) Aparece entonces como una especie

que se debe considerar como intermediario en numerosas reacciones en solución acuosa. Numerosas reacciones atribuidas al hidrógeno atómico se estudiaron suponiendo que la especie intermediaria es el electrón hidratado (en particular aquellas reacciones que conducen a la formación de  $H_2$  en solución) y se llegó a la conclusión que es la especie electrón hidratado la que produce  $H_2$  a través del proceso  $e_a^- + e_{aq}^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ .

El interés de los electroquímicos en el estudio de esta especie radica en que puede proveer información acerca de los procesos de transferencia de carga en las reacciones de electrodo. Para realizar ese estudio la producción de la especie no debe estar acompañada de otras especies transientes que puedan dar reacciones de electrodo. Cuando el electrón hidratado se produce por intermedio de radiaciones de alta energía o Rayos X pulsados junto con la formación de la especie se forman todos los productos de la radiolisis del agua ( $H_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $H$ ,  $OH^-$ ,  $OH^-_{aq}$ ,  $H_3O^+_{aq}$ ,  $e^-_{aq}$ ).

Los métodos de radiación ultravioleta no pueden producir estados altamente excitados (una energía de 20 ev corresponde a una longitud de onda de  $617 \text{ \AA}$ ). La radiación ultravioleta próxima  $200 \text{ \AA}$  resulta más que suficiente para producir fotoemisión de metales en contacto con soluciones de electrolito. Se dispone así de un método para incorporar electrones "lentos" directamente a la solución. Ciertamente es, que simultáneamente se pueden producir especies excitadas en la superficie misma del electrodo, o en la doble capa compacta en una región muy cercana al electrodo donde existen campos eléctricos muy intensos; pero la naturaleza de los procesos a que pueden dar lugar es diferente de la naturaleza de los procesos en el seno de la solución en particular cuando los procesos involucran etapas difusivas.

El otro aspecto que presenta considerable interés es el estudio del proceso de emisión en sí. La emisión de electrones desde la superficie de un metal a una solución es un fenómeno que ha sido poco estudiado y puede tener un significado importante en la interpreta-

ción de los fenómenos de la doble capa y los procesos de electrodo. Es razonable suponer que interacciones específicas de los electrones con estados electrónicos (de alta energía) del solvente pueden determinar de alguna forma el mecanismo de la fotoemisión y si así fuera a partir de medidas de fotocorrientes se podría obtener información acerca del mismo. En relación a esto MARCUS<sup>(18)</sup> ha señalado que el estudio por métodos electroquímicos de las reacciones en solución de los electrones solvatados producidos por iluminación modulada o pulsada puede proporcionar una buena información acerca de la naturaleza de los procesos de transferencia electrónica quimiluminiscentes.

El propósito del presente trabajo es estudiar algunos aspectos de la fotoemisión desde la superficie de un electrodo de mercurio, en contacto con una solución que no absorbe la radiación luminosa, que contiene un electrolito soporte y alguna sustancia que actúa como atrapador de electrones. Se presta particular atención al estudio de la dependencia de la fotocorriente con la fuerza iónica del medio y se propone un modelo para explicar la variación de la fotocorrientes con la fuerza iónica sobre la base de los resultados experimentales.

En el Capítulo 1 se discuten los métodos experimentales y se presentan los resultados obtenidos, el Capítulo 2 contiene una breve discusión de los elementos de la teoría de la doble capa que se utilizan en el Capítulo 3 para formular un modelo que describe el comportamiento del sistema con razonable aproximación. Se discuten además las diferentes interpretaciones del fenómeno y se justifican algunas suposiciones del modelo utilizando elementos de trabajos en cinética de electrodo que previamente se comentan en forma sucinta. El Capítulo 4 se dedica a discutir las analogías y diferencias de la fotoemisión en el vacío, con la fotoemisión en interfase mercurio solución y se analiza la influencia de la forma de la barrera de potencial en la superficie del mercurio sobre la fotoemisión.

## CAPITULO 1

Métodos experimentales y resultados1.1 Técnicas experimentales

En este capítulo se presenta un nuevo método experimental para el estudio de las fotocorrientes en interfase mercurio solución. El método consiste en determinar la amplitud de la componente alterna de la fotocorriente que se obtiene al iluminar con luz ultravioleta de intensidad modulada, un electrodo de mercurio de superficie extensa, negativamente polarizado y en contacto con soluciones de electrolito que contienen sustancias reducibles apropiadas.

La fotocorriente que se produce está modulada a la misma frecuencia que la intensidad de la fuente de iluminación, y su forma de onda y amplitud se mide en un osciloscopio previa amplificación mediante un amplificador sintonizado en la frecuencia de modulación.

Para ello entre el electrodo de mercurio y tierra se intercala un juego de resistencias y la caída de potencial en una de ellas (que se elige en cada experiencia para que proporcione máxima señal) se eleva mediante el amplificador. El método permite determinar fotocorrientes en presencia de corrientes farádicas debidas a procesos de transferencia de carga. En este trabajo nos hemos limitado a estudiar la zona de potenciales en que el mercurio se comporta como idealmente polarizado.

Antes de discutir los detalles de este método experimental haremos una revisión de los utilizados por otros autores para discutir luego las ventajas y desventajas del que hemos utilizado nosotros.

BARKER y col.<sup>(19)</sup> utilizan electrodos goteros de mercurio. Como fuente de iluminación, utilizan lámparas de vapor de mercurio de baja presión y de intensidad modulada en 225 c/s. Mediante un polarógrafo de onda cuadrada analizan la componente modulada que les permite determinar fotocorrientes aún en presencia de corrientes farádicas debidas a procesos en el electrodo de sustancias que contenga

la solución o formadas fotolíticamente por la radiación.

Recurre también a la iluminación con luz pulsada y estudian la fotocorriente a tiempos en que no existe contribución de la corriente capacitiva a la corriente que se mide.

DELAHAY y col<sup>(12,20)</sup> utilizan un método coulométrico que consiste en medir a circuito abierto las variaciones en la curva potencial tiempo mediante un osciloscopio. La interferencia por el corrimiento de potencial a circuito abierto la eliminan mediante una técnica diferencial. Miden la carga perdida por el electrodo (no la fotocorriente) durante la emisión de electrones. Para ello con el valor de la capacidad de la doble capa a cada potencial y la curva de variación potencial tiempo calculan la carga perdida por el electrodo. La capacidad la determinan inyectando una carga conocida a circuito abierto. Los datos experimentales correspondientes a las medidas cuantitativas los determinan con electrodos goteros de mercurio aunque en la puesta a punto del método y experiencias preliminares también utilizan superficies extensas. La fuente de irradiación es una lámpara de pulsos.

HEYROVSKY<sup>(21)</sup> mide la corriente producida por irradiación con luz ultravioleta continua de electrodos goteros de mercurio. Para ello determina la caída de potencial en una resistencia de 100 Kohm unida entre tierra y el electrodo de mercurio. Como determina la componente continua de la fotocorriente corrige los datos por influencia de la corriente farádica en ausencia de iluminación.

De LEVIE y KREUSER<sup>(22)</sup> determinan fotocorrientes en electrodos goteros iluminados con luz modulada con interposición de un "chopper" de 15.9 c/s interrumpido a su vez por uno de 0.1 c/s de manera de iluminar gotas alternadas. El método resulta de gran utilidad para fotocorrientes bajas y mencionan un ruido menor que 100 pico amp.

Los detalles más importantes de la técnica experimental que se propone en nuestro trabajo y que fueran comunicados en las Sesiones Nacionales de Electroquímica<sup>(23)</sup> consisten en la utilización de luz

modulada, (en la frecuencia de la modulación propia de la fuente de irradiación) que incide sobre superficies de mercurio extensas y utiliza como instrumento de detección un amplificador sintonizado de muy bajo nivel de ruido.

La iluminación con luz modulada tiene el inconveniente que se debe determinar simultáneamente con las fotocorrientes la capacidad de la doble capa y la resistencia de la solución. Esto que es un inconveniente desde el punto de vista experimental no se presenta en los métodos de iluminación con luz continua, pero la información adicional que significa conocer los parámetros del circuito equivalente y la dependencia de la cinética de los procesos en solución con la frecuencia de modulación, justifica el montaje de un circuito que permita determinar las fotocorrientes y los elementos del circuito equivalente.

El otro aspecto que se debe considerar es el tipo de electrodo que se utiliza. La determinación de fotocorrientes utilizando electrodos de área extensa, implica un nivel de excitación por unidad de área de superficie, menor que para el caso de un electrodo gotero de mercurio dado que el área iluminada de una gota, cuando esta alcanza su valor máximo, (del orden de  $0.02 \text{ cm}^2$ ) es en el mejor de los casos solo la mitad de ese valor. Está bien establecido, que utilizar un menor nivel de excitación es conveniente porque define mejor el estado térmico de la superficie irradiada. Una ventaja adicional del electrodo de área plana y extensa es que puede ser iluminado en forma homogénea por una sola fuente. La mayoría de los trabajos mencionados anteriormente se basan en la iluminación de electrodos goteros de mercurio, porque mediante su utilización se evitan las dificultades que surgen por la adsorción de impurezas.

En nuestro trabajo se utilizó una superficie de mercurio de área extensa y plana (superficie  $4.7 \text{ cm}^2$ ). Las dificultades que se presentan por la adsorción de trazas de impurezas se resolvieron utili-

zando un electrodo de mercurio cuya superficie se podía renovar en pocos segundos. Se llegó a una solución satisfactoria del problema luego de experimentar con varios métodos de renovación. En la figura 1 se muestra una fotografía de la primera celda utilizada. El inconveniente que presenta además de un excesivo consumo de mercurio esta vinculado a la formación de pequeñas burbujas en la superficie del mercurio especialmente al final de una serie de medidas cuando el potencial se acerca al de la descarga del ión hidrógeno (que existe en solución como atrapador de electrones). Dichas burbujas ocasionan fuerte variaciones de las fotocorrientes que solo se consiguen eliminar con la renovación total del mercurio que con esa celda resulta muy poco práctico. El sistema sin embargo permitió comprobar la posibilidad de medir con aceptable reproducibilidad fotocorrientes y mediante él se estudió además las posibles modificaciones debidas al aumento de la temperatura cuando se dejaba incidir la radiación de la lámpara sin eliminar la componente infrarroja. Utilizando la espiral interna de termostatación se comprobó que las fotocorrientes no varían con el tiempo al menos durante el periodo necesario para realizar las mediciones (del orden de 2 minutos).

En la figura 2 se muestra una fotografía de la segunda celda empleada. En la figura 3 se muestra un esquema de la misma. El electrodo de mercurio (a) se forma sobre una copa de muy pequeña profundidad (2 mm) que está comunicada mediante un tubo capilar a un depósito lateral por donde se realiza la carga del mercurio y su renovación. El sistema de renovación es rápido y el consumo de mercurio es mínimo; las sucesivas superficies de mercurio que se forman son reproducibles en cuanto a pureza de la misma y área (ver luego medidas de capacidad como criterio de control).

El resto de la celda está formado por:

- b) contraelectrodo de mercurio
- c) electrodo de referencia
- d) copade cuarzo



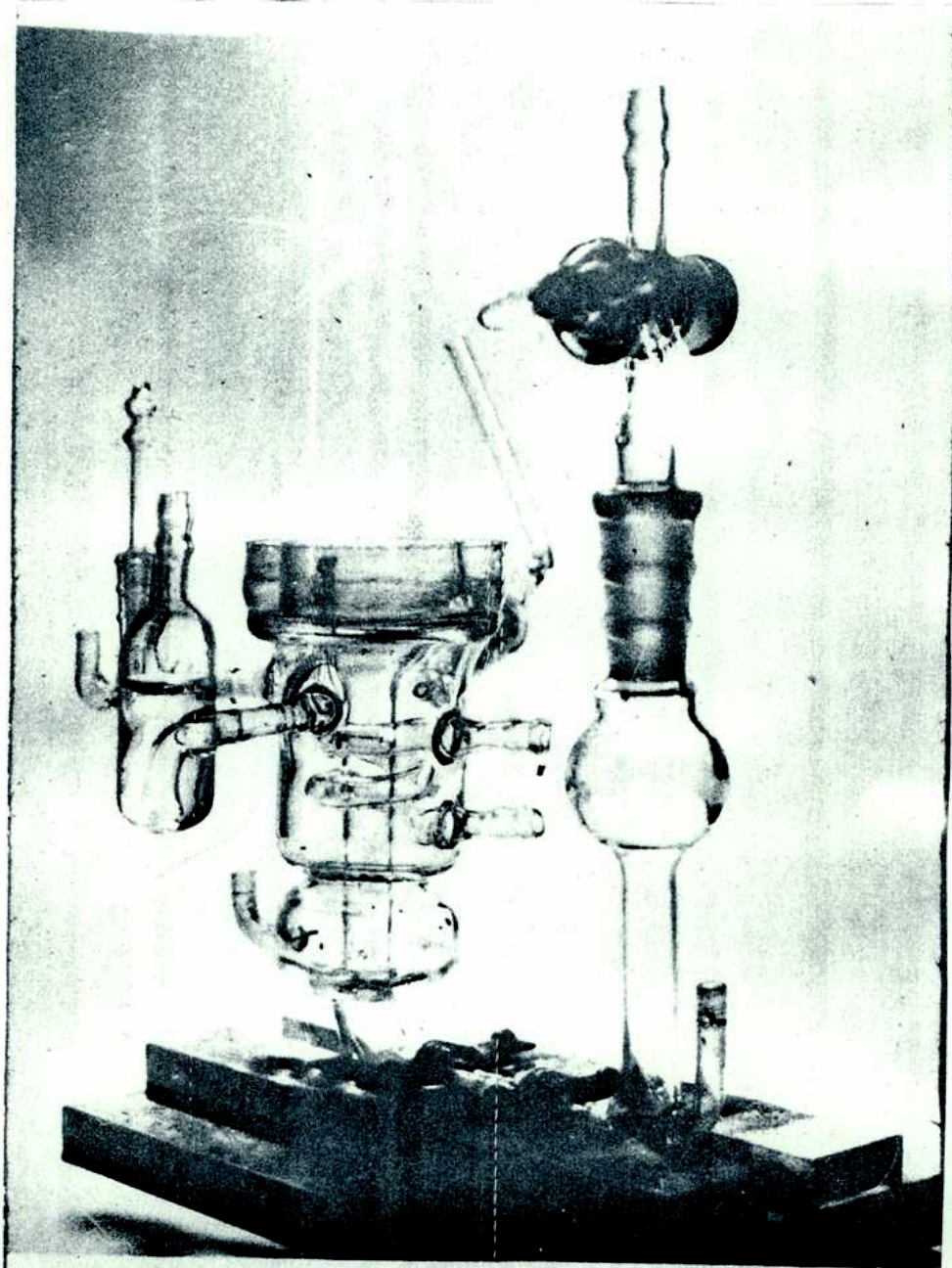


Figura 1  
Celda de reacción

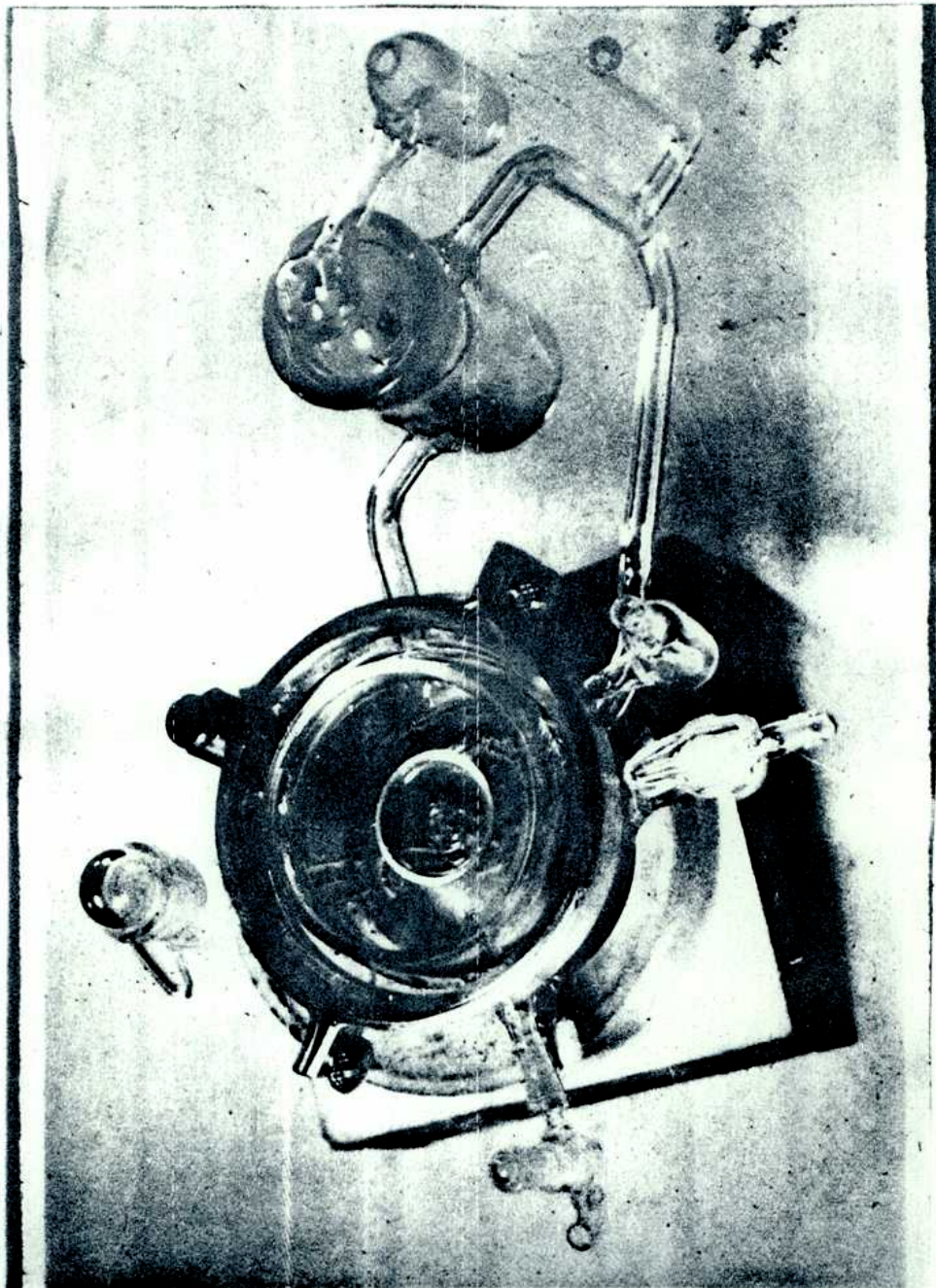


Figura 2  
Celda de reaccion vista de arriba



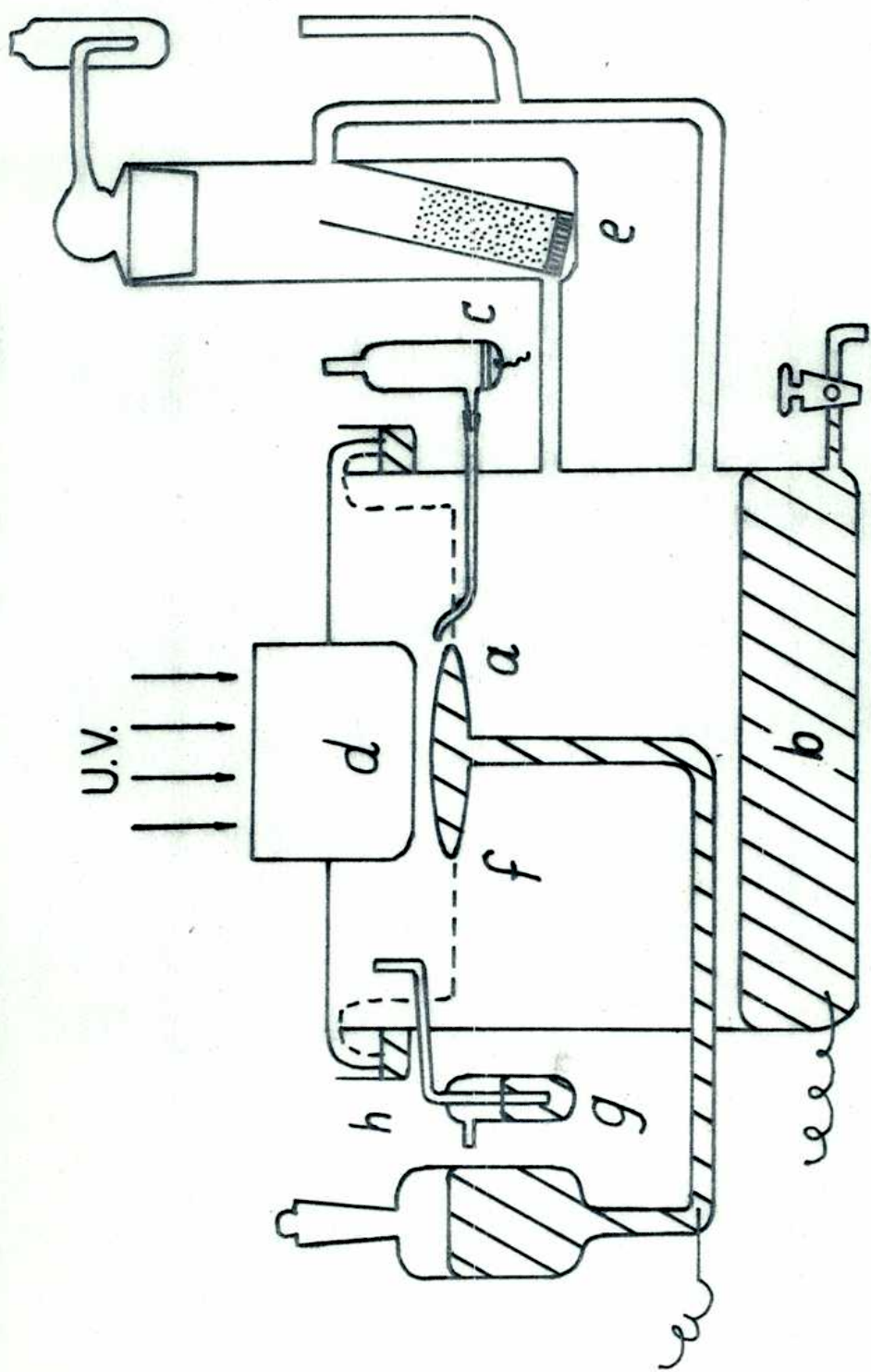


Figura 3 - Celda de reacción

- e) purificador
- f) contraelectrodo de platino
- g) cierre de mercurio

El contraelectrodo de mercurio se forma en la base inferior de la celda. Cuando se polariza se cubre de una capa de calomel. Si la luz ultravioleta incide directamente sobre su superficie aparecen fotocorrientes especialmente en la zona de potencial catódico cercano a la del máximo electrocapilar. El efecto no es totalmente reproducible y resulta conveniente eliminarlo. Para ello se colocó una placa de teflón en el interior de la celda por debajo de la copa que contiene al electrodo de mercurio y cubriendo la superficie del contraelectrodo de tal forma que no le alcanza la luz directa ni la reflejada. Es probable que el efecto se deba a algún tipo de proceso fotolítico por acción de la luz ultravioleta sobre el ión mercurioso. Por esa razón y aún con el contraelectrodo cubierto se evitaba mantener la polarización positiva en el mismo durante un largo tiempo y periódicamente se lo polarizaba negativamente.

El electrodo de referencia respecto del cual se mide el potencial del electrodo de mercurio se instaló de tal forma que la caída de potencial ohmica entre el electrodo de trabajo y el de referencia resultara mínima. Cuando se trabaja con soluciones para las cuales el mercurio se comporta como idealmente polarizado esta condición no es imprescindible pero puede resultar particularmente importante cuando se estudian variaciones posibles del potencial durante los periodos de irradiación. La celda es estanca al aire y es posible mantener una ligera sobrepresión de nitrógeno (empleado en la desoxigenación de la solución). Se utilizaron dos procedimientos para el cierre de la celda:

- i) un aro de teflón que ajusta perfectamente en el borde interior de la celda y que tiene un orificio interior torneado con la misma concavidad que una copa de cuarzo que ajusta en él. El sistema así preparado admite bien una ligera sobrepresión de nitrógeno.
- ii) una copa

de vidrio invertida que realiza un cierre de mercurio sobre el rebor de exterior de la celda. h) y que posee un orificio interior en el que se ajusta un tubo de cuarzo mediante un aro de teflón. Este sistema se puede subir y bajar mediante un vastago unido a un soporte móvil, por medio de un tornillo micrométrico.

Con este sistema se puede variar la distancia desde el extremo de la copa de cuarzo a la superficie del electrodo. Se utilizó para estudiar la influencia de diferentes espesores de solución en el camino óptico de la radiación y mediante ensayos sistemáticos con diferentes espesores se pudo descartar la posible presencia de efectos fotolíticos en el seno de la solución.

El control del nivel de líquido por encima de la copa de mercurio se realiza por medio de un tubo por el que desborda cualquier exceso de líquido y que a la vez sirve como escape de nitrógeno. La presión en el interior de la celda se controla mediante salidas con resistencias hidrostáticas, que nivelan cualquier sobrepresión que tienda a modificar el nivel de la solución (g)

La desoxigenación de la celda se realiza pasando nitrógeno cuatro bandas previamente purificado. La misma corriente de nitrógeno impulsa el líquido de la columna lateral del purificador (se diseñó de tal forma que la presión no resulte suficiente para desplazar el líquido del tubo horizontal) y se logra de esta manera que la solución recircule permanentemente sobre carbón activado que se coloca en el tubo con placa filtrante de la figura 3 e.

El procedimiento es relativamente lento y son necesarias varias horas para eliminar completamente el oxígeno. En muchas ocasiones se recurrió a una entrada adicional de nitrógeno (instalada en una de las tapas) para acelerar el proceso. Antes de mencionar las razones que nos llevaron a instalar el purificador describiremos los métodos que se utilizaron en la preparación de las soluciones.

Se utilizaron en las experiencias soluciones de ácido clorhídrico y cloruro de potasio. En la preparación se partió de agua trides-

tilada (las dos primeras destilaciones se realizan con permanganato de potasio; en la tercera etapa en muchos casos el agua destila directamente en la celda).

El cloruro de potasio Baker & Adamson Reagent A.C.S se recristalizó tres veces de agua tridestilada. El ácido clorhídrico Mallinckrot se diluyó con agua tridestilada y se obtuvo luego por destilación del azeótropo de acuerdo a la técnica usual de tomar una porción de punto de ebullición constante y redestilarla dos veces despreciando la porción de la cabeza. (24)

El mercurio se purificó mediante la siguiente técnica: Se lavó con ácido nítrico diluido (1:9) y continuo pasaje de aire libre de impurezas, durante 24 hs. Se le agregó algunas trazas de  $(\text{NO}_3)_2 \text{Hg}_2$  para favorecer la oxidación de las impurezas. (25) Se lavó y repitió la operación. Se lo pasó luego por una columna que contenía ácido nítrico diluido. Se lavó nuevamente y se secó por pasaje a través de papel de filtro. Se destiló dos veces en corriente de aire y una final al vacío. Se lo recogió en recipientes de Pyrex lavados con ácido nítrico diluido. En muchas ocasiones el mercurio así obtenido se mantuvo con la superficie brillante sin formar en el recipiente el arco característico. En otras ocasiones debido a la presencia de pequeñas opalencias se destiló nuevamente en el mismo momento de la experiencia. Las precauciones en la preparación del mercurio purificado determinan el buen comportamiento del electrodo y en no pocas ocasiones una partida de mercurio debió ser purificada nuevamente.

El nitrógeno comercial cuatro bandas se purificó por pasaje a través de catalizador B.T.S. (de la B.A.S.F.). El catalizador se reduce previamente en corriente de hidrógeno a  $120^\circ\text{C}$  y luego se utiliza para eliminar trazas de oxígeno en el nitrógeno comercial. Después del pasaje por el catalizador se controló la ausencia de oxígeno por espectrometría de masas. El método asegura menos de 10 partes por millón que para las concentraciones de HCl que se utilizan en las experiencias no tienen influencia en los resultados.

El sistema de purificación "in situ" fué incorporado a la celda una vez que las primeras experiencias indicaron que la presencia de impurezas afectaban las propiedades de la interfase y por ende la magnitud de las fotocorrientes. Aparecían problemas en la repro-

ducibilidad de las medidas, el potencial del electrodo no se fijaba en forma inmediata (como debe ocurrir con un electrodo de mercurio en la región de potencial en que se comporta como idealmente polarizado), las medidas de capacidad de la doble capa no se reproducían o sufrían una variación continua con el tiempo además de dar valores inferiores a los esperados de acuerdo al área nominal de la superficie de mercurio. Todas estas dificultades se analizaron en forma sistemática, en particular aquellas que impedían la fijación del potencial del electrodo porque eran las que incidían directamente en la realización de la experiencia.

Se ensayaron varios métodos de purificación de las soluciones pero finalmente se optó por purificar la solución directamente en la celda de trabajo. De esta manera cualquier traza de impureza que pueda provenir de las paredes de la celda también se elimina. Para purificar "in situ" antes de cada experiencia se recircula la solución por carbón activado utilizando el dispositivo de la figura 3 (e).

Con este procedimiento combinado con la frecuente renovación de la superficie del mercurio y las precauciones mencionadas en la preparación de las soluciones resultó posible realizar series completas de mediciones.

## 1.2 Fuente de luz ultravioleta

En general las fuentes de luz ultravioleta más ricas en esta radiación y de las que se puede lograr mayor intensidad, son los arcos que se producen cuando se pasa corriente entre electrodos separados por un medio gaseoso. El espectro del arco depende de la naturaleza de las moléculas del gas a través del cual se produce la descarga, su presión y las condiciones de la descarga eléctrica <sup>(26)</sup>.

Para generar luz ultravioleta hemos utilizado bulbos (meche-ros) de cuarzo. Constan de dos electrodos metálicos dentro de un bulbo al que se le ha introducido una pequeña cantidad de mercurio líquido. Este tipo de lámparas se emplean en la iluminación de ca-

lles pero cubiertas por una envoltura de vidrio que lleva un material fluorescente que en nuestro caso no se utiliza porque elimina la radiación ultravioleta.

A la temperatura normal de funcionamiento el mercurio se vaporiza. La presión de vapor determina el tipo de espectro generado por la descarga. En nuestro trabajo se utilizan lámparas de 400 vatios de mediana presión de vapor.

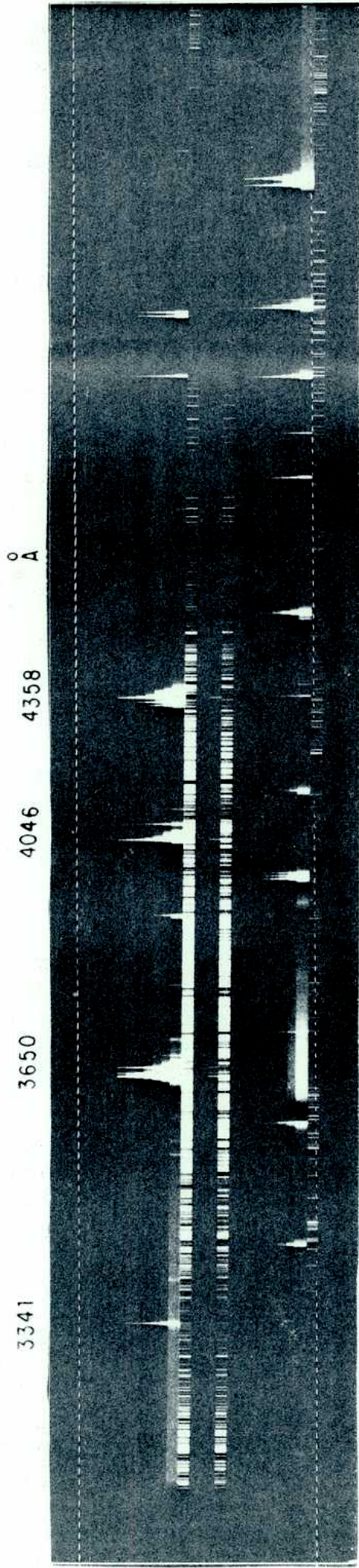
La lámpara se alimenta a través de un estabilizador de tensión de 220 volts y una reactancia en serie. El objeto de la reactancia es eliminar la inestabilidad inherente al arco debido a su característica volt-ampere negativa.

El espectro emitido por la lámpara es característico del mercurio y consta de las líneas características y un fondo continuo. La figura 4 muestra un espectro de la radiación superpuesto con un espectro de referencia tomados mediante un espectrógrafo Hilguer E 492 (por gentileza del Dr. O. Guido de la División Química Analítica de la C.N.E.A.).

La constancia en la intensidad de emisión resulta esencial para la realización de experiencias cuantitativas. Además de la estabilización del potencial se hace necesario realizar un cuidadoso control de la temperatura de funcionamiento de la lámpara y en especial evitar corrientes de aire en sus proximidades. Teniendo en cuenta ese factor la lámpara se montó en una estructura metálica cilíndrica, refrigerada exteriormente. La temperatura se controla por circulación de agua termostaticada. El interior del cilindro metálico se pulió a espejo para aprovechar la radiación de la lámpara. La figura 5 muestra una fotografía de la estructura de la lámpara y el soporte donde fué instalada que permite ubicarla en forma precisa en cualquier posición y distancia respecto a la celda.

En muchas ocasiones al cortar el suministro de corriente un enfriamiento brusco determinó una fractura en la base de la lámpara donde se encuentran los pasantes para los electrodos. Este pro-





**ESPECTRO DE LA LAMPARA**

Fig. 4

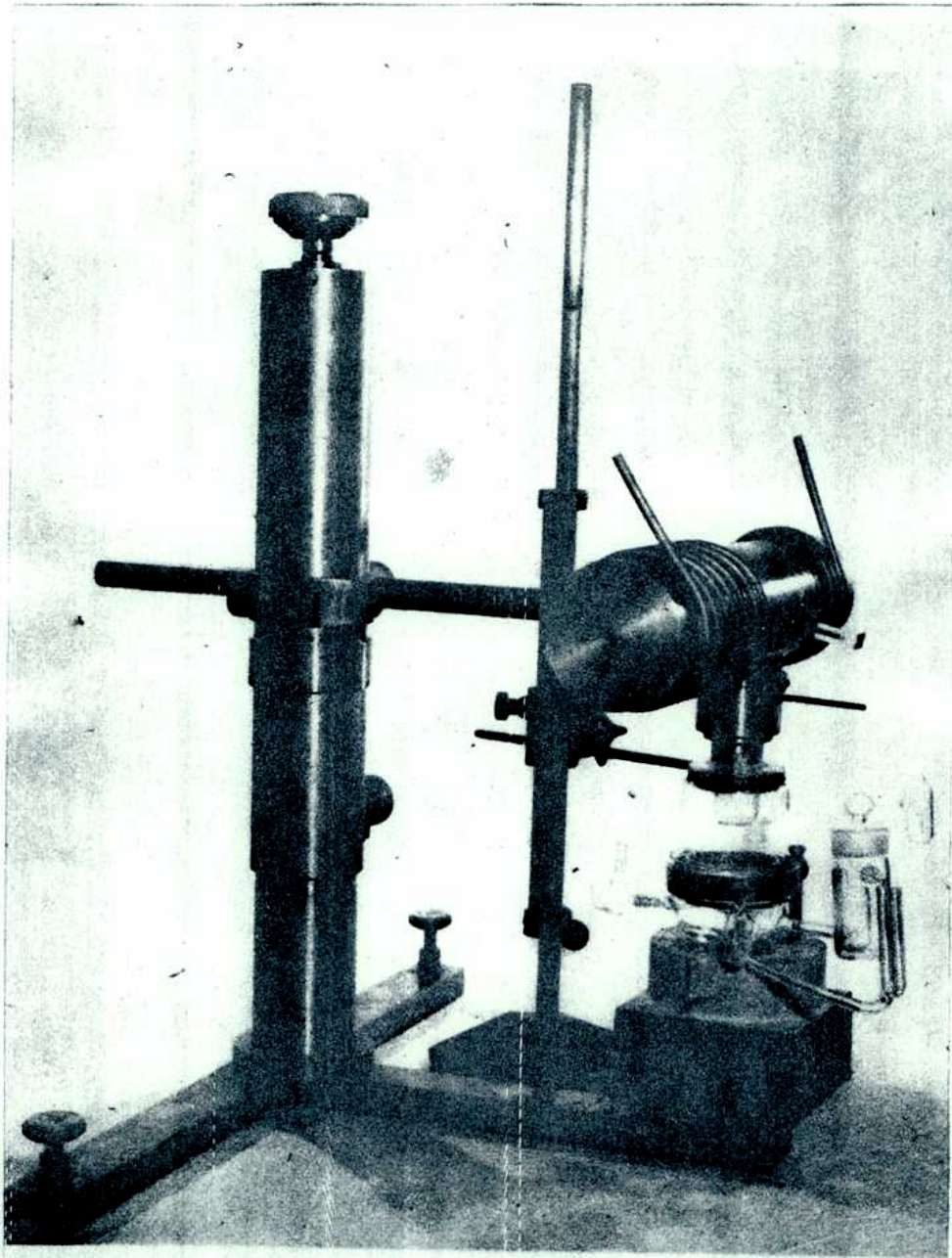


Figura 5  
Estructura de la lámpara, soporte y celda

problema se solucionó permitiendo un descenso lento de la temperatura una vez apagada la lámpara para lo cual se corta la refrigeración de la misma unos instantes antes de interrumpir el suministro de corriente. En las lámparas comerciales este problema no se presenta por cuanto las rodea una camisa exterior con una atmósfera de nitrógeno de 14 mm de depresión que resulta suficiente para evitar enfriamientos bruscos (agradecemos a la firma Phillips la donación de varias lámparas de descarte y los datos técnicos).

En las experiencias cuantitativas se utilizó una única lámpara de intensidad de radiación bien determinada. Esto es importante porque de un mechero a otro la distribución de intensidades varía y el trabajo para determinarla es engorroso.

La radiación de la lámpara, que produce calentamiento de la solución y que no es activa en la producción del efecto fotoeléctrico se eliminó mediante un sistema formado por una copa de cuarzo que contenía soluciones filtro apropiadas y un refrigerante interior que mantenía la temperatura y no interfería en el camino óptico de la radiación.

### 1.3 Dosimetría de la radiación

Para comparar las fotocorrientes experimentales con modelos teóricos y determinar el rendimiento cuántico de la emisión fotoeléctrica se debe conocer la intensidad de la radiación incidente.

Se determinaron los valores medios del rendimiento cuántico para luz policromática, del actinómetro de ferrioxalato de potasio utilizado por PARKER y Col. <sup>(27,28)</sup> en determinaciones con luz monocromática. El trabajo fué realizado en el Laboratorio por la Dra. Raskovan y la Lic. E. Kirsickas utilizando una lámpara L 101 Spectral Irradiance Standard y P 101 Current Supply provista por Electro Optics Associates y calibrada respecto a una lámpara del Radiometry Laboratory del National Bureau of Standards y que se considera actualmente patrón de intensidad de radiación.

Irradiaron celdas de cuarzo que contenían soluciones de ferrioxalato de potasio 0.006 M. El número de moléculas transformadas se



determina espectrofotométricamente siguiendo mediante un espectrofotómetro Beckman modelo D.U. la formación del complejo ferroso orto fenantrolina. A partir de los datos publicados acerca de la absorción de luz por la solución de ferrioxalato y asegurando absorción total de la radiación incidente mediante la utilización de celdas de distinto caminos ópticos se determinó <sup>(29)</sup> que para luz policromática se cumple el rendimiento cuántico obtenido por PARKER.

Con el objeto de conocer la radiación que incide sobre la superficie de mercurio se diseñó un sistema que permitía reemplazar la celda de reacción por la celda actinométrica.

Sin embargo por este procedimiento no se puede realizar una correcta calibración de la radiación que incide sobre la superficie del mercurio por cuanto no se conoce bien:

i) que porcentaje de la radiación es activa para provocar fotoemisión.

ii) en que forma la reflexión de la radiación en la interfase modifica la distribución espectral de la radiación que se absorbe.

Este problema no se ha encarado en el presente trabajo y un aspecto de indudable interés es verificar el cumplimiento de las leyes del efecto fotoeléctrico y de la óptica en la interfase. Se puede sin embargo realizar un cálculo aproximado del rendimiento cuántico utilizando un procedimiento indirecto. Si se supone que en la radiación incidente cada fotón arranca un electrón y se conoce la intensidad total (determinada por ferrioxalato) se puede calcular la fotocorriente que debería obtenerse. Pero para verificar esto es necesario que todos los electrones emitidos sean captados por el atrapador de electrones de la solución (fotocorrientes de saturación). Si así ocurriera, las determinaciones indican que debería esperarse una corriente de 3.5 ma; como las que se obtienen en la práctica son del orden de 120  $\mu$ amp el rendimiento que se obtiene es del 0.4 % que es del mismo orden que el rendimiento fotoeléctrico para varios metales en el vacío.

#### 1.4 Equipo y circuito eléctrico

La figura 6 esquematiza el bloque del equipo utilizado

Se polariza el electrodo de mercurio mediante un potenciómetro Helipot de 25 ohms unido a una batería de 4 volts cuyo extremo negativo se une a tierra. La salida del potenciómetro se une al contraelectrodo.

El potencial del electrodo se determina respecto a un electrodo de referencia (S.C.E). Entre el electrodo de mercurio y tierra se intercala un juego de resistencias de valores ( $R_m$ : 10, 100, 150, 680, 1000, 3000 ohms). Mediante una llave selectora es posible en cada experiencia seleccionar aquella resistencia con la cual se obtiene fotocorriente máxima. La diferencia de potencial en la resistencia se eleva mediante un amplificador sintonizado y la salida de este se mide de pico a pico en un osciloscopio Philips GM 5603 o en un Tetronix 514 de 50 mv/cm o 5mv/cm de sensibilidad respectivamente.

La determinación del potencial del electrodo se realiza mediante un voltímetro a válvula de alta impedancia de entrada y un potenciómetro de precisión. La experiencia nos indicó que la superficie del mercurio se impurifica - y esto ocurre con bastante frecuencia. En esa circunstancia las indicaciones del voltímetro a válvula permitirían detectar de inmediato el estado de la superficie. Si el potencial varía o alcanza el valor que se le fija en forma lenta o si resulta imposible cubrir el rango de potenciales en los que el mercurio se comporta como idealmente polarizado, entonces resulta necesario renovar la superficie del mercurio. Además se tiene otro criterio de pureza a partir de los datos de capacidad de la doble capa que deben ser reproducibles y coincidir con los valores esperados para electrodos idealmente polarizados.

Asegurado el buen comportamiento del electrodo, se fija el potencial que se mide en forma precisa con un potenciómetro.

##### 1.4.1 Amplificador sintonizado

El amplificador sintonizado tiene por objeto amplificar se-

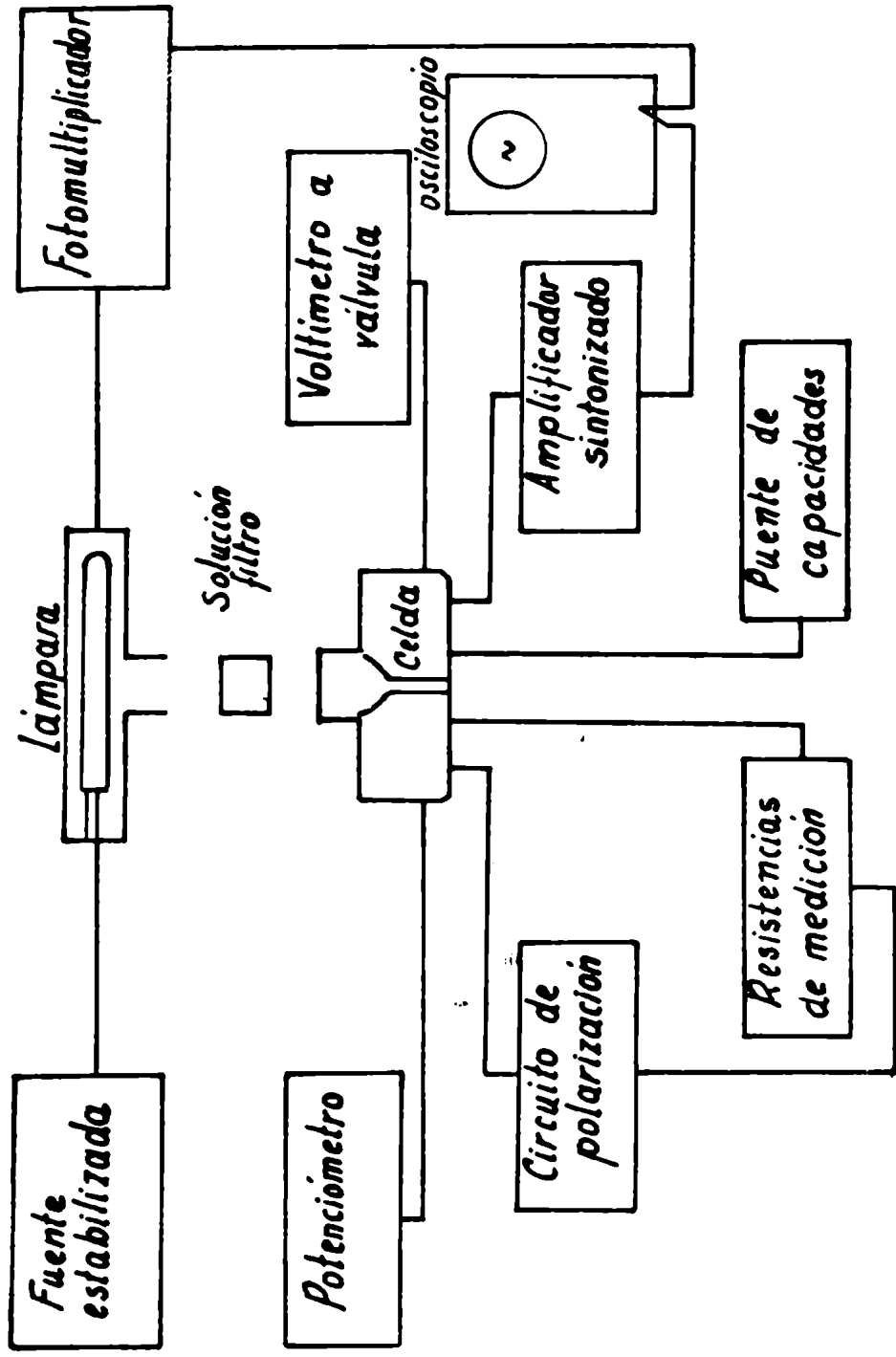


Figura 6 Diagrama en bloque del equipo

ñales que en el caso de nuestras experiencias están moduladas en 100 c/s.

El diseño y construcción original del mismo fué realizada en la C.N.E.A. <sup>(30)</sup> En el laboratorio fué modificado para adaptarlo al tipo de circuito que utilizamos y las modificaciones introducidas permitieron obtener alta amplificación con muy buena estabilidad y muy bajo ruido.

La figura 7 es el esquema de la fuente de alimentación del equipo. Consta de las siguientes partes: rectificadora, estabilizador, rectificadora para los filamentos de la unidad de amplificación.

La figura 8 es el esquema de la unidad de amplificación. La entrada de la señal se realiza en la reja de la válvula  $V_1$  a través de una llave inversora mediante la cual se pone conexión directa a reja o a través de un atenuador. La válvula  $V_2$  trabaja también como amplificador de tensión. Sigue luego un circuito de realimentación que funciona de la siguiente forma:

Se acopla por cátodo la señal desde la válvula  $V_2$  a la válvula  $V_3$ . En reja de  $V_3$  se aplica la señal de realimentación. En esta etapa no se amplifica ninguna señal que difiera de 100 c/s. Esta selectividad en el circuito de realimentación es posible debida a la presencia de un filtro doble T. El triodo  $V_4$  trabaja como seguidor catódico de forma tal de aislar la etapa de realimentación selectiva de la influencia de las cargas de salida y de entrada. Como el filtro doble T está colocado entre placa y grilla la tensión de realimentación está desfasada en  $180^\circ$  respecto de la señal de entrada tal como lo requiere la realimentación negativa. De acuerdo a esto la tensión de realimentación es mínima para la frecuencia selectiva del filtro y en consecuencia la amplificación es máxima para esta frecuencia.

La figura 9 muestra un esquema del amplificador y del filtro utilizado y en la figura 10 se muestra la curva de respuesta del filtro. Se observa que la transferencia resulta nula para 100 c/s (las frecuencias bajas siguen el camino de las resistencias y las frecuen

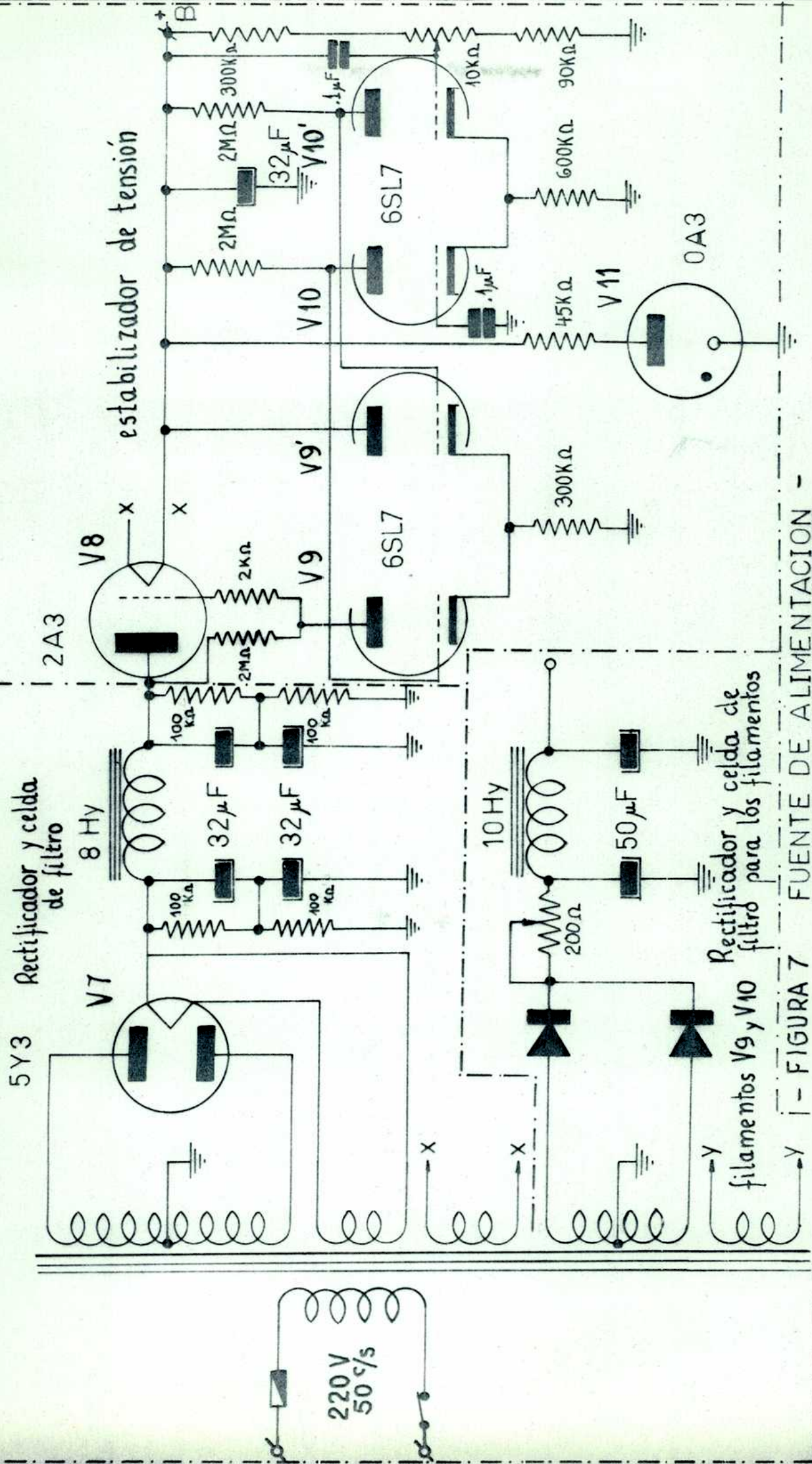
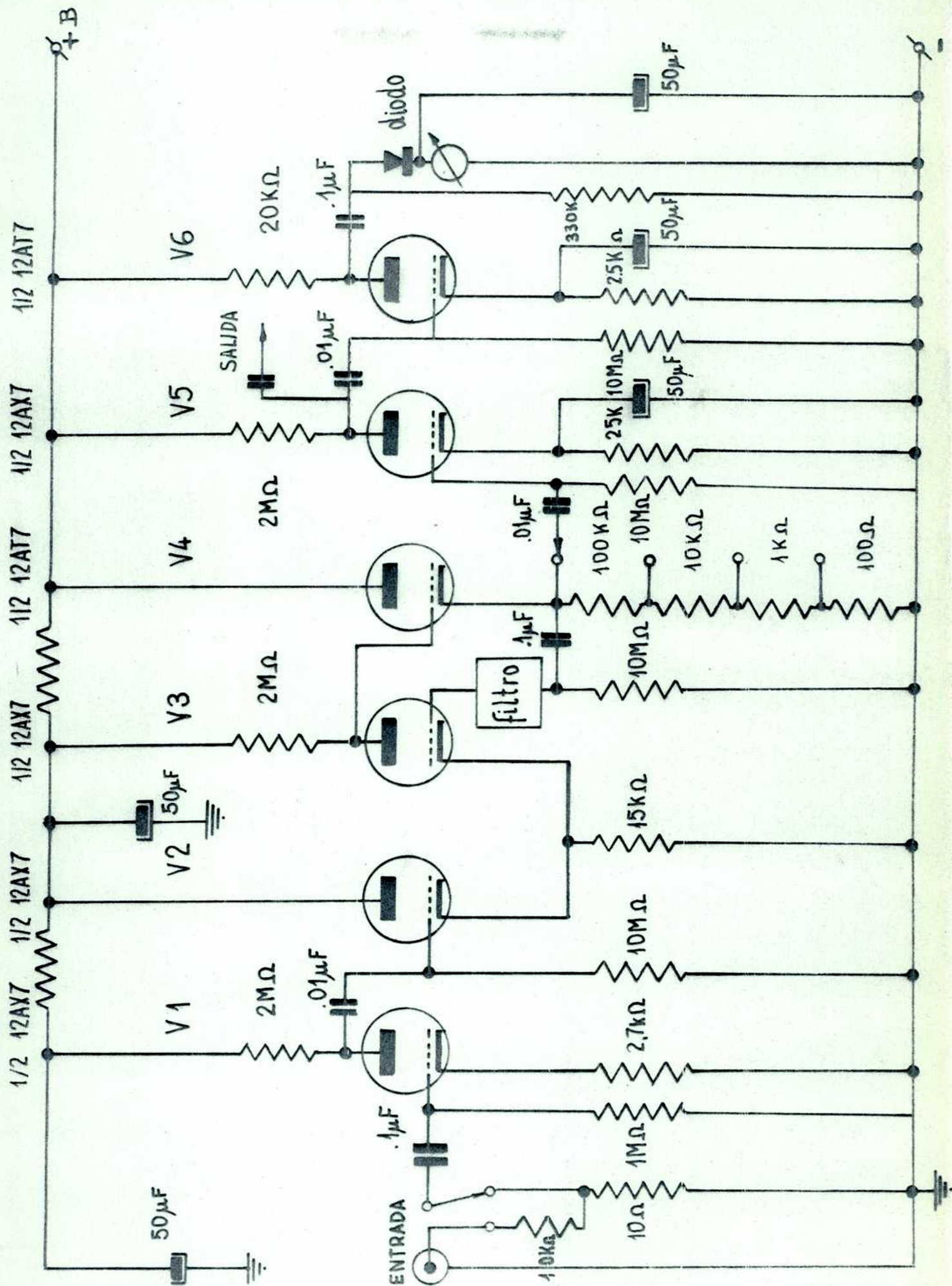


FIGURA 7 FUENTE DE ALIMENTACION -





- FIGURA 8 - AMPLIFICADOR SELECTIVO -

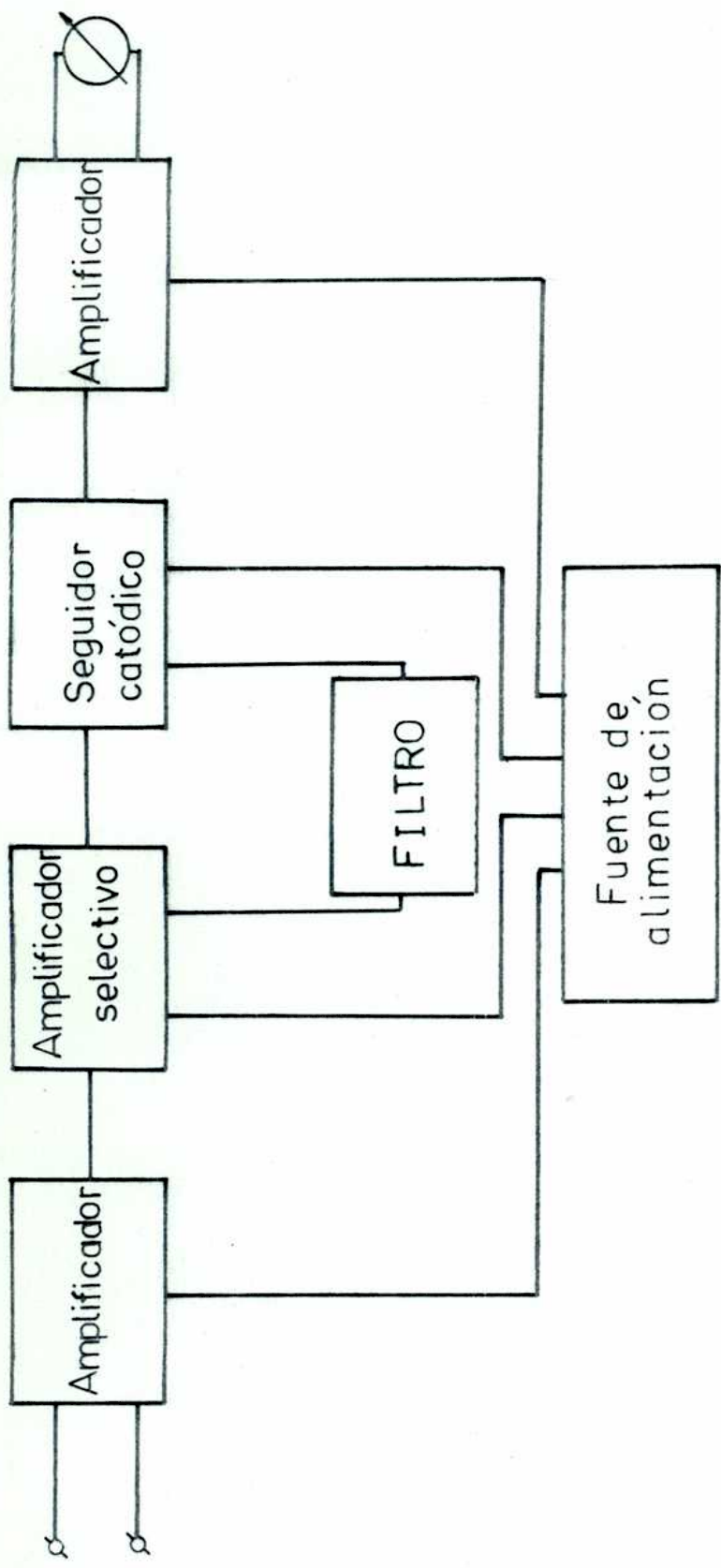


Diagrama en block del amplificador

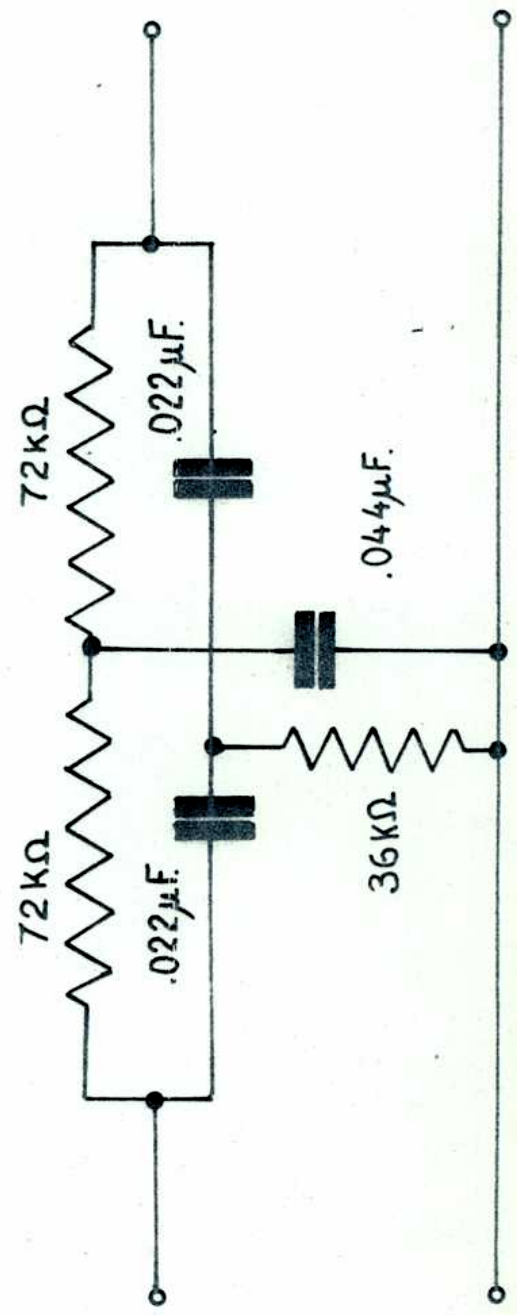
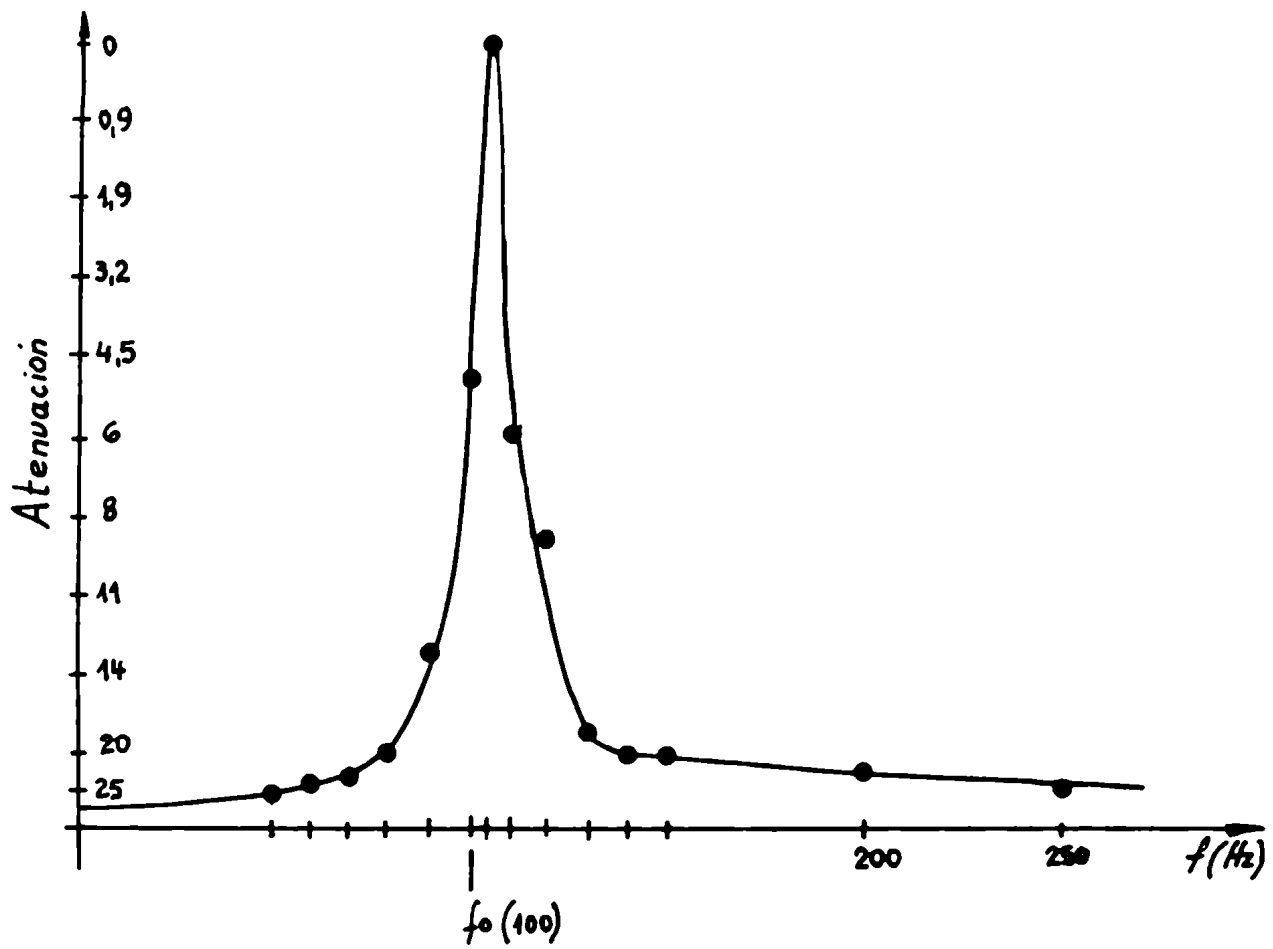
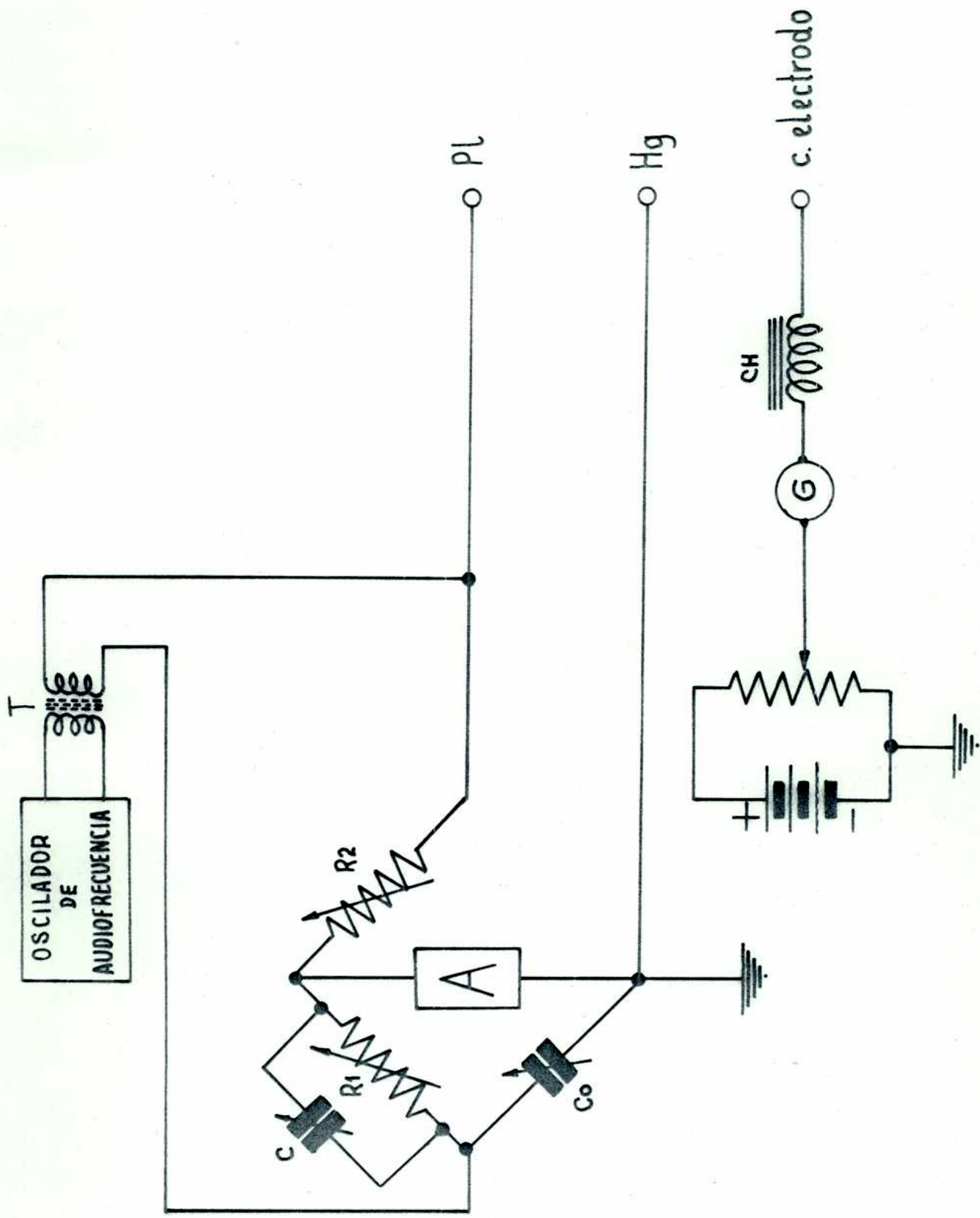


Figura 9 Filtro utilizado



-Figura 10 - Curva de respuesta del filtro -





- Figura 11 Circuito puente de capacidades -

cias altas el de los capacitores.

La utilización de este tipo de circuitos para lograr alta amplificación en un rango muy estrecho de frecuencias requiere ciertas precauciones. Debido al alto  $Q$  del filtro pequeñas variaciones en la frecuencia de modulación dan lugar a grandes variaciones en la tensión de salida. En el caso de las fotocorrientes en que la señal se encuentra modulada en el doble de la frecuencia de línea (debido a que la fuente de iluminación varía su intensidad de acuerdo con esa frecuencia) pequeñas variaciones de esta, en la línea, introducen fuertes variaciones en la tensión de salida. Como variaciones de 0.5 c/s son comunes—especialmente en las horas de pico — se estudiaron modificaciones al circuito con el objeto de ensanchar la banda del filtro. Modificando los valores de las resistencias y capacidades del mismo se logró un filtro de un  $Q$  algo menor y que permitía obtener tensión de salida independiente de las variaciones de la frecuencia de línea (los valores de  $C$  y  $R$  se indican en la figura 9).

#### 1.4.2. Puente de capacidades

La capacidad diferencial de la doble capa se mide con un puente del tipo denominado puente de SCHERING.<sup>(31)</sup> En la figura 11 se indica el circuito utilizado. El oscilador (Philips G.M. 2307) es de voltaje de salida regulable,  $T$  es un transformador de relación de transformación 1:1 y con el secundario levantado de tierra. Fué construido en el laboratorio y permite separar la fuente de potencial alterno.

Las cajas de resistencias son de Constantan y valores máximos de 10 Kohm con paso mínimo de 0.01 ohm. Las cajas de capacidades son la 1424 A y 1419 B de 10  $\mu$ F de capacidad total y 1 pF por paso y 1.111 F de capacidad total y 100 pF por paso (General Radio). A es un amplificador de alta ganancia de dos etapas conectado a un osciloscopio que se utiliza como instrumento de cero.

La frecuencia de línea se suprime utilizando filtros doble T en los terminales de entrada. Resultó también necesario filtrar la fre-

cuencia de línea entre la primera y segunda etapa del amplificador para evitar la modulación en 50 ciclos de la señal.

El circuito incluye además las conexiones necesarias para la polarización de la celda de acuerdo con las indicaciones de los trabajos de GRAHAME.<sup>(32,33)</sup> En la rama de polarización se interpone una inductancia de alto valor (se toma del secundario de un transformador de alta tensión) para evitar que la corriente alterna tome el camino de la batería.

Como contraelectrodo se utiliza una lámina de platino platinizada (el platinizado se realiza siguiendo la técnica de IVES y JUNG<sup>(34)</sup>) que consiste en realizar una electrolisis entre la lámina de platino y otro electrodo de platino en una solución de ácido cloroplatínico (2.6g en 100 g de agua).

La capacidad que se mide corresponde a la capacidad en serie del electrodo en estudio y el electrodo de platino platinizado. Como la de este último debido a su área extensa es muy superior a la del electrodo de mercurio la capacidad total corresponde prácticamente a la del electrodo de mercurio. Esta condición se verificó incrementando el área del electrodo de platino sin encontrar variaciones en la medida.

El límite de sensibilidad del puente cuando se miden capacidades superiores a los  $100 \mu\text{F}$  (tengase en cuenta que la superficie de mercurio tiene una capacidad del orden de los  $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) está determinado por el valor de la capacidad de las cajas. Utilizando una señal de entrada de 10 - 15 mv la sensibilidad del puente está en un orden de precisión que coincide con la precisión de las determinaciones de fotocorrientes.

No se estudiaron sistemáticamente las posibles variaciones de la capacidad con la frecuencia. Sin embargo en algunas experiencias se emplearon dos frecuencias 100 c/s y 1000 c/s sin hallar diferencias apreciables, como debería esperarse para electrodos idealmente polarizados, en ausencia de adsorción.

Los datos de capacidades obtenidos corresponden a los descritos en la literatura para concentraciones de la solución de cloruro de potasio y ácido clorhídrico de fuerza iónica 1, 0.5, 0.1, 0.01, 0.001 M. (35)

### 1.5 Circuito equivalente

Sin un conocimiento exacto del mecanismo de las fotocorrientes no es posible proponer con absoluta certeza un circuito equivalente para el sistema electrodo de mercurio, interfase, contraelectrodo en el periodo durante el cual se ilumina.

El circuito equivalente durante el periodo de iluminación se podría representar como lo indica la figura 12 (página 26)

El significado de los distintos símbolos es el siguiente:

- $R_m$  resistencia sobre la cual se toma la señal
- $R_p$  resistencia proporcional del potenciómetro
- $R_s$  resistencia de la solución
- $I_c$  corriente de descarga asociada al capacitor de la doble capa

La impedancia  $Z_F$  sobre la cual aparece la fotocorriente se puede denominar fotoimpedancia pues solo tiene valores bajos durante los periodos de iluminación, y es infinita en la oscuridad.

La naturaleza y magnitud de la fotoimpedancia depende del sistema en estudio y el conocimiento de su estructura está ligado al mecanismo de producción de las fotocorrientes, que aún es incompleto. Depende también de la modulación de la radiación incidente y se puede imaginar que en un electrodo iluminado con luz de intensidad constante y sometido a la acción de un potencial que varía en forma sinusoidal  $V = V^0 \exp(i\omega t)$ , aparece una componente variable de la fotocorriente  $I_F$  de amplitud  $I_F^0$ . En este sentido la modulación del potencial resulta equivalente a la modulación de la intensidad de iluminación, si la amplitud de la componente modulada es pequeña se cumple la siguiente relación (36)

$$V^0 = Z_F \cdot I_F^0 \quad (1-1)$$

Independientemente de la naturaleza de la fotoimpedancia es posible plantear un circuito equivalente partiendo del siguiente esquema: Al iluminar el electrodo se arrancan electrones; si la iluminación se realiza con luz modulada, la fotocorriente emitida estará modulada siguiendo las variaciones de intensidad de la luz. Si los procesos de difusión y reacción son rápidos comparados con el período de iluminación, se puede considerar a las variaciones de la intensidad de iluminación como determinantes de la forma de fotocorrientes; Se produce entonces una caída de potencial en todas las resistencias del circuito, y como el potencial externo es fijo, se produce una corriente de descarga del capacitor asociado a la doble capa, para alcanzar el valor del equilibrio. De acuerdo con esto y llamando  $E_C$  la caída de potencial en el capacitor e  $I_m$  la intensidad medida ( $I_m = I_F + I_C$ ) se puede plantear

$$\frac{d E_C}{d t} = - \frac{d}{d t} (R_m \cdot I_m + (R_s + R_p) I_m) \quad (1-2)$$

y llamando  $\sum R$  a la suma de todas las resistencias del circuito resulta.

$$\frac{d E_C}{d t} = - \frac{\sum R}{R_m} \left( \frac{d E_m}{d t} \right) \quad (1-3)$$

y teniendo en cuenta que  $I_m = \frac{E_m}{R_m}$  resulta

$$I_F = \frac{E_m}{R_m} + \frac{C}{R_m} \cdot \sum R \cdot \left( \frac{d E_m}{d t} \right) \quad (1-4)$$

$I_F$  depende de la modulación de la intensidad de la radiación incidente. En rigor la luz no varía sinusoidalmente sino como una onda rectificadas en onda completa con frecuencia de 100 c/s y una componente continua proveniente de la parte no modulada de la radiación inci-



dente (30 % en nuestro caso). Sin embargo cuando la componente continua se elimina (debido a la entrada capacitiva del amplificador) puede considerarse sin mucho error que la variación de  $I_F$  es sinusoidal y además sin inversión del sentido de la corriente. Se obtiene entonces la siguiente expresión

$$I_F^\circ (\text{sen } \omega t + 1) = \frac{E_m}{R_m} + \frac{C}{R_m} \cdot \Sigma R \cdot \left( \frac{d E_m}{dt} \right) \quad (1-5)$$

resolviendo por Transformadas de Laplace <sup>(37)</sup>

$$\mathcal{L}(E_m) + C \cdot \Sigma R \cdot p \mathcal{L}(E_m) = R_m I_F^\circ \left( \frac{1}{p} + \frac{\omega}{p^2 + \omega^2} \right) \quad (1-6)$$

descomponiendo en fracciones simples la expresión que resulta de reordenar

$$\mathcal{L}(E_m) = \frac{R_m \cdot I_F^\circ \cdot \left( \frac{1}{p} + \frac{\omega}{p^2 + \omega^2} \right)}{1 + C \Sigma R p}$$

$$\frac{1}{p(1 + C \Sigma R p)} = \frac{1}{p} - \frac{C \Sigma R}{1 + C \Sigma R p} \quad (1-6')$$

$$\frac{\omega}{(1 + C \Sigma R p)(p^2 + \omega^2)} = \frac{\omega}{1 + (C \Sigma R \omega)^2} \left\{ \frac{(C \Sigma R)^2}{1 + C \Sigma R p} + \frac{1}{p^2 + \omega^2} - \frac{C \Sigma R p}{p^2 + \omega^2} \right\}$$

queda entonces

$$\mathcal{L}(E_m) = R_m I_F^\circ \left\{ \frac{1}{p} - \frac{C \Sigma R}{1 + C \Sigma R p} + \frac{\omega}{1 + (C \Sigma R \omega)^2} \left[ \frac{(C \Sigma R)^2}{1 + C \Sigma R p} + \frac{1}{p^2 + \omega^2} - \frac{C \Sigma R p}{p^2 + \omega^2} \right] \right\} \quad (1-7)$$

utilizando las tablas de antitransformadas <sup>(37)</sup>

$$E_m = R \cdot I_F^0 \left\{ 1 - e^{-\frac{t}{C\Sigma R}} + \frac{\omega C\Sigma R e^{-\frac{t}{C\Sigma R}}}{1 + (C\Sigma R\omega)^2} + \frac{1}{1 + (C\Sigma R\omega)^2} \operatorname{sen} \omega t - \frac{\omega C\Sigma R}{1 + (\omega C\Sigma R)^2} \operatorname{cos} \omega t \right\} \quad (1-8)$$

Para tiempos suficientemente largos desde que se inicia la iluminación se obtiene

$$E_m = R I_F^0 + \frac{R I_F^0}{1 + (\omega C\Sigma R)^2} \left\{ \operatorname{sen} \omega t - \omega C\Sigma R \operatorname{cos} \omega t \right\} \quad (1-9)$$

Derivando e igualando a cero se encuentra el tiempo para el cual la señal pasa por un máximo

$$\tau = \frac{1}{\omega} \operatorname{arctg} \left( -\frac{1}{\omega C\Sigma R} \right) \quad (1-10)$$

Lo que se mide es la señal pico a pico y corresponde a la diferencia entre la señal al tiempo  $\tau$  y la señal al tiempo  $\tau + \frac{\pi}{\omega}$ ; reemplazando en (1-9), desarrollando la expresión y haciendo la diferencia resulta

$$\Delta E_m = E_m(\tau) - E_m\left(\tau + \frac{\pi}{\omega}\right) = \frac{2Rm I_F^0}{1 + (\omega C\Sigma R)^2} \left\{ \operatorname{sen} \omega \tau - \omega C\Sigma R \operatorname{cos} \omega \tau \right\} \quad (1-11)$$

# CIRCUITO EQUIVALENTE

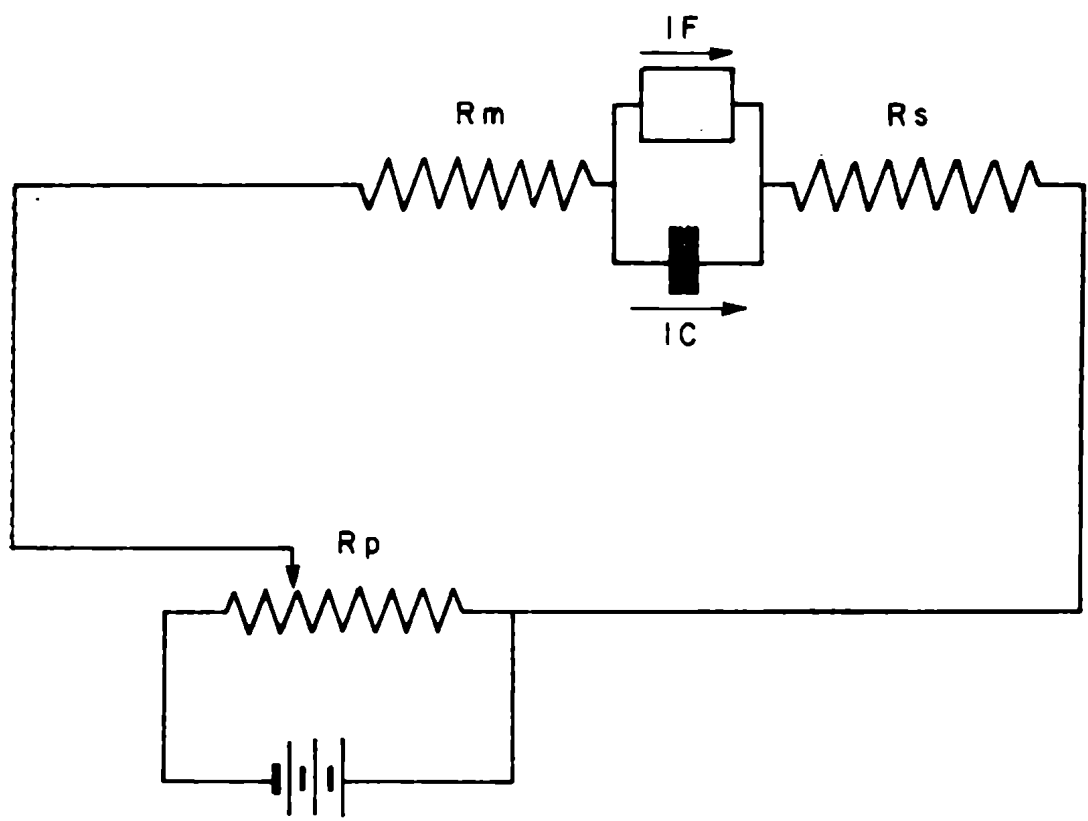


Fig 12

## 1.6 Procedimiento de medición y resultados experimentales

Se polariza el electrodo a un potencial determinado entre -0.5 y -1.3 volts medidos respecto un electrodo de calomel saturado. Se ilumina interponiendo si es el objeto soluciones filtros apropiadas. Se mide en el osciloscopio la señal sinusoidal pico a pico y se fotografía para comprobar luego, con mayor precisión, la lectura. Las lecturas en el osciloscopio ( $\Delta E_m$ ) se incorporan, junto con el resto de los datos necesarios para la resolución de la expresión (1-11) en tarjetas perforadas y la resolución de la ecuación se realiza utilizando la computadora General Electric 625 con un programa de cálculo en Fortran IV. Una versión del mismo se puede ver en el Apéndice I.

Las medidas se realizaron en el rango de potenciales mencionados, debido a las dificultades que aparecen en la reproducibilidad de las mismas cuando se trabaja en las cercanías del máximo electrodo capilar, o en la zona de descarga catódica del ión hidrógeno. En este último caso pequeñas burbujas de hidrógeno producen grandes variaciones en las fotocorrientes.

La intensidad de radiación de la lámpara se controla mediante un haz monitor que incide sobre un fotomultiplicador. En general cuando aparecían variaciones en la intensidad de la iluminación se esperaba, a que se alcanzara nuevamente, el valor normal. En ningún caso los datos han sido corregidos por variación de la intensidad luminosa. Cada día las experiencias se iniciaban cuando el fotomultiplicador indicaba una determinada radiación incidente que se mantuvo constante durante todo el período que duraron las experiencias. Esto supone, además del correcto funcionamiento de la lámpara, una disposición geométrica fija del sistema lámpara-celda; haz monitor-fotomultiplicador que asegure reproducibilidad en las condiciones experimentales.

Para cada fuerza iónica se mide utilizando varias concentraciones de ión hidrógeno. Las figuras 13 a, b, c, d muestran la varia-

ción de la raíz cuadrada de la fotocorriente con el potencial del electrodo para distintas fuerzas iónicas y en cada caso para varias concentraciones de ión hidrógeno. Se observa que existe una tendencia al comportamiento lineal, pero la precisión actual de las medidas no permite asegurar que esta relación funcional sea la correcta, es decir que corresponda al comportamiento real. Por ahora la consideramos una expresión empírica aproximada. Veremos después que otras relaciones que se han propuesto para describir la relación entre las fotocorrientes y el potencial del electrodo no parecen corresponderse con los datos experimentales mejor que la expresión que utilizamos y que fuera propuesta por DELAHAY<sup>(12)</sup> inicialmente.

La figura 14 muestra la dependencia de la fotocorriente con la concentración de ión hidrógeno para varios valores del potencial del electrodo. Se observa que existe una tendencia al comportamiento lineal con pendiente 0.5 para bajas concentraciones de ión hidrógeno; sin embargo no parece ser ese el comportamiento cuando aumenta la dilución de la solución (figura 14 c).

La figura 15 muestra la dependencia de la fotocorriente con la fuerza iónica para diferentes concentraciones de ión hidrógeno y un valor determinado de la carga sobre el electrodo. Se han tomado valores determinados de la carga sobre el electrodo y no valores del potencial de polarización porque de acuerdo con la teoría de la doble capa eléctrica para diferentes concentraciones de la solución e iguales cargas sobre el electrodo corresponden diferentes valores del potencial.

La figura 15 corresponde a un valor de la carga sobre el electrodo de  $10^{-4}$  cul/cm<sup>2</sup>

Se puede observar que la fotocorriente aumenta con la dilución es decir cuando disminuye la concentración de la solución. El incremento es regular hasta concentraciones de  $10^{-2}$  M. Luego la tendencia se hace menor o incluso llega a observarse una inversión.

DELAHAY y col<sup>(12)</sup> y PLESKOV y ROTENBERG<sup>(38,39)</sup> observan un comportamiento

... de las características experimentales diferentes. Esto pa-  
ra... comportamiento no depende del tipo de ilumina-  
ción utilizada.

Antes de proseguir con la discusión e interpretación de los re-  
sultados, realizaremos una revisión de los fenómenos de la doble ca-  
rregada. En el capítulo siguiente analizaremos los resultados experimenta-

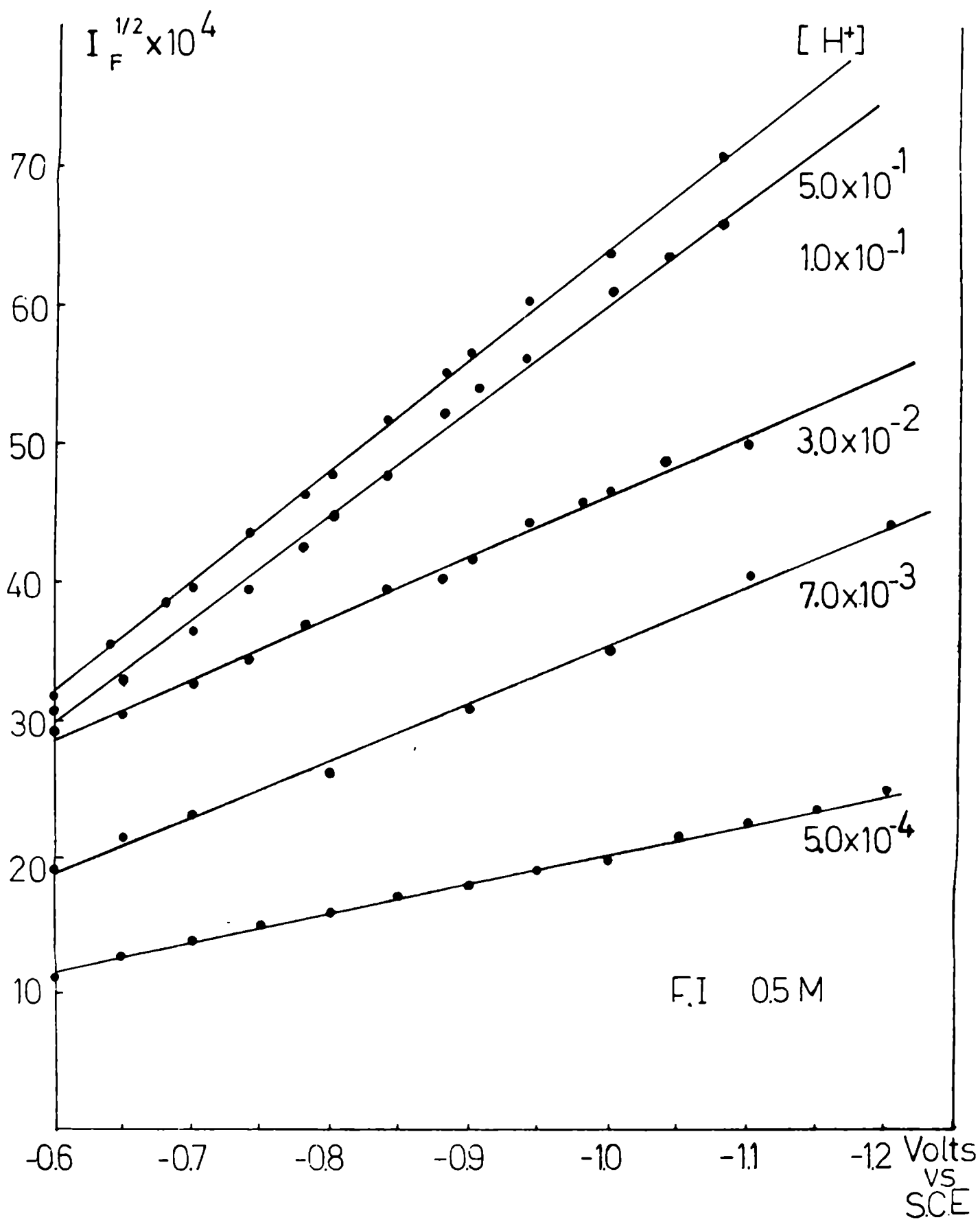


Fig 13a



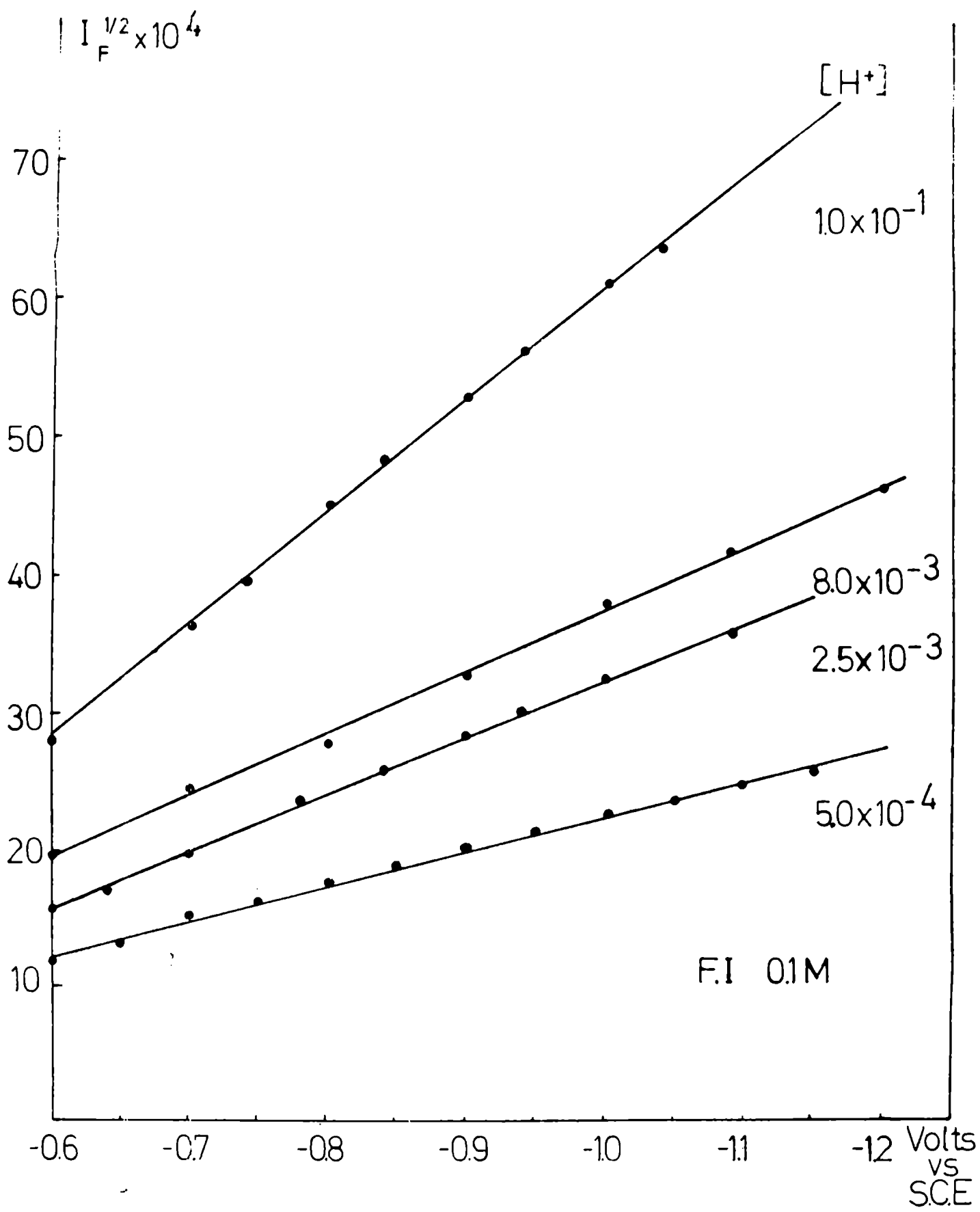


Fig. 13b

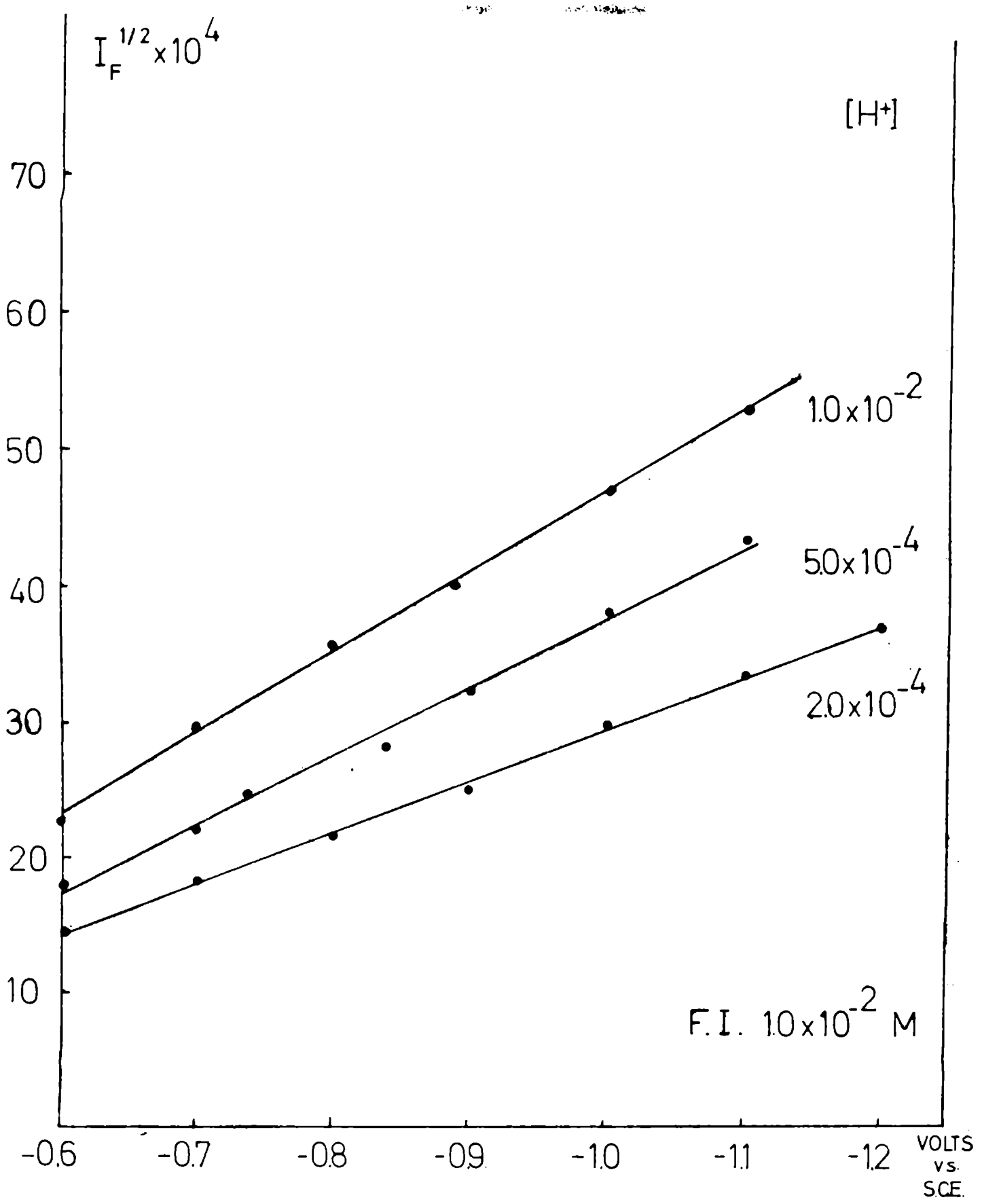


Fig. 13 c

1900

748

719

50

60

510

100

100

100

100

100

100

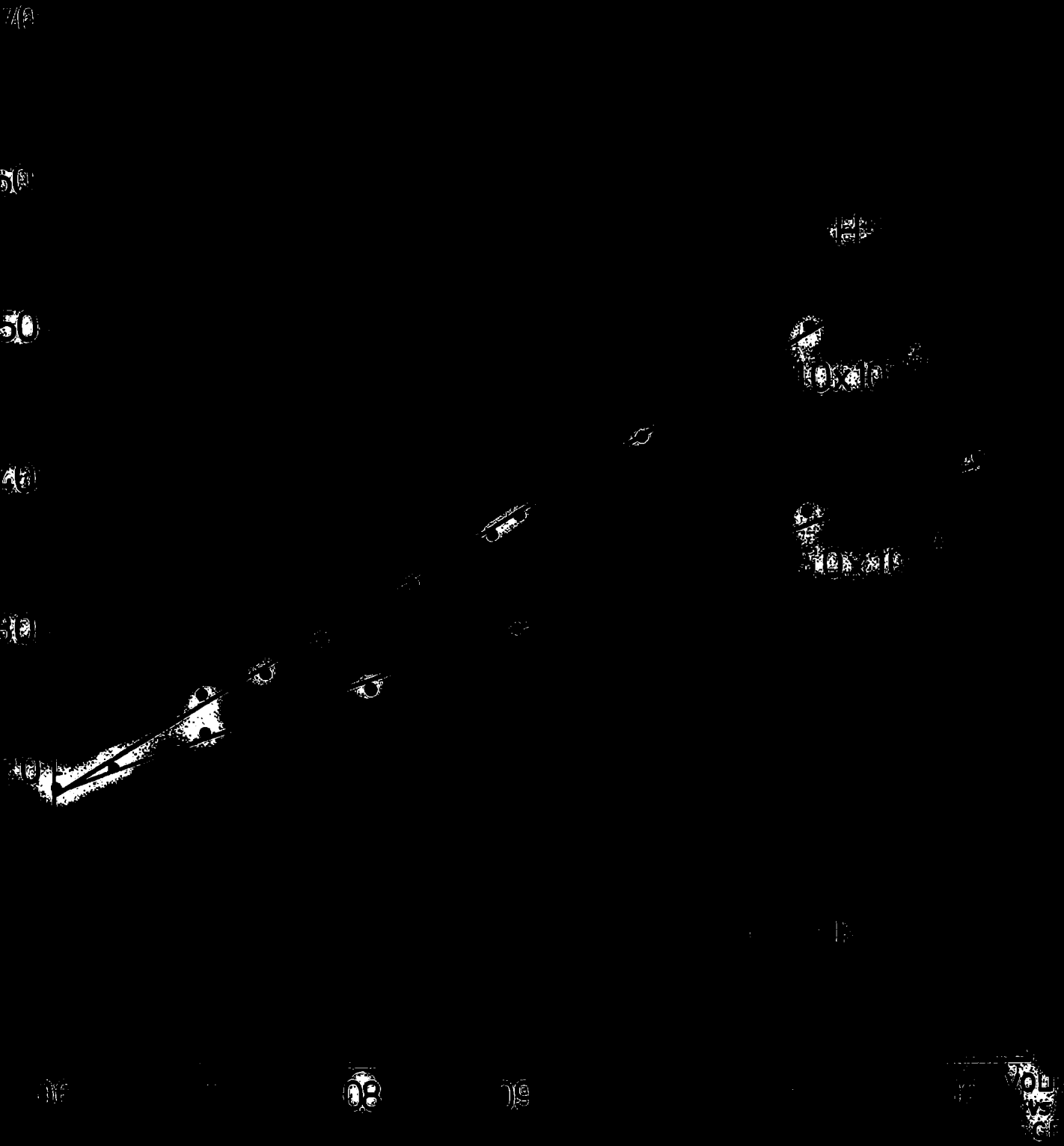
100

100

100

100

100



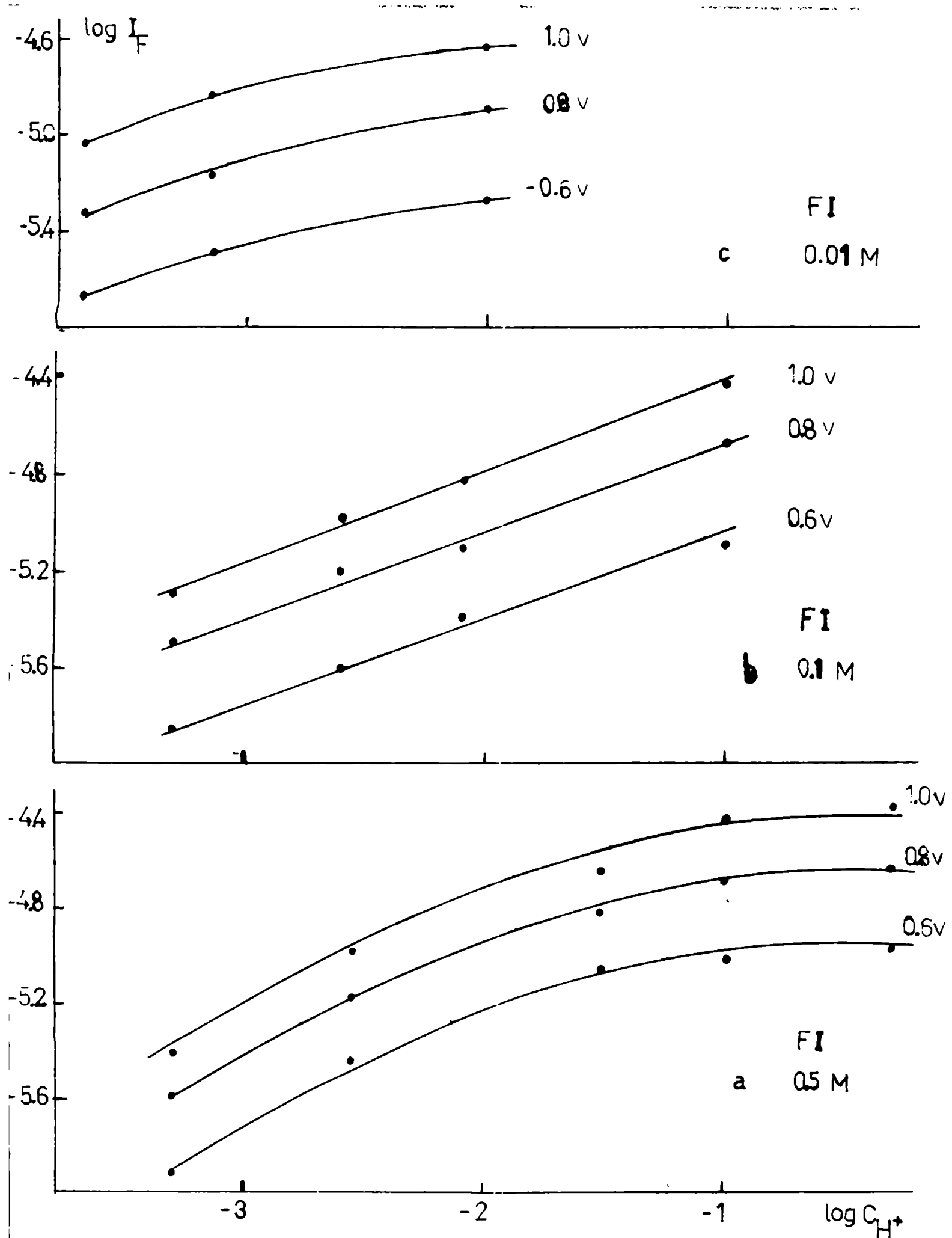


Figura 14 Fotocorrientes vs. Concentración de  $H^+$

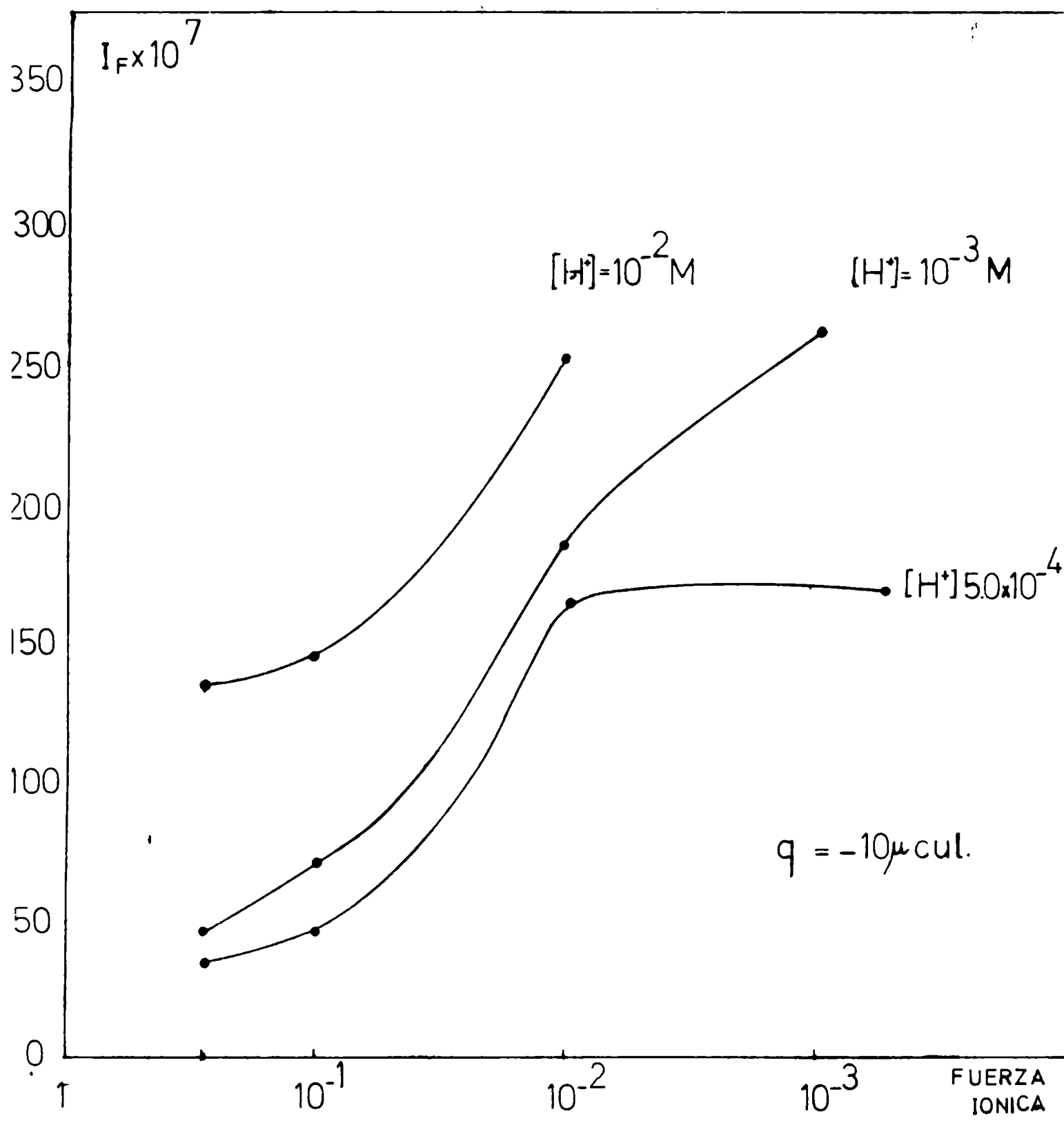


Fig 15

## CAPITULO 2

La doble capa eléctrica

El análisis de la estructura de la doble capa eléctrica ha sido realizado en numerosos trabajos. Una exposición sistemática y que cubre con amplitud los diferentes aspectos del problema se puede encontrar en los trabajos de PARSONS<sup>(40,41)</sup> DELAHAY<sup>(42)</sup> y MOHILNER.<sup>(43)</sup> En este capítulo presentamos aquellos aspectos de la teoría de la doble capa eléctrica que utilizamos en el capítulo 3 para estructurar un modelo que interprete los datos experimentales obtenidos en la determinación de las fo to corrientes. Por esta razón de la bibliografía mencionada se toman so lo algunos elementos básicos.

2.1 Estructura de la doble capa

La denominación doble capa eléctrica indica un ordenamiento de partículas cargadas y/o dipolos orientados que existen en toda interfase, en particular en aquellas formadas por un electrodo metálico en contacto con una solución de electrolito .

Sobre la base de los conocimientos actuales no se debe interpretar literalmente la denominación doble capa eléctrica, sino como una descripción de la estructura compleja de la región interfacial (que en realidad está formada no por una sino por tres o más capas o subcapas).

A partir de un modelo propuesto por GRAHAME<sup>(44,45)</sup> actualmente se acepta una descripción cualitativa que considera a la doble capa eléctrica formada por (ver figura 16)

- a) una fase metálica
- b) una capa interna de unos pocos diámetros moleculares de espesor ubicada en la región de solución y próxima a la superficie
- c) una capa externa o difusa que se extiende hasta el seno de la solución.

En la fase metálica existe en general una carga neta, producto de un exceso o déficit de electrones. Este exceso o déficit puede ser impuesto al metal por una fuente de corriente externa o por un proceso farádico.

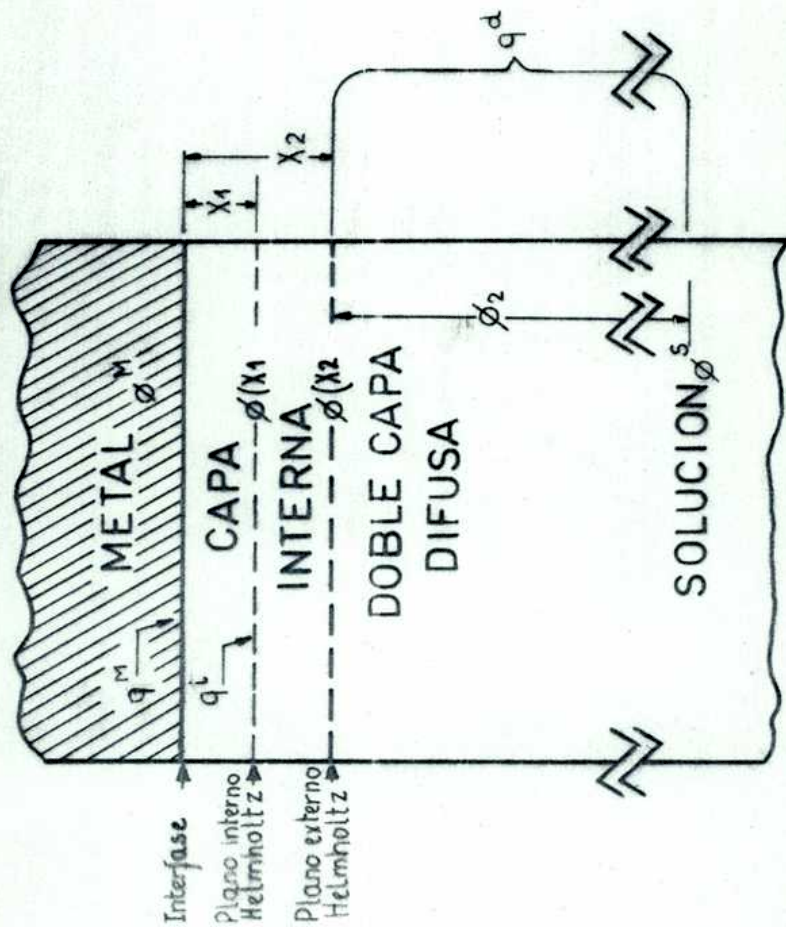
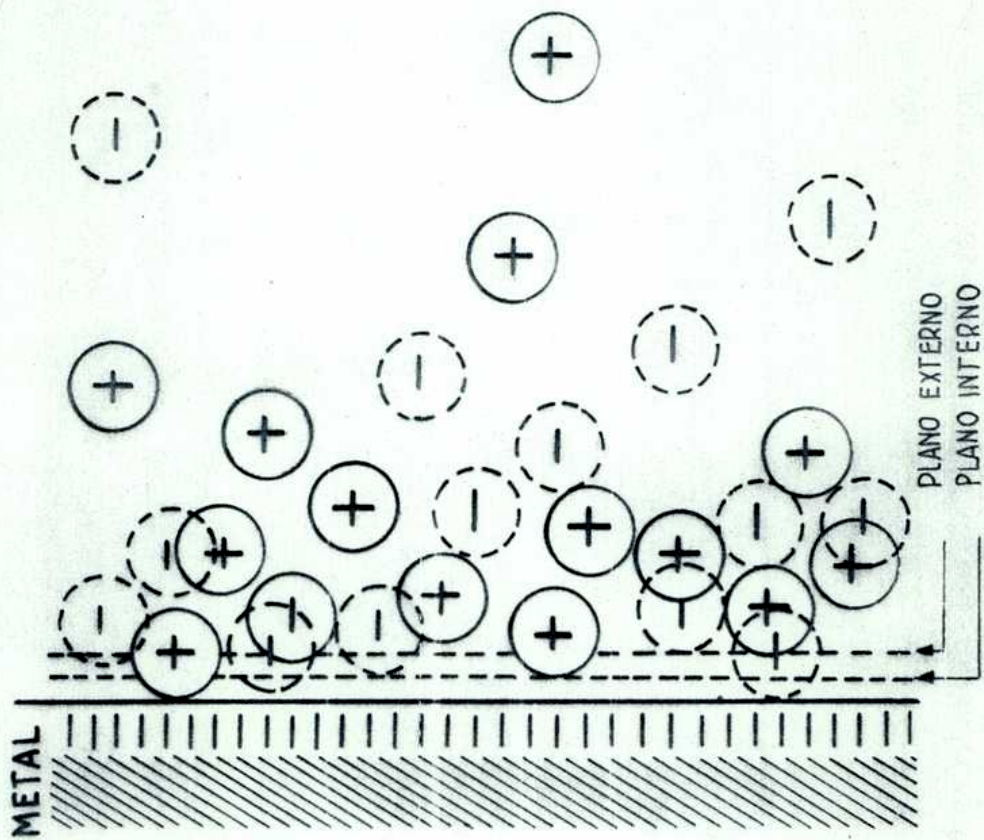


Figura 16 - Diagrama esquemático de la doble capa sin adsorción específica



La capa interna o compacta contiene moléculas de solvente y moléculas neutras adsorbidas en la superficie del metal. Además en la mayoría de las soluciones de electrolito, la capa interna contiene una monocapa de iones (aniones), que se encuentran específicamente adsorbidos en la superficie. Los centros de los aniones específicamente adsorbidos se ubican en un plano que se denomina plano interno de Helmholtz (P.I.H). El potencial eléctrico en ese plano se representa por  $\phi(x_j)$  donde  $x_j$  es la distancia del P.I.H. a la superficie del metal y es aproximadamente igual al radio del anión no solvatado.

El fenómeno de la adsorción específica no ha sido aún totalmente explicado. Se sabe que ciertos iones se pueden adsorber en la región interna y otros no (dentro de un cierto rango de potenciales). Existe sin embargo acuerdo en el sentido siguiente: un ión para adsorberse en forma específica debe perder su capa de hidratación al menos en la dirección del metal. Cuando la interacción entre el metal y el ión no es suficientemente fuerte, el ión permanece solvatado y no se acerca al electrodo más que hasta una cierta distancia (denominada plano de máxima aproximación o plano externo de Helmholtz P.E.H.)

Los iones de la solución se ubican en una región tridimensional que se extiende desde el plano de Helmholtz hasta el seno de la solución y constituye la denominada doble capa difusa. El carácter difuso de esta región está determinado por la agitación térmica que provoca un desorden y que se opone a la acción ordenadora de las fuerzas coulombicas determinadas por la carga del electrodo. El resultado neto es que esta región de la doble capa se comporta como la atmósfera iónica del electrodo, y desde el punto de vista de su estructura su comportamiento es descrito por ecuaciones que se asemejan a las de DEBYE-HUCKEL para electrolitos.

Si representamos el exceso de densidad de carga sobre la superficie de metal por  $q^m$  y por  $q^i$ , la densidad de carga eléctrica en el P. I.H., y por  $q^d$  el exceso de densidad de carga en la doble capa difusa y tenemos en cuenta que la interfase en su conjunto debe ser eléctrica

mente neutra se puede escribir

$$q_M = q_i + q_d \quad (2-1)$$

Gran parte de los conocimientos actuales acerca de la estructura de la doble capa se han obtenido estudiando electrodos idealmente polarizados. Se los define como electrodos en los cuales no existen procesos de transferencia de carga a través de la interfase, en un rango de potenciales determinados. En una solución dada, a cualquier potencial dentro del rango permitido, un electrodo idealmente polarizado alcanza un estado de equilibrio electrostático análogo al que existe en un condensador de placas paralelas. Este equilibrio puede ser descrito en términos de equilibrios termodinámicos. Desde el punto de vista termodinámico un electrodo idealmente polarizado difiere de un electrodo en el que existen procesos de transferencia de carga, en que posee un grado de libertad adicional. Además de la temperatura y la presión se puede fijar una variable eléctrica. Esta puede ser la carga sobre el electrodo o el potencial del mismo respecto de un electrodo de referencia.

Para la interpretación de los efectos de la doble capa se necesita una información estructural. La teoría termodinámica establece un conjunto de relaciones entre las propiedades de equilibrio macroscópicas pero no da información respecto de la estructura de la doble capa.

El primer modelo de la estructura de la doble capa fué propuesto por Helmholtz que la imaginaba como un capacitor de capacidad constante y constituido por dos planos de cargas, uno sobre el metal y el otro en la solución. GOUY y CHAPMAN<sup>(46,47)</sup> independientemente introdujeron la idea que el plano de carga en la solución no debía ser considerado como un plano de carga localizado. En lugar de ello, debido al movimiento de los iones, debía tener una estructura difusa.

STERN<sup>(48)</sup> introduce una nueva corrección al modelo, en dos aspectos del mismo. Primero, debido a su tamaño finito los iones no pueden aproximarse al electrodo más que hasta una cierta distancia  $x_2$ . Segundo,

algunos iones pueden adsorberse específicamente formando una monocapa. Finalmente es GRAHAME quien introduce la idea que cuando existen iones específicamente adsorbidos, estos iones se acercan al electrodo más que los iones que no se adsorben específicamente (hasta una distancia  $x^i$ ).

Vamos a considerar primero la teoría de GOUY-CHAPMAN porque es la base de la teoría de la doble capa difusa.

Se considera a la doble capa difusa suponiendo que existe equilibrio electrostático y que los iones obedecen a la ley de distribución de Boltzman. El trabajo necesario para transportar un mol de iones de la especie  $i$  y carga  $z$  (incluyendo el signo) del seno de la solución a la posición  $x$  es  $zF(\phi(x)-\phi(s))$  en la cual  $\phi(x)$ ,  $\phi(s)$  son los potenciales a las distancias  $x$  y a una distancia suficientemente alejada del electrodo como para considerar que corresponde al seno de la solución. Esta expresión implica la suposición que todo el trabajo es de naturaleza electrostática y no depende de la naturaleza del ión sino de su valencia. Si se indica la concentración iónica en el seno de la solución por  $C_i^s$  la concentración a la distancia  $x$  resulta

$$C_i(x) = C_i^s \exp\left(-\frac{Z_i F}{RT} (\phi(x) - \phi(s))\right) \quad (2-2)$$

El exceso de densidad de carga por unidad de volumen se define por

$$\rho(x) = \sum_i Z_i F C_i(x) \quad (2-3)$$

Sustituyendo la ecuación (2-2) en la ecuación (2-3) se obtiene

$$\rho(x) = \sum_i Z_i F C_i^s \exp\left(-\frac{Z_i F}{RT} \phi\right) \quad (2-4)$$

donde por simplicidad hemos reemplazado  $\phi = \phi(x) - \phi(s)$

El significado físico de  $\phi(s)$  al que se le denomina también potencial interno de la fase homogénea solución, se puede presentar vinculándolo a la contribución electrostática del trabajo total que se debe realizar para transportar una partícula desde el seno de la fase metálica. Siguiendo a PARSONS<sup>(40)</sup> se lo puede imaginar como compuesto por dos términos diferentes: uno debido a la carga libre y el otro debido a los dipolos orientados en la superficie de la fase metálica y la expresión incluye además la contribución debida a las interacciones de la partícula con la fase metálica. La diferencia de potencial total representa el potencial electroquímico de la partícula. El estudio de este problema tiene importancia para el análisis de los mecanismos de fotocorrientes porque el trabajo que se requiere para transportar una partícula desde el seno de la solución a un metal con carga cero representa la función trabajo electrónica y no está claro aún como interviene en el proceso de la fotoemisión en interfase.<sup>(49)</sup>

\* De acuerdo con la ecuación de POISSON el potencial eléctrico en cualquier punto de un medio eléctrico isotrópico, está vinculado a la carga por unidad de volumen, en ese punto, por la expresión

$$\nabla \cdot \epsilon \nabla \phi = - \rho \quad (2-5)$$

Si suponemos que  $\phi$  solo depende de  $x$ , la ecuación anterior se reduce a

$$\frac{d}{dx} \left( \epsilon \frac{d\phi}{dx} \right) = - \rho(x) \quad (2-6)$$

donde  $\epsilon$  es la permitividad que está relacionada con la constante dieléctrica adimensional por la expresión

$$K \cdot \epsilon_0 = \epsilon \quad (2-7)$$

donde  $K$  representa la constante dieléctrica y  $\epsilon_0$  tiene el valor  $8.85 \times 10^{-12}$  farad / m

En general la permitividad del medio depende del campo. Para campos de valores corrientes, el valor de  $\epsilon$  es prácticamente constante pero a medida que el campo se incrementa decrece hasta alcanzar un valor límite de saturación dieléctrica. En el caso de la doble capa existen campos del orden de millones de volts y en consecuencia en la deducción de las fórmulas fundamentales debería tenerse en cuenta. La teoría de Gouy-Chapman sin embargo no lo toma en cuenta sino que supone un valor independiente de la distancia al electrodo

---

\* El valor de  $\epsilon_0$  depende del sistema de unidades que se adopte. Con el valor indicado la ley de Coulomb que dá la expresión de la fuerza entre dos cargas  $q$  y  $q'$  separadas por una distancia  $r$  queda igual:

$$F = \frac{q \cdot q'}{4\pi r^2} \quad (2-8)$$

si las cargas se encuentran en un medio de constante dieléctrica  $K$  la expresión resulta:

$$F = \frac{q \cdot q'}{4\pi K \epsilon_0 r^2} \quad (2-9)$$

El factor  $4\pi$  utilizado en la expresión de la ecuación (2-9) permite evitarlo en las ecuaciones de Poisson y Gauss en la deducción de las expresiones de la teoría de la doble capa. En los trabajos de GRAHAME se usa  $D = 4\pi \epsilon_0$

---

Varios autores han señalado que la utilización de esa aproximación al considerar el valor de  $\epsilon$  no conduce a diferencias apreciables entre la teoría y los datos experimentales. <sup>(50,51,52)</sup> Con esta aclaración la ecuación de Poisson queda

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = - \frac{\rho(x)}{\epsilon} \quad (2-10)$$

sustituyendo ahora la expresión (2-3) en la (2-10) se obtiene

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = - \frac{F}{\epsilon} \sum_i Z_i C_i^s \exp\left(-\frac{Z_i F}{RT} \phi\right) \quad (2-11)$$

Esta es la expresión básica de la teoría. La solución de esta ecuación diferencial de segundo orden se puede realizar directamente si se tiene en cuenta que

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{d\phi}{dx} \right)^2 = 2 \frac{d\phi}{dx} \frac{d^2\phi}{dx^2}$$

Esto significa que  $2 \frac{d\phi}{dx}$  es el factor integrante de la ecuación (2-11). Multiplicando ambos miembros de la ecuación por este factor y realizando la integración indefinida resulta

$$\left( \frac{d\phi}{dx} \right)^2 = \frac{2RT}{\epsilon} \sum_i C_i^s \exp\left(-\frac{Z_i F}{RT} \phi\right) + \text{cte} \quad (2-12)$$

La constante de integración se calcula teniendo en cuenta que

$$\lim \left( \frac{d\phi}{dx} \right) \text{ para } x \rightarrow \infty = 0 \quad (2-13)$$

Esta condición expresa el hecho que el campo eléctrico en el seno de la solución es cero y que el potencial interno  $\phi(s)$  es constante.

Con estas consideraciones la ecuación que da la intensidad del campo eléctrico en cualquier punto  $x$  dentro de la doble capa difusa resulta

$$\frac{d\phi}{dx} = \pm \left( \frac{2RT}{\epsilon} \right)^{1/2} \left\{ \sum_i C_i^s \left[ \exp\left( -\frac{Z_i F}{RT} \phi \right) - 1 \right] \right\}^{1/2} \quad (2-14)$$

En ausencia de adsorción específica el exceso de carga sobre el metal será balanceado por el exceso de iones de signo opuesto en la doble capa difusa. Los cationes migraran de las regiones de mayor potencial a las regiones de menor potencial, esto es en la dirección del campo. El signo de la ecuación (2-14) se deberá elegir opuesto al signo de  $q^M$

La corrección de STERN consiste en tomar el límite para  $x \rightarrow x_2$  donde  $x_2$  representa la distancia desde el plano de máxima aproximación al electrodo. En ese caso la ecuación dará el campo eléctrico en el P.M.A. que será función de  $\phi_2$  (diferencia de potencial a través de la doble capa difusa):

$$\left. \frac{d\phi}{dx} \right|_{x=x_2} = \pm \left( \frac{2RT}{\epsilon} \right)^{1/2} \left\{ \sum_i C_i^s \left[ \exp\left( -\frac{Z_i F}{RT} \phi_2 \right) - 1 \right] \right\}^{1/2} \quad (2-15)$$

Ahora bien, el campo en el P.M.A. se puede calcular por un camino independiente a partir del teorema de Gauss (se trata de calcular el campo en una de las placas de un condensador de placas paralelas separadas solo por moléculas de solvente). En ese caso el número de líneas de fuerza que cruzan el dieléctrico por unidad de área es igual a la densidad de carga en la superficie del metal y se puede escribir

$$q^M = - \epsilon \left. \frac{d\phi}{dx} \right|_{x=x_2} \quad (2-16)$$



Combinando las ecuaciones (2-15) y (2-16) se obtiene una expresión para el exceso de densidad de carga en función del potencial en el plano de máxima aproximación

$$q^M = \pm (2RT\epsilon)^{1/2} \left\{ \sum_i C_i^s \left[ \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \phi_2\right) - 1 \right] \right\}^{1/2} \quad (2-17)$$

A partir de esta expresión y desarrollando el último término como cuadrado perfecto se puede escribir

$$q^M = \pm (8RT\epsilon)^{1/2} (C^s)^{1/2} \operatorname{sen} h \left( \frac{z F \phi_2}{2RT} \right) \quad (2-18)$$

## 2.2 Capacidad de la doble capa difusa

La existencia de una capacidad asociada a la doble capa se prevee a partir de la estructura postulada y se puede además, medir con un puente de impedancias.

Si consideramos que

$$C = \left( \frac{\partial q}{\partial E} \right)_{T,P,\mu}$$

y se define una capacidad diferencial al de la doble capa por esa expresión, por la ecuación (2-18) reordenada, para obtener  $\phi_2$ , derivada respecto de  $q^M$  se obtiene

$$\frac{\partial \phi_2}{\partial q^M} = \left( \frac{RT}{2Z^2 F^2 C^s} \right)^{1/2} \cos h \left( \frac{z F \phi_2}{2RT} \right) \quad (2-19)$$

Expresión que tiene las dimensiones de la inversa de una capacidad. Se debe tener en cuenta que tal como fué deducida representa solo la inversa de la capacidad de la doble capa difusa. Si se desea vincularla con la capacidad real es necesario introducir la capacidad de la doble capa interna o compacta. Se supone que las dos capacidades están en serie y se obtiene entonces:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C^i} + \frac{1}{C^d} \quad (2-20)$$

que tiene la forma clásica de la capacidad equivalente de un circuito serie

En la práctica la validez de este modelo solo se puede verificar si fuera posible obtener el valor de  $C^i$  dado que  $C$  se puede medir y  $C^d$  se puede calcular. El problema lo encaró GRAHAME<sup>(53,54)</sup> quién llegó a las siguientes conclusiones:

- i) la capacidad de la doble compacta no depende de la concentración del electrolito y varía marcadamente con la carga sobre el electródo.
- ii) si se consideran los datos experimentales para soluciones muy concentradas (por ejemplo 0.9 M) la capacidad de la doble capa difusa será mucho mayor que la de la doble capa compacta y en consecuencia la contribución a la capacidad total será mínima, y se puede conocer entonces la capacidad de la doble capa compacta en función de la carga a partir de los datos experimentales.
- iii) para soluciones de concentración de el electrolito bajas, las curvas de capacidad deben estar controladas por la capacidad de la doble capa difusa. Todo este tratamiento es válido para soluciones en las que no exista adsorción específica, y excepto para potenciales muy positivos, se encuentra buena concordancia con los resultados experimentales.

El problema de la adsorción específica en el caso de nuestras experiencias debe ser analizado. En el punto de carga cero se dice que

existe adsorción específica si el exceso superficial de cualquier especie iónica es positivo; a potenciales más positivos que los del punto de carga cero existe adsorción específica si el exceso superficial de cualquier catión es positivo; a potenciales más negativos que los de carga cero existe adsorción específica, si el exceso superficial de cualquier anión es mayor que cero.

Si la interacción entre los iones fuera de naturaleza culombiana exclusivamente, en el punto de carga cero no debería existir exceso superficial de ninguno de los iones. Ocurre que en el caso de cloruro de potasio por ejemplo se adsorben en forma específica aniones que atraen suficientes cationes en la doble capa para mantener la electro-neutralidad. Este fenómeno modifica la distribución de potencial en la doble capa y por ende afecta la barrera de potencial en la superficie del electrodo. Sin embargo si se consideran los potenciales catódicos más negativos que - 0.6 volts la influencia de la adsorción específica es mínima.

### 2.3 La distribución de potencial en la interfase

El estudio de la distribución de potencial en la interfase y el cálculo cuantitativo del mismo en función de la distancia en la doble capa difusa se puede realizar integrando la ecuación (2-14), utilizando la condición que el potencial en el P.M.A. es igual a  $\phi_2$  (ver Tabla 1).

Para el caso de un electrolito z-z la ecuación (2-14) se escribe

$$\frac{d\phi}{dx} = - \left( \frac{8RT}{\epsilon} \right)^{1/2} (C^s)^{1/2} \operatorname{senh} h \frac{zF\phi}{2RT} \quad (2-21)$$

reordenando y fijando el origen en el P.M.A. queda

$$x = - \left( \frac{\epsilon}{8RTC^s} \right)^{1/2} \int_{\phi_2}^{\phi(x)} \operatorname{cosech} \left( \frac{zF\phi}{2RT} \right) d\phi \quad (2-22)$$

la integración conduce a

$$\chi = - \left( \frac{\epsilon RT}{2Z^2 F^2 C^s} \right)^{1/2} \left\{ \ln \left( \tanh \left[ \frac{ZF\phi}{4RT} \right] \right) \right\}_{\phi(x_2)}^{\phi(x_1)} \quad (2-23)$$

y teniendo en cuenta que  $\frac{1}{\chi} = \left( \frac{\epsilon \cdot R \cdot T}{2 Z^2 F^2 C^s} \right)^{1/2}$  (inversa de la distancia que aparece en la teoría de LEBYE-HUCKEL) se puede escribir

$$\phi(x) = \pm \frac{4RT}{ZF} \tanh^{-1} \left\{ \left( \tanh \left[ \frac{ZF\phi_2}{4RT} \right] \right) e^{-\chi x} \right\} \quad (2-24)$$

expresión que da el potencial en la doble capa difusa como función de la distancia al origen tomado en el P.M.A.

La expresión (2-24) resulta demasiado compleja para que resulte de utilidad en una visión semicuantitativa de la doble capa. Se puede reducir a una expresión más sencilla realizando las siguientes aproximaciones:

El máximo valor del término  $\tanh \left[ \frac{ZF\phi_2}{4RT} \right]$  es igual a 1 de donde se deduce que el término de la tangente hiperbólica será siempre menor o igual que  $e^{-\chi x}$

Además para  $\theta \ll 1$  queda

$$\phi(x) = \pm \frac{4RT}{ZF} \left( \tanh \left[ \frac{ZF\phi_2}{4RT} \right] \right) e^{-\chi x}$$

A distancias apreciables del P.M.A. resulta entonces una variación exponencial del potencial con la distancia. La expresión se puede reducir aún más para valores pequeños del potencial y se obtiene una expresión sencilla que permite visualizar la distribución de potencial en la interfase

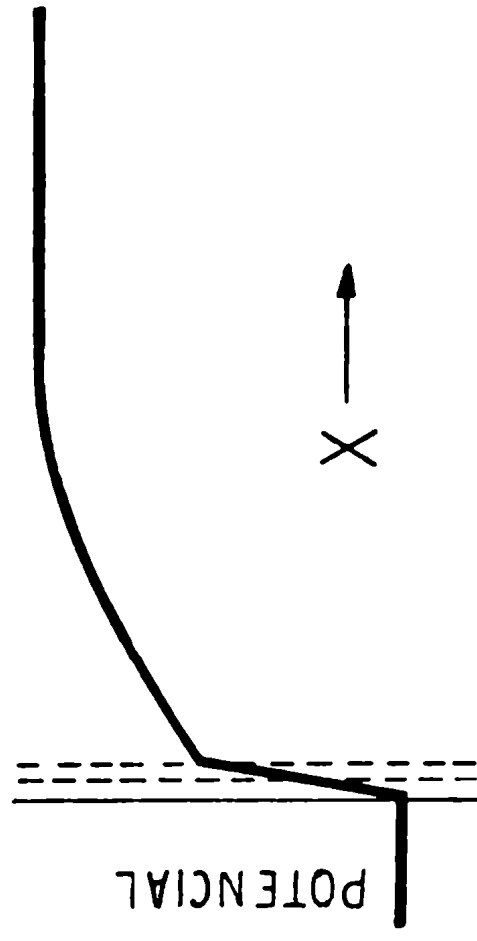
$$\phi(x) = \phi_2 e^{-\chi x} \quad (2-25)$$

A partir de esta expresión se puede calcular el espesor de la doble capa. En figura 17 se presenta el espesor de la doble capa donde se produce el 99.99% de la caída de potencial y que se calcula utilizando la expresión.

$$\text{espesor} = \frac{28 \times 10^{-7}}{Z(C^S)^{1/2}} \text{ cm} \quad (2-26)$$

Este cálculo ha sido utilizado en nuestro trabajo. El espesor de la doble capa se comparó con el espesor de la zona de la solución donde se producen los procesos que controlan el mecanismo de las fotocorrientes. Si las distancias resultan comparables, como ocurre en la práctica, se debe tomar en cuenta la difusión de las partículas en la doble capa difusa y considerar entonces su estructura. En la mayoría de los procesos de electrodo, por el contrario, no resulta necesario tomar en cuenta este fenómeno en la solución de los problemas de transferencia de masas y para procesos relativamente lentos, en general, se desprecia la difusión en esa zona.

El estudio de los fenómenos de la doble capa merece la atención de numerosos trabajos. Existen sin embargo aún limitaciones y efectos que la teoría no ha explicado. Su utilización ha resultado de enorme importancia en el tratamiento de los electrodos idealmente polarizados y en la interpretación de ciertos mecanismos de cinética de electrodo. En nuestro trabajo utilizamos estos elementos tal como han sido presentados.



Concentración Fgr. L <sup>-3</sup>	Carga iónica Z	T 99.99 cm
$10^{-6}$	1	$2.8 \times 10^{-4}$
	2	$4.4 \times 10^{-4}$
	3	$9.4 \times 10^{-5}$
$10^{-5}$	1	$8.9 \times 10^{-5}$
	2	$4.4 \times 10^{-5}$
	3	$3.0 \times 10^{-5}$
$10^{-4}$	1	$2.8 \times 10^{-5}$
	2	$4.4 \times 10^{-5}$
	3	$9.4 \times 10^{-6}$
$10^{-3}$	1	$8.9 \times 10^{-6}$
	2	$4.4 \times 10^{-6}$
	3	$3.0 \times 10^{-6}$
$10^{-2}$	1	$2.8 \times 10^{-6}$
	2	$4.4 \times 10^{-6}$
	3	$9.4 \times 10^{-7}$
$10^{-1}$	1	$8.9 \times 10^{-7}$
	2	$4.4 \times 10^{-7}$
	3	$3.0 \times 10^{-7}$

Figura 17 - Distribución potencial doble capa

## CAPITULO 3

Interpretación de los resultados experimentales3.1 Modelo simple

De acuerdo con lo señalado en la introducción, el fenómeno de la fotoemisión en interfase mercurio solución es un fenómeno complejo en el que intervienen las propiedades del metal, de la radiación, de la interfase, de la solución y de la polarización del electrodo.

En los últimos años se han realizado importantes progresos en la fase experimental, así como en la interpretación de los resultados. No obstante, el fenómeno en su conjunto presenta muchos aspectos oscuros que requieren experiencias más completas y precisas, y modelos teóricos más elaborados.

En base a nuestros resultados y en algunos casos a los obtenidos por otros autores, hemos intentado perfeccionar un modelo propuesto anteriormente.

3.1.1. Hipótesis y planteo del problema

Cualquier modelo del fenómeno debe por lo menos interpretar los siguientes hechos experimentales:

- i) Las fotocorrientes son proporcionales a la raíz cuadrada de la concentración del atrapador o a una potencia cercana a 0.5 para bajas concentraciones del mismo. Esto es válido para fuerzas iónicas altas y no parece cumplirse con la misma aproximación para fuerzas iónicas bajas.
- ii) Existe una fotocorriente de saturación para altas concentraciones del atrapador.
- iii) La fotocorriente crece con la disminución de la fuerza iónica entre 1 M y  $10^{-2}$  M para una determinada concentración del atrapador y una carga dada sobre el electrodo.
- iv) La raíz cuadrada de la fotocorriente o una potencia cercana a 0.5 varía en forma lineal con el potencial del electrodo.

En esta discusión analizamos los hechos indicados en i, ii, iii dejando para el capítulo 4 el análisis del punto iv, que por otra parte no se incluye en el modelo teórico que discutiremos.

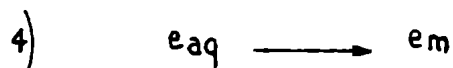
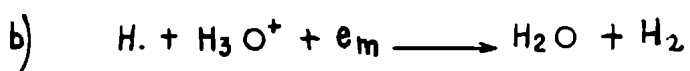
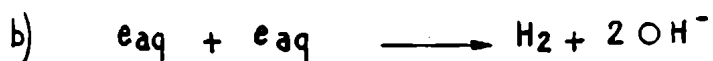
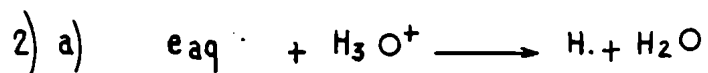
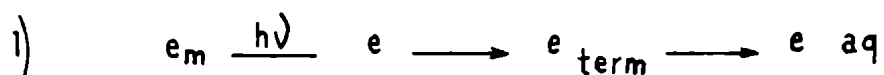


La formulación del modelo requiere hipótesis previas acerca de la naturaleza del efecto en la interfase.

(10)  
BARKER y col. han planteado el problema de la siguiente forma:

- a) emisión de electrones por efecto de la radiación
- b) termalización de los electrones durante su recorrido por la solución.
- c) hidratación de los electrones y formación de la especie electrón hidratado.
- d) reacción de los electrones hidratados, formados a cierta distancia del electrodo, con moléculas o iones reducibles (por ejemplo  $N_2O, HO_3^+$ )
- e) regreso al electrodo de los electrones hidratados que no han reaccionado, y de una fracción probablemente muy alta de los que no han alcanzado a hidratarse.

A partir de estas hipótesis es posible formular un modelo sencillo; pero antes describiremos todos los procesos posibles de acuerdo con las ideas de BARKER y que son:



En este planteo se excluyen procesos originados por la fotólisis de las moléculas de agua absorbidas en el electrodo, que conduzcan a la formación de radicales H y OH; o procesos fotolíticos en el seno de la solución.

Esto se puede suponer a priori dado que aún en el caso que se formen por fotólisis átomos de hidrógeno, su contribución a las fotocorrientes por un mecanismo del tipo que postulamos debe ser pequeña, dado que la constante de velocidad de reacción del átomo de hidrógeno con el ión hidrógeno es sensiblemente menor que la reacción equivalente del electrón hidratado.

Con el propósito de simplificar el tratamiento plantearemos el modelo considerando en un principio solo los procesos 1, 2a y 4. Los otros procesos se discuten más adelante sobre la base de los resultados teóricos a que conduzca el modelo.

De acuerdo con esto, los procesos se pueden esquematizar en la siguiente forma: electrones fotoemitidos se termalizan e hidratan; reaccionan con el atrapador o vuelven al electrodo. La fotocorriente será proporcional al número de electrones que se pierde por reacción con el atrapador y para una dada fuerza iónica y un dado potencial, será tanto mayor cuanto mayor sea la concentración del atrapador. Existirá un valor de saturación que corresponde a la situación en que todos los electrones fotoemitidos son captados por el atrapador.

Hasta aquí el tratamiento de BARKER. Nosotros hemos retomado este modelo pero planteándolo de una manera diferente. La ecuación diferencial que resulta del modelo de Barker supone distribución original de electrones hidratados localizados en un plano a una distancia determinada del electrodo, y procesos de reacción del electrón hidratado con el atrapador en la región comprendida entre el plano y la solución. En nuestro modelo se supone una distribución original de electrones hidratados homogénea entre el plano del electrodo y un plano de máximo alcance; y procesos de difusión y reacción en todo el espacio compren-

dido entre el electrodo y el seno de la solución.

La distribución original de electrones previa a los procesos de reacción con el atrapador, o el regreso al electrodo es arbitraria. Sin embargo suponer una distribución homogénea (es decir que entre el electrodo o una distancia muy próxima a el y un plano de máximo alcance, se distribuyen por unidad de tiempo y por unidad de volumen, el mismo número de electrones hidratados) supone implícitamente que la emisión de la lámpara provoca una distribución de electrones que en promedio resulta igual para todas las longitudes de onda.

La lámpara de vapor de mercurio que se utiliza en las experiencias posee un espectro de líneas con un fuerte fondo continuo. Si para el caso de la interfase mercurio solución resulta una distribución energética de los electrones fotoemitidos, semejante a la que existe para la fotoemisión de metales alcalinos y alcalino terrosos en el vacío se obtendrían los resultados que muestra la figura 18.

Esta figura representa los datos experimentales de distribución espectral de los electrones fotoemitidos desde la superficie de metales alcalinos en el vacío. En ordenadas se representa el número de electrones que poseen una determinada energía  $N(E)$  en función de la energía para diferentes valores de longitud de onda de la radiación incidente (se expresan en electrónvolts)

Los valores de  $N(E)$  están normalizados por unidad de rendimiento para eliminar las diferencias en el rendimiento cuántico para cada energía incidente (electrones emitidos por cuanto de una dada energía) (55,56)

Una distribución de este tipo justifica la elección de una función de distribución como la que hemos propuesto.

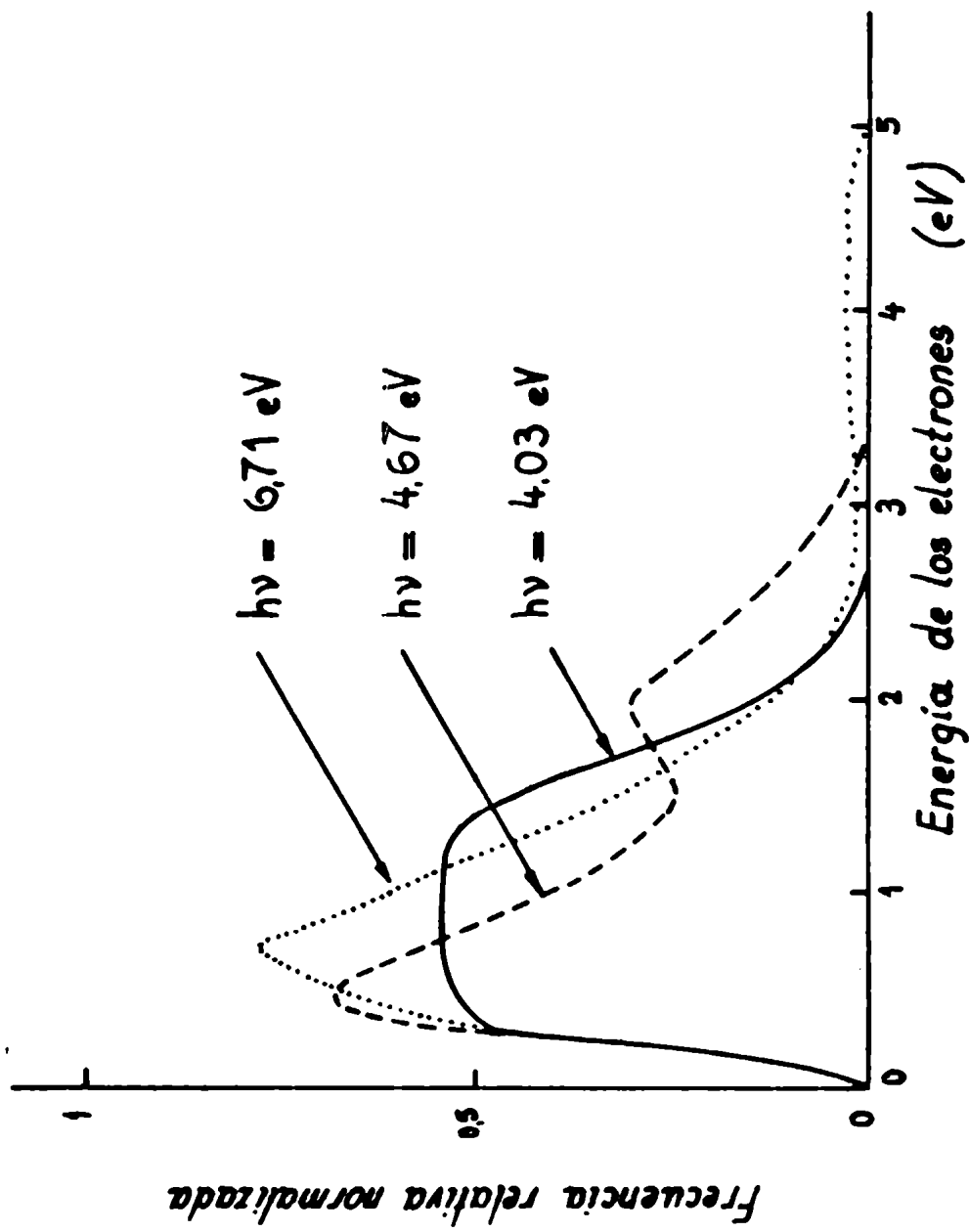


Figura 18 - Distribución energética de los electrones

Se deben considerar ahora los procesos de difusión y reacción de los electrones hidratados así distribuidos.

La velocidad con que se produce el retorno de los electrones hidratados al electrodo depende de tres procesos que son:

- i) difusión de los electrones hidratados formados a distancias variables del electrodo, hasta este.
- ii) desolvatación del electrón hidratado.
- iii) oxidación del electrodo no solvatado en el electrodo (o transferencia de su carga)

El proceso en su conjunto es termodinámicamente favorable para potenciales del electrodo menos negativos que -2.7 volt de acuerdo con los datos de variación de energía libre.<sup>(57)</sup>

Los pasos ii) y iii) se pueden considerar muy rápidos y prácticamente simultáneos comparados con el paso i) que es el más lento, y el que controla entonces la velocidad del proceso total (en el rango de potenciales en que se efectúan las mediciones).

Con estas consideraciones y las anteriores puede plantearse la siguiente ecuación diferencial

$$\frac{\partial C_{e_{aq}}}{\partial t} = D_{e_{aq}} \frac{\partial^2 C_{e_{aq}}}{\partial x^2} - k_{H^+} C_{e_{aq}} C_{H^+} + K(\delta)(H(x) - H(x - \delta)) \quad (3-1)$$

El primer miembro expresa la variación con el tiempo de la concentración de electrones hidratados, en un punto dado de la solución.

El primer término del segundo miembro resulta de aplicar la segunda ley de Fick de la difusión.<sup>(58)</sup>

El segundo término expresa la velocidad de reacción de los electrones hidratados con el atrapador considerada como una reacción de segundo orden donde  $k_{H^+}$  es la constante de velocidad de reacción.

El tercer término expresa la distribución original de electrones hidratados antes que se produzcan los procesos de difusión y reacción donde  $H(x)$  representa la función de Heavside y  $\delta$  el plano de máximo

alcance .

En el estado estacionario, en cada plano entre el electrodo y el seno de la solución se alcanzará una distribución estacionaria de electrones hidratados. En ese caso la ecuación (3-1) se puede escribir:

$$D_{\text{eaq}} \frac{\partial^2 C_{\text{eaq}}}{\partial x^2} - k_{\text{H}^+} C_{\text{eaq}} C_{\text{H}^+} + K(\delta) (H(x) - H(x-\delta)) = 0 \quad (3-2)$$

Esta forma de plantear el problema es válida porque la distribución estacionaria de electrones hidratados se alcanza en tiempos muy cortos, comparados con el período de variación de la intensidad de la radiación luminosa que provoca la fotoemisión. El tiempo para alcanzar el estado estacionario es probablemente menor que  $10^{-7}$  segundos, o sea varios órdenes de magnitud menor que la frecuencia de modulación de la luz. Este tiempo corto está determinado por el alto valor de la constante de velocidad de reacción del electrón hidratado con el ión hidrógeno, y al pequeño espesor de la capa de difusión. Por ahora el modelo no toma en cuenta el hecho que el movimiento de los electrones hidratados en las cercanías del electrodo no es un movimiento difusión pura, sino difusión en un fuerte campo eléctrico (el que existe en el pequeño espesor de la doble capa). Más adelante nos ocuparemos de este factor al detallar el modelo que proponemos.

Veamos ahora con más detalle los valores de tiempos necesarios para alcanzar la distribución estacionaria.

La vida media del electrón hidratado en el medio ácido que estamos considerando es del orden de  $1/k_{\text{H}^+} C_{\text{H}^+}$  que para una solución  $10^{-3}$  M resulta  $10^{-7}$  segundos como habíamos mencionado; en tanto que para el proceso difusional el tiempo de vida media es del orden de  $x^2/D_{\text{eaq}}$ . Para distancias de  $50 \text{ \AA}$  da lugar a un tiempo de vida media difusional del orden de  $5 \times 10^{-9}$  segundos.

Si la variación de la intensidad incidente se verificara en tiem-

pos muy cortos se podría, en principio, llegar a estudiar por separado el proceso de emisión y el proceso de captura y regreso de los electrones hidratados al electrodo. Técnicamente <sup>(59,60,61)</sup> es posible obtener pulsos luminosos del orden de los nanosegundos; sin embargo la respuesta del circuito, que está controlada probablemente por el RC del mismo, puede llegar a enmascarar los procesos rápidos. Hasta ahora el problema no ha sido resuelto en forma satisfactoria. Se han estudiado disposiciones coaxiales de la celda, perfecta adaptación de impedancias entre los circuitos de medida y los de producción de pulsos, pero aún queda abierta la solución del problema.

### 3.1.2 Resolución de la ecuación diferencial

La ecuación diferencial que resulta del modelo que hemos planteado se puede resolver en forma analítica. Hemos utilizado para ello el método de las transformadas de LAPLACE.

Llamando para simplificar el tratamiento

$$a = \frac{D_{e_{aq}}}{K(\delta)} \quad ; \quad b = \frac{k_{H^+}}{K(\delta)} \quad ; \quad y = C_{e_{aq}}$$

queda la expresión siguiente, al reemplazar en (3-2):

$$a \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - b y C_{H^+} = -(H(x) - H(x-\delta)) \quad (3-3)$$

Fijamos las siguientes condiciones de contorno:

$$y(0) = 0 \quad ; \quad y(\infty) = 0$$

que probablemente se corresponden con las condiciones reales del problema, es decir; la concentración de electrones hidratados es cero en la superficie misma del electrodo, y a distancias muy alejadas del mismo.



Resolviendo por transformadas de LAPLACE resulta

$$\mathcal{L}(y) = \frac{a \dot{y}(0)}{ap^2 - bC_{H^+}} - \frac{1}{p(ap^2 - bC_{H^+})} + \frac{e^{-p\delta}}{p(ap^2 - bC_{H^+})} \quad (3-4)$$

Operando matemáticamente y utilizando las tablas de antitransformadas: (62)

$$\mathcal{L}^{-1} \text{ I} = \frac{\dot{y}(0)}{\left(\frac{b}{a} \cdot C_{H^+}\right)^{1/2}} \text{Sh} \left(\frac{b}{a} \cdot C_{H^+}\right)^{1/2} x$$

$$\mathcal{L}^{-1} \text{ II} = -\frac{1}{bC_{H^+}} + \frac{1}{bC_{H^+}} \text{Ch} \left(\frac{b}{a} \cdot C_{H^+}\right)^{1/2} x$$

$$\mathcal{L}^{-1} \text{ III} = -\frac{\hat{H}(x-\delta)}{bC_{H^+}} + \frac{1}{bC_{H^+}} \hat{\text{Ch}} \left\{ \left(\frac{b}{a} \cdot C_{H^+}\right)^{1/2} (x-\delta) \right\}$$

donde  $\hat{H}(x-\delta)$  es diferente de cero para  $x > \delta$

Reemplazando en (3-4) resulta

$$y(x) = \frac{\dot{y}(0)}{\left(\frac{b}{a} \cdot C_{H^+}\right)^{1/2}} \text{Sh} \left\{ \left(\frac{b}{a} \cdot C_{H^+}\right)^{1/2} x \right\} + \frac{1}{bC_{H^+}} - \frac{1}{bC_{H^+}} \text{Ch} \left\{ \left(\frac{b}{a} \cdot C_{H^+}\right)^{1/2} x \right\} - \frac{\hat{H}(x-\delta)}{bC_{H^+}} + \frac{1}{bC_{H^+}} \cdot \hat{\text{Ch}} \left\{ \left(\frac{b}{a} \cdot C_{H^+}\right)^{1/2} (x-\delta) \right\} \quad (3-5)$$

Se calculará ahora  $\dot{y}(0)$  que es la pendiente al origen. Se tiene en cuenta que para

$$x \longrightarrow \infty \qquad y(x) \longrightarrow 0$$

Se desarrollan Sh, Ch; luego queda:

$$\begin{aligned} \frac{\dot{y}(0)}{\left(\frac{b}{a} \cdot C_{H^+}\right)^{1/2}} \cdot \frac{\exp\left\{\left(\frac{b}{a} \cdot C_{H^+}\right)^{1/2} x\right\}}{2} + \frac{1}{bC_{H^+}} - \frac{1}{bC_{H^+}} \frac{\exp\left\{\left(\frac{b}{a} \cdot C_{H^+}\right)^{1/2} x\right\}}{2} - \frac{1}{bC_{H^+}} \\ + \frac{1}{bC_{H^+}} \exp\left\{\left(\frac{b}{a} \cdot C_{H^+}\right)^{1/2} (x - \delta)\right\} = 0 \end{aligned} \quad (3-6)$$

reordenando

$$\dot{y}(0) = \frac{1}{(abC_{H^+})^{1/2}} \left[ 1 - \exp\left\{\left(\frac{b}{a} \cdot C_{H^+}\right)^{1/2} \cdot \delta\right\} \right] \quad (3-6')$$

reemplazando la expresión (3-6') en la (3-5) resulta:

$$y(x) = \frac{1}{(abC_{H^+})^{1/2}} \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{b}{a} C_{H^+} \right)^{1/2} \delta \right] \right\} \frac{1}{\left( \frac{b}{a} C_{H^+} \right)^{1/2}} \operatorname{Sh} \left\{ \left( \frac{b}{a} C_{H^+} \right)^{1/2} x \right\} \dots\dots\dots$$

..... sigue la ecuación (3-5)

Simplificando y reemplazando  $y(x)$ ,  $a$ ,  $b$  por sus expresiones resulta:

$$C_{e_{aq}}(x) = \frac{K(\delta)}{k_{H^+} C_{H^+}} \left[ \underbrace{1 - \exp \left\{ - \left( \frac{k_{H^+} C_{H^+}}{D_{e_{aq}}} \right)^{1/2} \delta \right\}}_I \right] \operatorname{Sh} \left\{ \left( \frac{k_{H^+} C_{H^+}}{D_{e_{aq}}} \right)^{1/2} x \right\} + \frac{K(\delta)}{k_{H^+} C_{H^+}} \dots \quad (3-7)$$

$$\dots - \frac{K(\delta)}{k_{H^+} C_{H^+}} \operatorname{Ch} \left\{ \left( \frac{k_{H^+} C_{H^+}}{D_{e_{aq}}} \right)^{1/2} x \right\} - \frac{K(\delta)}{k_{H^+} C_{H^+}} \hat{H}(x-\delta) + \frac{K(\delta)}{k_{H^+} C_{H^+}} \hat{C} \operatorname{Ch} \left\{ \left( \frac{k_{H^+} C_{H^+}}{D_{e_{aq}}} \right)^{1/2} (x-\delta) \right\}$$

III
IV
V

Esta expresión dá la concentración de electrones hidratados en función de la distancia al electrodo.

Interesa, primero probar que la ec. (3-7) describe el comportamiento real en condiciones límites, como un primer paso para generalizarlo a todas las concentraciones de ión hidrógeno. Se debe cumplir que la  $C_{e_{aq}} \longrightarrow 0$  cuando la  $C_{H^+} \longrightarrow \infty$  (en realidad  $C_{H^+} \longrightarrow \infty$  tiene el significado de altas concentraciones de ión hidrógeno, aunque finitas)

Para analizarlo consideremos dos casos que son:

Caso  $x > \delta$ :  $\text{II y IV} \longrightarrow 0$      $\text{I y III} \longrightarrow \mp \frac{K(\delta)}{2k_{H^+} C_{H^+}} \exp \left\{ \left( \frac{k_{H^+} C_{H^+}}{D_{e_{aq}}} \right)^{1/2} x \right\}$

Case  $x < \delta$

Por simplicidad consideremos los términos por separado

$$\text{I} \quad \frac{K(\delta)}{2k_{H^+}C_{H^+}} \left\{ \exp\left(\left(\frac{x}{\delta}\right)^{1/2}\right) \right\}$$

$$\text{II} \quad \longrightarrow 0$$

$$\text{III} \quad - \frac{K(\delta)}{2k_{H^+}C_{H^+}} \exp\left\{\left(\frac{x}{\delta}\right)^{1/2}\right\}$$

$$\text{IV} \quad \longrightarrow 0$$

$$\text{V} \quad \longrightarrow 0$$

donde el término I queda reducido al indicado para  $x < \delta$ , y IV y V son iguales a cero por condiciones de antitransformadas. Sumando I a V resulta  $C_{\text{eq}} \longrightarrow 0$

Queda así, demostrado para todo valor de  $x$  que se cumple la condición de contorno.

Si la  $C_{H^+} \longrightarrow 0$ , se debe cumplir la condición límite que implica el regreso al electrodo de todos los electrones fotoemitidos. Como de acuerdo a las hipótesis, el proceso de regreso al electrodo está controlado difusionalmente se cumple:

$$D_{\text{eq}} \left( \frac{\partial C_{\text{eq}}}{\partial x} \right)_{x=0} = Q_v \quad (3-8)$$

Que es la expresión de la primera ley de Fick y se aplica a los electrones hidratados, siguiendo el método usual en electroquímica para reacciones controladas por difusión.<sup>(62)</sup>

Ahora bien,  $Q$  vuelta deberá ser igual  $Q$  emitida debido a que todos los electrones regresan al electrodo.

$Q$  emitida fué definida en forma indirecta al comienzo del tratamiento, representa el producto de

$$Q_e = K(\delta) \cdot \delta \quad (3-9)$$

Reemplazando en (3-8) y teniendo en cuenta que  $\left(\frac{\partial C_{e_{aq}}}{\partial x}\right)_{x=0} = \dot{y}(0)$

$$D_{e_{aq}} \dot{y}(0) = K(\delta) \cdot \delta \quad (3-10)$$

Se debe cumplir entonces que para  $C_{H^+} \rightarrow 0$  la derivada de la ec. (3-7) multiplicada por  $D_{e_{aq}}$  resulte igual a la ecuación (3-10).

$$\frac{\partial C_{e_{aq}}}{\partial x} = \frac{K(\delta)}{k_{H^+} C_{H^+}} \left(\frac{k_{H^+} C_{H^+}}{D_{e_{aq}}}\right)^{1/2} \text{Ch} \left[ \left(\frac{k_{H^+} C_{H^+}}{D_{e_{aq}}}\right)^{1/2} x \right] - \frac{K(\delta)}{k_{H^+} C_{H^+}} \exp \left[ - \left(\frac{k_{H^+} C_{H^+}}{D_{e_{aq}}}\right)^{1/2} \delta \right] \left(\frac{k_{H^+} C_{H^+}}{D_{e_{aq}}}\right)^{1/2} \text{Ch} \left(\frac{k_{H^+} C_{H^+}}{D_{e_{aq}}}\right)^{1/2} x \quad (3-11')$$

$$- \frac{K(\delta)}{k_{H^+} C_{H^+}} \left(\frac{k_{H^+} C_{H^+}}{D_{e_{aq}}}\right)^{1/2} \text{Sh} \left(\frac{k_{H^+} C_{H^+}}{D_{e_{aq}}}\right)^{1/2} x + \frac{K(\delta)}{k_{H^+} C_{H^+}} \left(\frac{k_{H^+} C_{H^+}}{D_{e_{aq}}}\right)^{1/2} \text{Sh} \left(\frac{k_{H^+} C_{H^+}}{D_{e_{aq}}}\right)^{1/2} (x - \delta)$$

Para  $x = 0$  la ec. (3-11') se reduce a la (3-6')

$$\dot{y}(0) = \frac{K(\delta)}{(k_{H^+} C_{H^+} D_{e_{aq}})^{1/2}} \left\{ 1 - \exp \left[ - \left(\frac{k_{H^+} C_{H^+}}{D_{e_{aq}}}\right)^{1/2} \delta \right] \right\}$$

Resulta ahora inmediato el cálculo de la fotocorriente. Su valor estará dado por la diferencia entre la intensidad emitida y la intensidad debido al proceso de vuelta de electrones hidratados al electrodo.

$$I_F = K(\delta) \cdot \delta \cdot F - D_{e_{aq}} \cdot \dot{y}(0) \cdot F \quad (3-11)$$

donde  $F$  representa la constante de Faraday, y además se considera un electrodo de área unitaria.

Reemplazando  $\dot{y}(0)$  por su expresión resulta

$$I_F = K(\delta) \cdot F \left\{ \delta - \left[ \frac{D_{e_{aq}}}{k_{H^+} C_{H^+}} \right]^{1/2} \left[ 1 - \exp \left( \left( - \frac{k_{H^+} C_{H^+}}{D_{e_{aq}}} \right)^{1/2} \delta \right) \right] \right\} \quad (3-12)$$

El cálculo de  $I_F$  se puede realizar también teniendo en cuenta que la intensidad de la fotocorriente debe ser proporcional a la intensidad que desaparece por reacción con el atrapador, y que se calcula realizando la integración de la expresión (3-7):

$$I_F = k_{H^+} \cdot C_{H^+} \int_0^{\infty} C_{e_{aq}}(x) dx$$

Para integrar consideramos valores de  $x$  comprendidos entre  $0 < x < \delta$ ;  $x > \delta$

$$\text{Llamando: } r = \frac{K(\delta)}{k_{H^+} C_{H^+}} \quad ; \quad q = \left( \frac{k_{H^+} C_{H^+}}{D e a q} \right)^{1/2}$$

$$I_1 = \int_0^{\delta} (r \operatorname{Sh} q x - r e^{-q \delta} \operatorname{Sh} q x - r \operatorname{Ch} q x + r) dx$$

$$= \frac{r}{q} \left\{ (\operatorname{Ch} q \delta - 1) - e^{-q \delta} (\operatorname{Ch} q \delta - 1) - \operatorname{Sh} q \delta + q \delta \right\}$$

$$I_2 = \int_{\delta}^{z \rightarrow \infty} (r \operatorname{Sh} q x - r e^{-q \delta} \operatorname{Sh} q x - r \operatorname{Ch} q x + r \operatorname{Ch} q (x - \delta)) dx$$

$$= \frac{r}{q} \left\{ \operatorname{Ch} q z - \operatorname{Ch} q \delta - e^{-q \delta} (\operatorname{Ch} q z - \operatorname{Ch} q \delta) - \operatorname{Sh} q z + \operatorname{Sh} q \delta + \operatorname{Sh} q (z - \delta) \right\}$$

Sumando  $I_1 + I_2$  y teniendo en cuenta que se deben tomar el límite para  $Z \longrightarrow \infty$

$$\operatorname{Ch} q z ; \operatorname{Sh} q z \longrightarrow \frac{e^{q z}}{2}$$

$$I_1 + I_2 = r \left\{ \frac{1}{q} \left[ e^{-q \delta} \left( 1 - \frac{e^{q z}}{2} \right) + \frac{e^{q(z-\delta)}}{2} - 1 \right] + \delta \right\}$$

$$= \left\{ \delta - \frac{1}{q} (1 - e^{-q \delta}) \right\}$$

reemplazando el valor de  $q$  y multiplicando por  $F \cdot k_{H^+} \cdot C_{H^+}$  resulta

$$I_F = FK(\delta) \left[ \delta - \left( \frac{D_{eaq}}{k_{H^+} C_{H^+}} \right)^{1/2} \left\{ 1 - \exp - \left( \frac{k_{H^+} C_{H^+}}{D_{eaq}} \right)^{1/2} \delta \right\} \right] \quad (3-12)$$

que es la expresión (3-12). Queda demostrada de esta forma la equivalencia de los dos procedimientos que se utilizará luego en la simplificación del cálculo de las fotocorrientes.



En todo este tratamiento hemos presentado los aspectos matemáticos del modelo; se ha procurado demostrar su coherencia interna y la forma correcta con que describe el comportamiento real de las fotocorrientes en condiciones límites.

La figura 19 muestra los valores de la relación  $I_F/I_{0.5}$  en función de la concentración de ión hidrógeno obtenidos a partir de la expresión (3-12), ( $I_{0.5}$  representa la fotocorriente para una concentración de ión hidrógeno 0.5 M), para varios valores del parámetro .

Cada punto experimental de la figura 19 representados en la curva de línea llena se obtuvo promediando los valores experimentales de la relación  $I_F/I_{0.5}$  para los potenciales -0.6, -0.7, -0.8, -0.9, y -1.0 volts. El coeficiente de difusión del electrón hidratado se tomó igual a  $4.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$  y la constante de velocidad para la reacción del electrón hidratado con el ión hidrógeno,  $2.4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ .

El valor del parámetro  $\delta$  para el cual se obtiene la mejor coincidencia entre el modelo y los datos experimentales es de 50 Å.

Se observa además que existe una gran concordancia entre los valores de la relación  $\frac{I_F}{I_{0.5}}$  para distintos potenciales. Esto sugiere que los procesos difusionales que se producen después de la emisión son en gran medida independientes del potencial del electrodo a fuerza iónica constante, y para concentraciones tales que el espesor de la doble capa es muy pequeña, comparado con el espesor de la capa de difusión y reacción.

### 3.1.3. Otros modelos para explicar las variaciones de las fotocorrientes

La presentación original del modelo, de Barker es muy sucinta y solo se ha publicado en una comunicación de circulación reducida. Para facilitar la comparación con nuestro modelo hemos hecho más explícito el desarrollo, conservando las ideas del autor.

Barker considera que los electrones hidratados son depositados en un plano situado a una distancia  $\delta$  del electrodo y que desde ahí difunden hacia el electrodo o hacia el seno de la solución. En este primer modelo considera que la reacción sólo es posible con aquellos

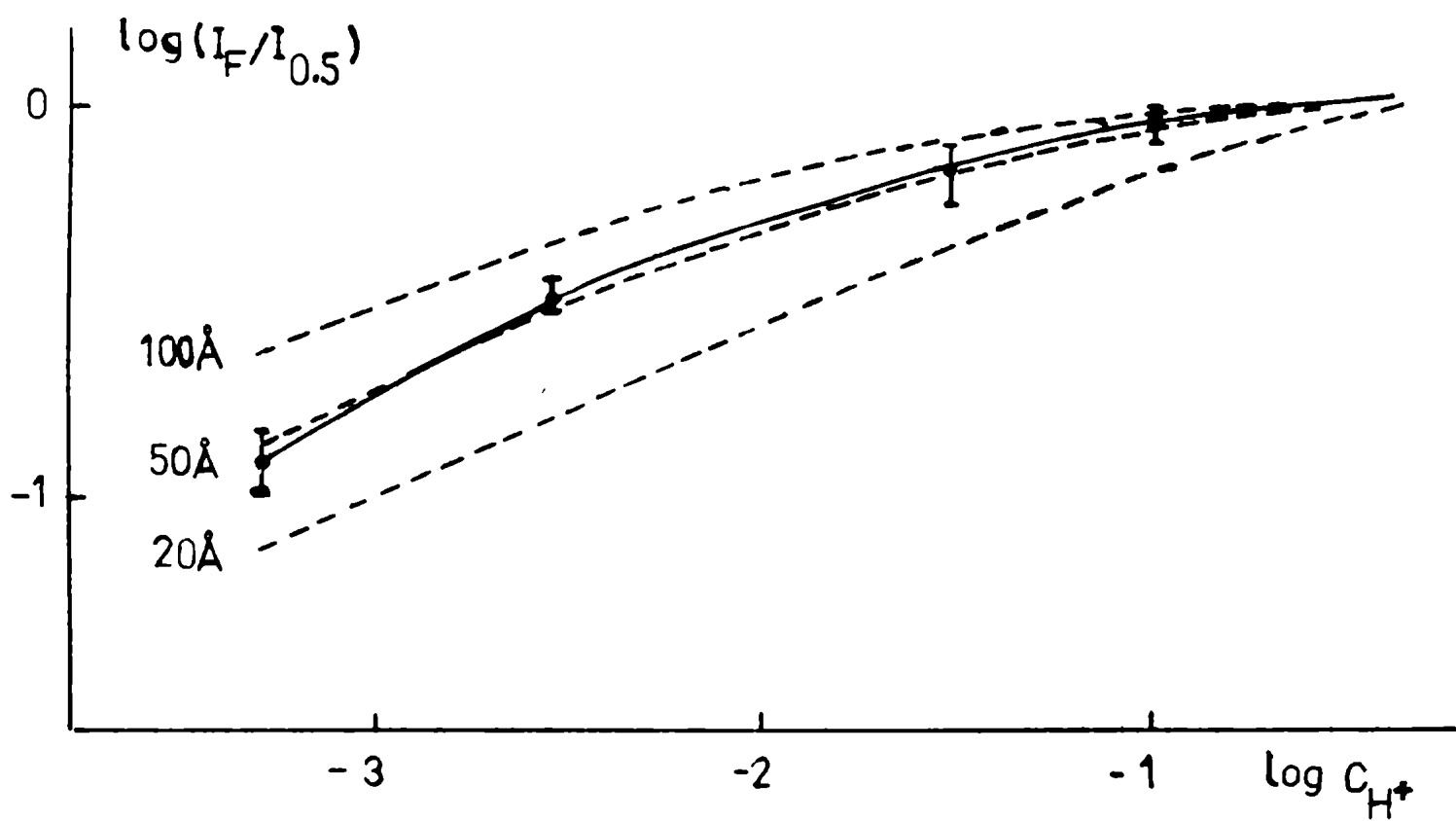


Figura 19 Fotocorrientes vs concentración hidrógeno

----- según modelo  
 ————— experimentales

electrones que difunden hacia el seno de la solución. Con estas consideraciones la ecuación diferencial que resulta es

$$\frac{\partial c_{\text{eaaq}}}{\partial t} = D_{\text{eaaq}} \frac{\partial^2 c_{\text{eaaq}}}{\partial x^2} - k_{\text{H}^+} C_{\text{H}^+} C_{\text{eaaq}} \quad (1-B)$$

que en el estado estacionario se transforma en

$$D_{\text{eaaq}} \frac{\partial^2 C_{\text{eaaq}}}{\partial x^2} = k_{\text{H}^+} C_{\text{H}^+} C_{\text{eaaq}} \quad (2-B)$$

de donde resulta que la concentración estacionaria de electrones está dada por la expresión

$$C_{\text{eaaq}} = \exp \left( - \frac{k_{\text{H}^+} C_{\text{H}^+}}{D_{\text{eaaq}}} \right)^{1/2} x \quad (3-B)$$

La primera ley de Fick dará ahora la fotocorriente

$$\begin{aligned} i_p &= -F D_{\text{eaaq}} \left( \frac{\partial C_{\text{eaaq}}}{\partial x} \right)_{x=\delta} \\ &= F C_{\text{eaaq}}^\delta \left( D_{\text{eaaq}} k_{\text{H}^+} C_{\text{H}^+} \right) \end{aligned} \quad (4-B)$$

Siempre con la suposición que no existe captura en la región comprendida entre el plano  $\delta$  y el electrodo, supone ahora que existe una región donde la concentración de electrones hidratados varía linealmente con la distancia al electrodo y aplica consideraciones usuales en los cálculos de procesos difusionales:

$$\begin{aligned} i_{\text{ps}} - i_p &= F D_{\text{eaaq}} \left( C_{\text{eaaq}}^\delta - C_{\text{eaaq}}(0) \right) / \delta \\ C_{\text{eaaq}}^\delta &= \frac{\delta}{F D_{\text{eaaq}}} (i_{\text{ps}} - i_p) \end{aligned} \quad (5-B)$$

El cálculo es válido en ausencia de efecto de doble capa y velocidad de transferencia de carga alta comparada con las del proceso difusional. En esas condiciones  $C(0)$  es cero. El significado de  $i_{\text{ps}}$  implica

fotocorrientes para valores muy altos de la concentración de ión hidrógeno y es equivalente a  $I_{sat}$  de nuestro modelo

La expresión final que resulta y que se ha publicado como base del modelo es:

$$\frac{i_p}{i_{ps}} = \frac{Q\delta}{1+Q\delta} \quad Q = (k_{H^+} C_{H^+} / D_{e_{aq}})^{1/2} \quad (6-B)$$

En ese mismo trabajo se introducen las modificaciones que resultan de suponer una distribución original de electrones hidratados mediante la expresión:

$$dip = di_{ps} (1 - \exp(-Qx)) \quad (7-B)$$

los resultados a que conduce sólo los analizan cualitativamente.

Si con el esquema de Barker y col. se supone una distribución original de electrones del tipo de la que hemos propuesto nosotros, se llega a la siguiente expresión

$$I_F = \int_0^\delta (1 - \exp - Qx) K(\delta) dx \\ = K(\delta) \left\{ \delta - \frac{1}{Q} (1 - \exp - (Q\delta)) \right\}$$

Esta expresión coincide con la ecuación 3-12, obtenida a partir de nuestro modelo, pero la diferencia entre los dos tratamientos radica que, por un camino como el de nuestro modelo, la expresión 7 B no resulta necesaria y no existe entonces ninguna suposición, salvo la que implica la distribución original de electrones hidratados, que no tenga justificación analítica.

En la figura 20 se muestran las relaciones entre  $I_F/I_{sat}$  y la concentración del atrapaor para el modelo de Barker y el modelo que se presenta en este trabajo.

HEYROVSKY <sup>(21)</sup> ha propuesto un mecanismo basado en la formación de un complejo de transferencia de carga entre el electrodo y las moléculas de solvente, adyacentes al mismo. El tipo de fotocorrientes que estudia son de naturaleza anódica y aparecen vinculadas a la

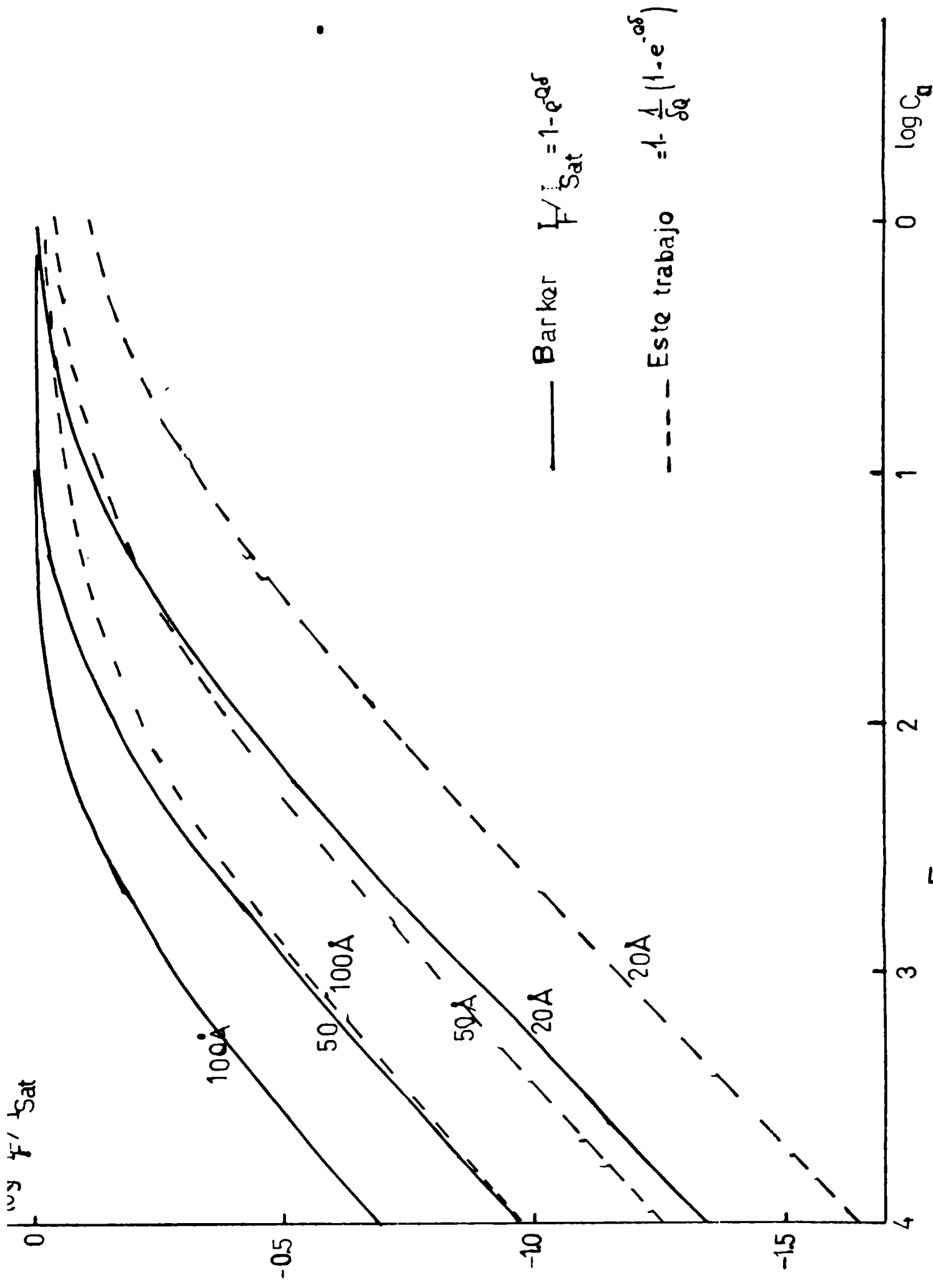


FIGURA 20

existencia, en la solución, de compuestos orgánicos que se adsorben en la superficie del electrodo y que contienen el grupo  $\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ . La magnitud de las fotocorrientes no se modifica por el agregado de etanol, y se descarta la influencia del solvente en el mecanismo de las reacciones fotoquímicas primarias (62).

Las fotocorrientes catódicas en presencia de atrapadores se atribuyen al siguiente mecanismo: moléculas de agua se adsorben en la superficie del electrodo y actúan como aceptores de electrones cedidos por el electrodo, para formar la especie inestable  $\text{H}_2\text{O}^-$ , que desaparece por retorno del electrón al electrodo; o por formación de  $\text{H} + \text{OH}^-$ , que luego da origen a la formación de electrones hidratados. El aumento de la dilución aumenta la actividad de las moléculas de agua adsorbidas y favorece en forma indirecta la formación de electrones hidratados.

BERG y SCHWEISS<sup>(63)</sup> han sugerido que las fotocorrientes se pueden deber a la modificación en la capacidad de la doble capa, durante el período de la irradiación, especialmente a potenciales positivos y utilizando radiación de longitud de onda relativamente larga, aunque no se han realizado experiencias sistemáticas para confirmarlo o negarlo.

GUREVICH Y ROTENBERG<sup>(64,65)</sup> estudian las fotocorrientes de difusión. El modelo que plantean fué comunicado simultáneamente con la presentación del nuestro.<sup>(23)</sup> El planteo es más general, en el sentido que consideran la posibilidad de un proceso de recaptura de los electrones hidratados en la superficie del electrodo, que ocurra con velocidades finitas en lugar de velocidad infinita como hemos supuesto nosotros. Esto permitiría extenderlo a otros rangos de potenciales.

Además, consideran la posibilidad que no se produzca un estado estacionario; aparece entonces una dependencia de las fotocorrientes con la frecuencia de modulación de la radiación incidente.

El formalismo del tratamiento - que hemos conocido durante la redacción de este trabajo - es diferente al nuestro y no se comparan los

resultados teóricos con los datos experimentales.

### 3.2 El efecto de la doble capa en las fotocorrientes

#### 3.2.1 La corrección de Frumkin

FRUMKIM <sup>(66)</sup> fué el primero en considerar el efecto de la doble capa en la cinética de los procesos electroquímicos, estudiando la reacción de descarga catódica del ión hidrógeno.

No es el objeto de este trabajo discutir en detalle los procesos de la cinética de electrodo, o de la influencia de la doble capa en la cinética de electrodo. Se trata de utilizar algunos elementos de la teoría de Frumkin, y de las correcciones que se deben tomar en cuenta cuando se consideran procesos muy rápidos, no contempladas en el análisis de este autor. Una discusión completa del tema puede hallarse en los artículos de PARSONS <sup>(67)</sup>, DELAHAY <sup>(42)</sup> y en un reciente libro de MARIANOVSKY <sup>(68)</sup> en los que hemos basado este tratamiento.

El efecto de la estructura de la doble capa, en la descarga de una especie, está determinado por la modificación del potencial efectivo que existe entre la especie que se descarga y el electrodo. Las especies a descargarse se acercan al electrodo, y si suponemos que el centro de los iones que intervienen en el proceso, se ubican en el plano externo de Helmholtz, la caída de potencial en la doble capa difusa no afecta la velocidad de la reacción. Todo ocurre como si el potencial efectivo se redujera en un valor igual al potencial en el plano externo de Helmholtz. A efectos de la cinética del proceso se debe considerar entonces como potencial al valor  $E - \phi_2$ .

Se ha visto en el capítulo 2 que para el caso en que no existe adsorción específica, el valor absoluto del potencial en el P.M.A. (o P.E.H.) disminuye con la concentración del electrolito soporte. A partir de la expresión 2-18 y considerando potenciales suficientemente alejados del potencial de carga cero, se puede calcular con bastante precisión los valores de  $\phi_2$  mediante la expresión siguiente

$$\phi_2 = \text{const} + \frac{R.T}{F} \ln C - \frac{2RT}{F} \ln \phi^M \quad (3-13)$$

donde  $C$  es la concentración de la solución y  $\phi^M$  potencial en el metal

Si las partículas que intervienen en el proceso son iones, debido a la acción electrostática del campo, su concentración en las cercanías del electrodo debe ser diferente a su concentración en el seno de la solución. La modificación de la concentración en ausencia de adsorción específica, sigue la distribución de Boltzman y está dada por

$$C_i \text{ (P.M.A)} = C_i^s \exp\left(\frac{-ZF\phi_2}{R.T}\right) \quad (3-14)$$

Como la modificación de la concentración afecta la velocidad de descarga de las especies cargadas, son dos los efectos que modifican la velocidad de la reacción por modificación del potencial  $\phi_2$  y que se deben tomar en cuenta al plantear las ecuaciones de la cinética del proceso.

En el caso de las fotocorrientes no parecen aplicarse las correcciones que hemos señalado. En efecto, si la variación de las fotocorrientes con la fuerza iónica del medio se debiera a la influencia del potencial en el P.M.A. sobre el proceso de intercambio de carga en el electrodo a través de los efectos mencionados, debería ser posible encontrar alguna forma de representación gráfica que, tomando en cuenta las correcciones por modificación de  $\phi_2$  con la fuerza iónica del medio, permita encontrar una única curva para la variación de las fotocorrientes con el potencial del electrodo a distintas fuerzas iónicas. La figura 21 muestra cuál es el comportamiento de las fotocorrientes para una misma concentración de atrapador y diferentes fuerzas iónicas en función del potencial, sin considerar ningún tipo de corrección.

Para el caso de un proceso de electrodo del tipo  $Ox + ne^- \rightarrow Red$  DELAHAY (69) y col. han propuesto que si la corrección de FRUMKIM fuera aplicable, la representación gráfica  $i e^{\frac{ZF\phi_2}{RT}}$  en función  $E - \phi_2$  debería conducir a una única curva; y así se verifica en la práctica,



para numerosos procesos . En el caso de las fotocorrientes esto no ocurre y la representación gráfica de  $I_F^{1/2} e^{\frac{zF\phi_2}{RT}}$  en función de  $E - \phi_2$  conduce a curvas muy semejantes a las de la figura 21.

La no aplicabilidad de la corrección de Frumkin se puede justificar por las siguientes razones.

- i) la velocidad del proceso no está controlada por la velocidad de transferencia de carga en donde el papel del ión lo desempeña el electrón hidratado,
- ii) el espesor de la doble capa no resulta mucho mayor que el espesor de la capa de reacción (que se puede considerar del orden de la distancia de máximo alcance  $\delta$  definida en la presentación del modelo).

### 3.2.2 Corrección de Matsuda - Delahay

Existe otro factor que se debe considerar además de la corrección de Frumkin, y que fué señalado por MATSUDA y DELAHAY<sup>(70,71,72)</sup>. Para procesos muy rápidos, el espesor de la capa de difusión puede resultar del orden del espesor de la doble capa difusa, o menor. En ese caso los procesos difusionales se verifican en un gradiente de potencial finito que está determinado por el campo eléctrico que existe en la doble capa difusa. Las especies que difunden no siguen entonces el comportamiento que prevee la ecuación normal de difusión sino que se comportan siguiendo una ecuación de difusión modificada por la presencia del campo representada por:

$$\text{Flujo} = D \left( \frac{\partial c}{\partial x} + \mu c \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (3-15)$$

donde  $\mu$  es la movilidad de la especie y que se puede expresar por la relación

$$\mu = \frac{z.F.D}{R.T} \quad (3-16)$$

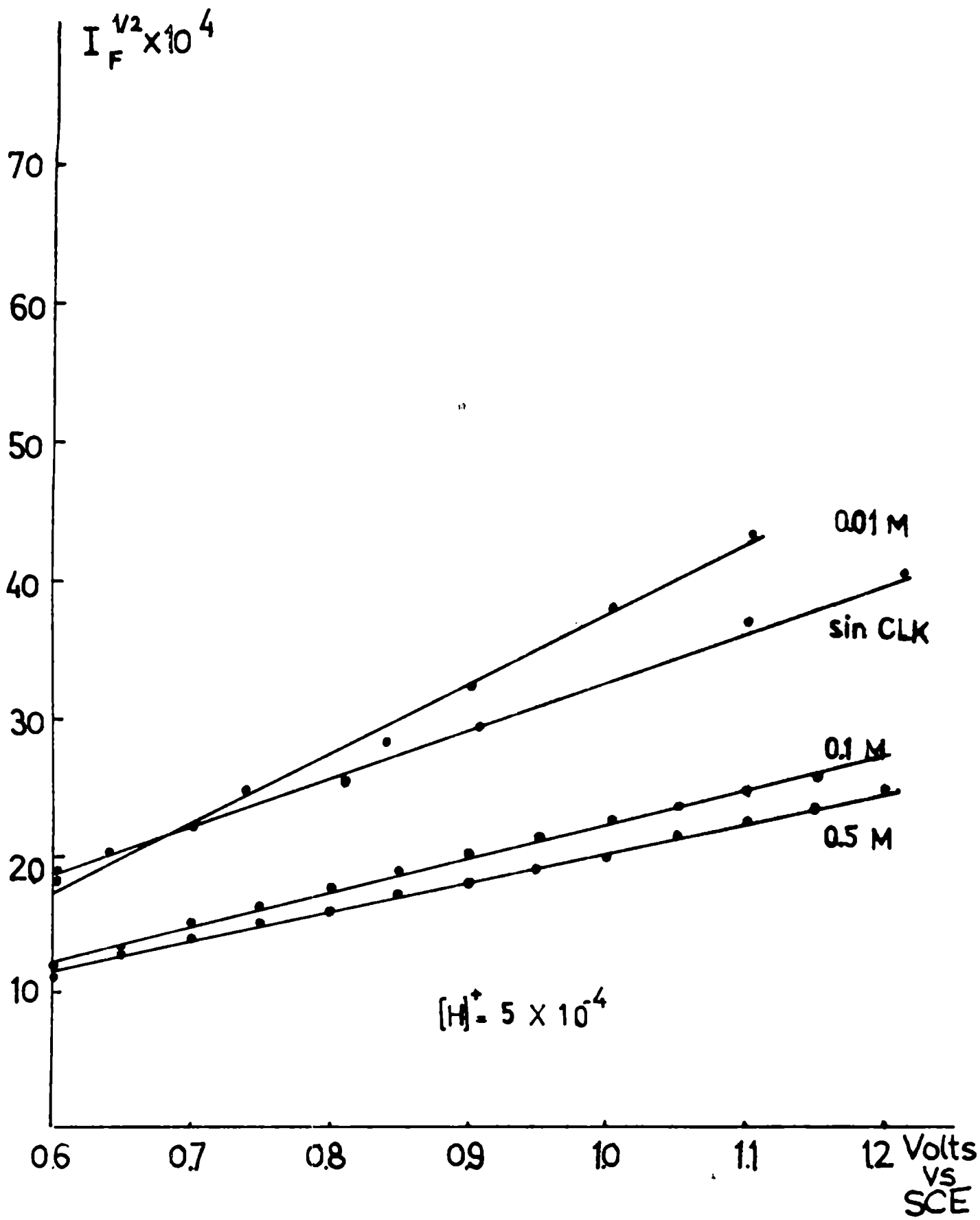


Fig. 21

Si ahora reemplaza en la ecuación dada por la segunda ley de Fick, resulta

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{z_i F}{RT} \left( c_i \frac{d\phi}{dx} \right) \right\} \quad (3-17)$$

donde el valor de  $\frac{d\phi}{dx}$  se puede obtener a partir de la teoría de la doble capa.

### 3.2.3 Modelo con influencia del campo

En nuestro trabajo hemos supuesto que el problema es similar al descrito cuando se considera la difusión del electrón hidratado. En efecto, se trata de una partícula negativa, que difunde hacia el electrodo, remontando un campo que tiende a alejarla del mismo. Resulta necesario considerar entonces, en la ecuación diferencial que plantea el modelo, un término que dé cuenta de esta repulsión hacia regiones más alejadas del electrodo. Es interesante hacer notar desde ahora, que este efecto debería provocar un aumento de las fotocorrientes, debido a que el número de electrones hidratados que alcanzarían el electrodo de vuelta se reduciría.

BARKER y col. trataron el problema desde el punto de vista de la teoría de las líneas de transmisión pero solo realizaron un análisis cualitativo del problema.

Para establecer la ecuación de difusión vamos a considerar nuevamente el esquema de producción y reacción de los electrones hidratados. Partiendo del modelo anteriormente propuesto, suponemos una distribución original de electrones hidratados previa a cualquier proceso de reacción o difusión, idéntica a la que hemos utilizado en el desarrollo del modelo simple; vale decir, entre el electrodo (o una distancia muy próxima a él) y un plano de máximo alcance se distribu-

yen por unidad de tiempo y volumen igual número de electrones hidratados. Estos electrones difunden y reaccionan o regresan al electrodo, y la ecuación diferencial que describe el proceso se puede expresar de la siguiente forma:

$$D_{e_{aq}} \frac{\partial^2 C_{e_{aq}}}{\partial x^2} - \frac{D_{e_{aq}} F}{RT} \left( C_{e_{aq}} \frac{d\phi}{dx} \right) - k_H + C_H + C_{e_{aq}} + K(\delta) [H(x) - H(x-\delta)] \quad (3-1)$$

$$= 0$$

donde se ha modificado la expresión (3-14) en el término difusional.

Para resolver esta ecuación se debe conocer en primer término la expresión de  $\frac{d\phi}{dx}$ . La teoría de la doble capa difusa que hemos presentado en el capítulo 2, establece una expresión compleja para  $\phi$ , dada por la ecuación

$$\phi(x) = \pm \frac{4RT}{ZF} \tan h^{-1} \left\{ \tan h \left( \frac{ZF\phi_2}{4RT} \right) \exp(-\kappa x) \right\}$$

Si se halla la derivada respecto de  $x$  de esta expresión y se introduce el resultado de la ecuación (3-18), resulta una expresión muy compleja que dificulta en principio el análisis del problema.

Se pueden realizar simplificaciones que no afectan demasiado el resultado final, y utilizar para  $\phi$  la expresión:  $\phi = \phi_2 \exp(-\kappa x)$

Hemos señalado en el capítulo 2 que esta aproximación es válida para valores de  $x$  alejados del electrodo y para valores de la carga sobre el electrodo no muy diferentes del máximo electrocapilar. En otras circunstancias existe gran diferencia entre las dos expresiones. La figura 22 muestra la diferencia que existe entre las dos expresio-

de $\Phi = \phi_2 L^{-1}$	de Gouy-Chapman
1 20 Å	1' 20 Å
2 30 Å	2' 30 Å
3 40 Å	3' 40 Å

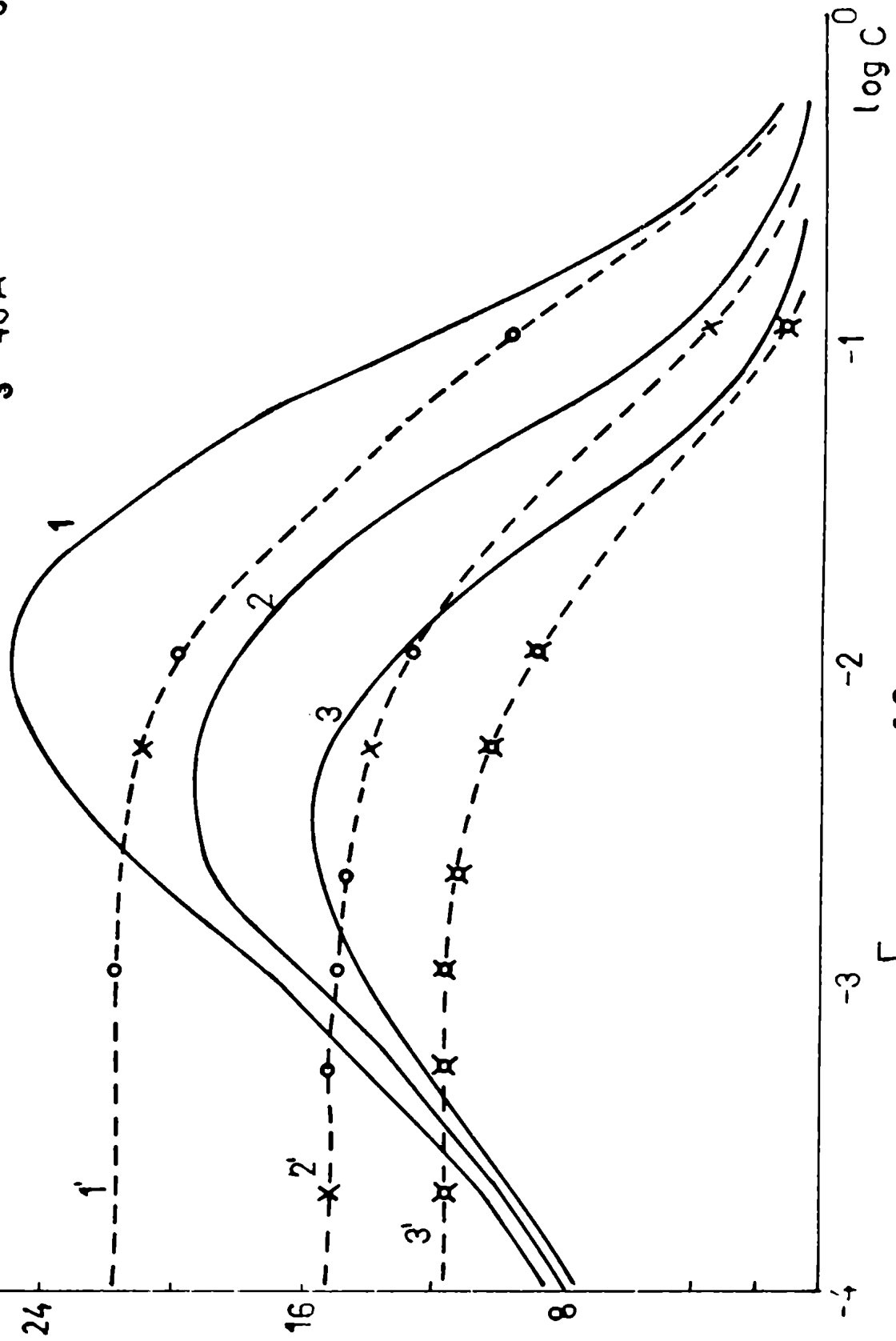


Figura 22

nes cuando se utilizan para calcular el campo eléctrico en la doble capa. Se observa que para distancias alejadas del electrodo, las diferencias se reducen.

La integración de la ecuación diferencial (3-18) se realiza en un rango de valores de  $x$  que supera ampliamente aquel en que existen diferencias apreciables entre las dos expresiones; por esta razón, como una primera aproximación al problema, la simplificación parece estar justificada.

La ecuación que resulta de reemplazar el valor de  $\frac{d\phi}{dx}$  calculado a partir de la expresión sencilla de  $\phi$  es:

$$D_{e_{aq}} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{F D_{e_{aq}} \kappa \phi_2 e^{-\kappa x}}{RT} \frac{\partial C_{e_{aq}}}{\partial x} + K(\delta) (H(x) - H(x - \delta)) - C_{e_{aq}} \left( \kappa_{H^+} C_{H^+} + \frac{D_{e_{aq}} F \kappa^2 e^{-\kappa x}}{RT} \right) = 0 \quad (3-19)$$

Esta ecuación debe aún ser corregida por la inhomogeneidad en la distribución de la concentración de ión hidrógeno, determinada por el campo en la doble capa. La concentración del atrapador será mayor en las regiones más cercanas al electrodo y será mayor entonces el número de electrones hidratados que desaparecen por reacción con el atrapador, lo que determinará un aumento en las fotocorrientes. Este a su vez será diferente según sea la fuerza iónica del medio.

La variación de la concentración de ión hidrógeno se puede expresar por la relación siguiente

$$C_{H^+} = C_{H^+}^S \exp\left(-\frac{F}{RT} \phi_2 \exp(-\kappa x)\right) \quad (3-20)$$

reemplazando la expresión de  $C_{H^+}$  por la ecuación (3-20) en la (3-19) se obtiene la expresión que hemos integrado para obtener la concentración estacionaria de electrones hidratados en presencia del campo de

la doble capa.

$$D_{eaq} \frac{\partial^2 C_{eaq}}{\partial x^2} + \frac{F D_{eaq} \chi \phi_2 e^{-\chi x}}{RT} \frac{\partial C_{eaq}}{\partial x} K(\delta) (H(x) - H(x - \delta)) - \left[ K_H^+ C_H^+ \exp\left(-\frac{F}{RT} \phi_2 \exp(-\chi x)\right) + \left(\frac{D_{eaq} F \chi^2 \phi_2 e^{-\chi x}}{RT}\right) \right] C_{eaq} = 0 \quad (3-21)$$

Las ecuaciones (3-19) y (3-21) se integraron en forma numérica. Se utilizó para ello el método de CHOLESKI para ecuaciones diferenciales de segundo orden<sup>(73)</sup>. El cálculo se programó en FORTRAN IV utilizando como base un programa de biblioteca BULL-GENERAL ELECTRIC. Un detalle del mismo y de la estructura del cálculo se describen en el Apéndice 2.

El programa se probó resolviendo numéricamente la ecuación (3-2) cuya solución analítica conocíamos, y que tiene la misma estructura que las ecuaciones (3-19) y (3-21), y en particular las mismas condiciones de contorno.

Un problema importante es evaluar el límite para el cual la concentración de electrones hidratados vale cero. Teóricamente, al resolver la ecuación en forma analítica, corresponde a distancia del electrodo infinita. En la práctica el cálculo exige fijar un valor finito de  $x$  como condición de contorno. Se recurrió entonces a un procedimiento iterativo que consiste en obtener la distribución de electrones hidratados con un determinado límite de integración, aumentar el valor de éste e iterar el cálculo hasta que las modificaciones en la concentración estacionaria resultaran muy pequeñas. Previamente se debió analizar la influencia de otros parámetros de valor arbitrario ( $K(\delta)$ ,  $\delta$ ) que también influían en los resultados del cálculo.

Se encontró de esta forma que un límite de integración de 1000 Å resulta adecuado para el cálculo.

La figura 23 muestra la distribución estacionaria de electrones en función de la distancia al electrodo (recuérdese que ahora está

desplazada hasta el P.M.A. que se toma como origen de coordenadas). Las curvas a y a' corresponden a la solución analítica y numérica de la ecuación (3-19) respectivamente. Se observa que la diferencia es muy pequeña. Estas curvas corresponden a un límite de integración de 200 Å y la diferencia se anula cuando, el límite se lleva a 1000 Å. En lo sucesivo se utilizará este último límite por considerarlo el más adecuado.

En las curvas a y a' se puede observar además que el máximo de la distribución no coincide con el valor del parámetro  $\delta$  utilizado. Este interesante resultado resulta del hecho que, de acuerdo al modelo propuesto, a la derecha del plano a distancia  $\delta$  sólo llegan electrones por difusión, en tanto que a distancias comprendidas entre el plano y el electrodo llegan por difusión y por el proceso de emisión; con lo que resulta una densidad mayor a menor distancia del electrodo.

La curva b corresponde a la resolución numérica de la ecuación (3-18) o sea teniendo en cuenta la influencia del campo en la doble capa. Se observa que existe un desplazamiento en el máximo de la distribución estacionaria hacia regiones más alejadas del electrodo. Este efecto describe en forma cualitativa el comportamiento esperado; el campo en la doble capa difusa, actúa impidiendo el regreso de los electrones hidratados al electrodo, los arrastra hacia regiones más alejadas del mismo y favorece su captación por el ión hidrógeno; en consecuencia las fotocorrientes aumentan.

La fotocorriente se puede calcular a partir de la curva de distribución estacionaria, por dos procedimientos que han resultado ser equivalentes

i) Calculando el área debajo de la curva de la figura 23

$$S = \int_0^{\infty} C_{e_{aq}}(x) dx$$



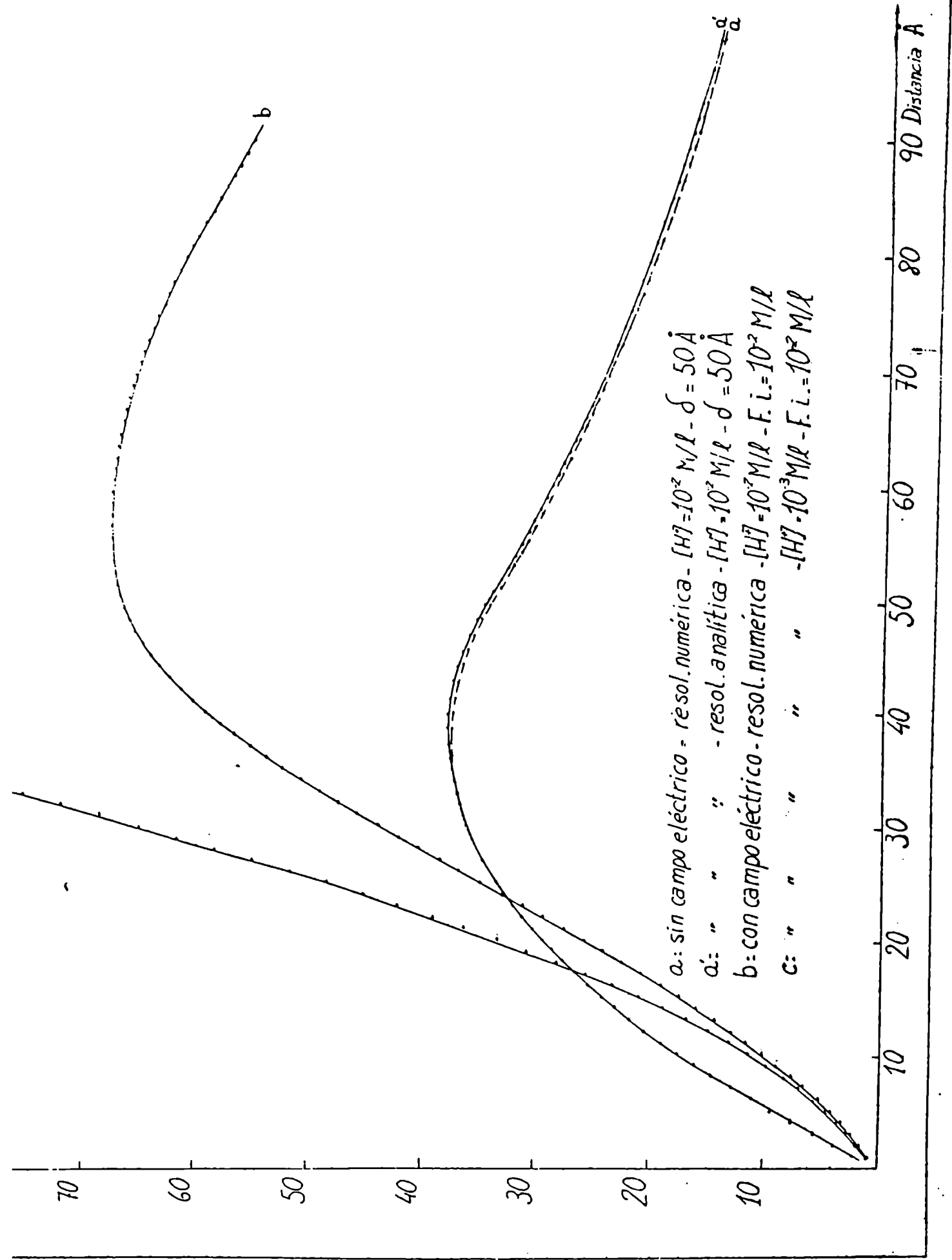


Fig. 22

y obteniendo el valor de la fotocorriente mediante la expresión

$$I_F = k_{H^+} \cdot C_{H^+} \cdot V_{H^+} \cdot S$$

El coeficiente  $V_{H^+}$  representa el número de transferencia electrónico para la desaparición de electrones hidratados por reacción con e<sup>+</sup> ión hidrógeno. Indica el número de electrones que se pierde en forma permanente del electrodo, por cada electrón hidratado que es capturado. Fué definido por BARKER y col.<sup>(19)</sup> y su relación con el mecanismo de las fotocorrientes se discute más adelante. Por ahora y sin justificación lo consideramos igual a dos (2) (ver más adelante)

ii) Calculando la diferencia entre la corriente emitida y la corriente que regresa al electrodo debida a los electrones que son capturados en el electrodo y que se expresa por la relación

$$I_F = V_{H^+} \cdot \left[ I_{e^-} - F \cdot \text{Deaq} \left( \frac{\partial C_{\text{eaq}}}{\partial x} \right)_{x=0} \right]$$

A partir de esta última expresión se observa que la corriente de vuelta al electrodo se obtiene de la pendiente al origen de la curva de distribución estacionaria. Para su comprobación se debía verificar previamente que la pendiente no se modifica con el paso de integración se realizó el cálculo eligiendo un paso de integración tal que al variarlo no produjera modificaciones apreciables en la pendiente. Se comprobó que utilizando pasos de 0.1 Å y 1 Å los resultados no se modificaban, de manera que se utilizó el paso de 1 Å a efectos de reducir el tiempo de máquina, que resulta bastante apreciable cuando se integra hasta 1000 Å.

El cálculo se programó a fin de obtener las fotocorrientes en función de la concentración de ión hidrógeno, para soluciones de varias fuerzas iónicas, y utilizando en cada caso varios valores de la carga sobre el electrodo.

En las ecuaciones a integrar lo que aparece no es la carga sobre

el electrodo, sino el potencial en el plano de máxima aproximación. Para cada fuerza iónica, se calculó el valor del potencial en el plano de máxima aproximación, para varios valores de la carga sobre el electrodo, utilizando la teoría de Gouy Chapman. Para el caso de las soluciones de ClK, que presentan adsorción específica, se obtuvieron los datos de tablas preparadas por PARSONS.<sup>(35)</sup> Es importante aclarar, teniendo en cuenta la versión FORTRAN del programa que figura en el Apéndice, que los datos de  $\phi_2$  se incorporan como valores positivos, lo que se toma en cuenta debidamente en el diagrama del cálculo. La tabla 1 da los potenciales en el P.M.A. en función de  $q^M$ .

En la literatura se mencionan diferentes valores para la constante de velocidad de la reacción del electrón hidratado con el ión hidrógeno. En los cálculos se utilizaron los valores extremos. En todos los casos el cálculo muestra que las fotocorrientes a concentración de ión hidrógeno constante aumentan con la dilución, salvo en las zonas cercanas a  $10^{-2}M$  en que el aumento es muy poco pronunciado e incluso llega a observarse una pequeña inversión. Es de especial interés, en apoyo al modelo, que esta inversión aunque pequeña está de acuerdo con resultados experimentales que se mencionan en el capítulo 1.

La figura 24 muestra las pendientes al origen de la curva de distribución estacionaria para soluciones que no presentan adsorción específica.

Los potenciales en el P.M.A. se han calculado utilizando la teoría de Gouy-Chapman y utilizando un valor de  $K(\delta) = 3 \times 10^{-5}$ , sin efectuar la corrección por la variación de la concentración de ión hidrógeno con la distancia. Este cálculo fué realizado antes de contar con nuestros resultados experimentales cuantitativos; cualitativamente se corresponde muy bien con los valores obtenidos por DELAHAY y SUSBIELLES.<sup>(12)</sup>

Nuestro modelo permite intentar una comparación cuantitativa con los datos experimentales. Se estudian para ello soluciones de varias fuerzas iónicas y para cada una de ellas varias concentraciones de

ión hidrógeno. Hemos mencionado que el cálculo tiene sentido realizarlo para un valor determinado de la carga sobre el electrodo; por esa razón se ha elegido la carga de  $-10 \mu$  culombs y se procede a ajustar el valor del parámetro  $\delta$  hasta obtener un comportamiento semejante al real.

Las tablas 2,3,4 resumen los resultados que se han obtenido a partir de nuestro modelo, para diversos valores de los parámetros que se han estudiado.

La figura 25 muestra los resultados obtenidos utilizando los datos de la tabla 2. Se superponen los resultados experimentales con el objeto de apreciar el grado de semejanza que existe entre los resultados del modelo teórico y los resultados experimentales.

La coincidencia es aceptable. Podría mejorarse aún más, ajustando cuidadosamente los parámetros a los que se ha dado valores mas o menos arbitrarios y que son fundamentalmente: la distancia del plano de máximo alcance por emisión  $\delta$  y el valor de  $K(\delta)$  y en cierta medida aunque menor, el valor del límite de integración.

Es importante señalar cuales son las limitaciones del modelo que hemos presentado y el rango de validez del mismo:

- i) se desconoce el área efectiva del electrodo en el proceso de emisión y su variación con el potencial del electrodo
- ii) la suposición de una distribución homogénea de electrones hidratados previa a los procesos de reacción no corresponden probablemente a la realidad. El problema solo se podría resolver si se conociera la distribución de velocidades de los electrones fotoemitidos en solución. Hemos planteado el problema utilizando otro tipo de distribuciones; por ejemplo localización en un único plano, pero en este caso los resultados teóricos apartan totalmente del comportamiento real del sistema.
- iii) la emisión total para una determinada carga sobre el electrodo y para diferentes valores de la fuerza iónica probablemente no sea correcto considerarla constante. En efecto, al variar la fuerza iónica

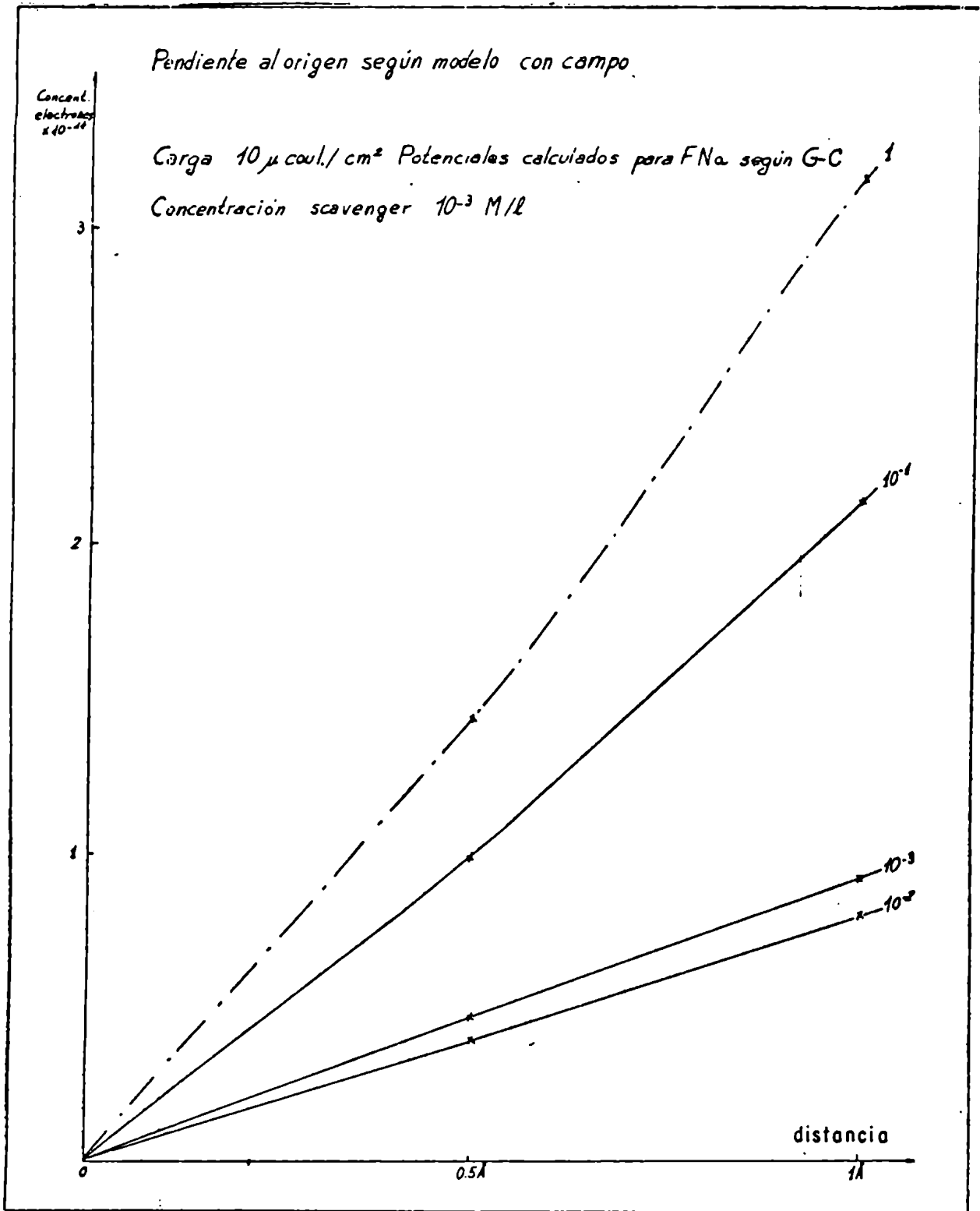


Fig. 24

Tabla 1

Potenciales en el plano externo de Helmholtz ( $\phi_2$ )

Fuerza iónica	q	$-\phi_2$
M/l	M Cl <sub>2</sub> /cm <sup>2</sup>	volts
0.02		0.1636
0.1	-20	0.1226
1		0.0669
0.02		0.1287
0.1	-10	0.0888
1		0.0424
0.02		0.0331
0.1	0	0.0249
1		0.0372

Tabla 2

Fotocorrientes según modelo (  $\mu A$  )

$k_{eaq} + H + = 2.4 \times 10^{10} M^{-1} \text{seg.}$

K (E)	C <sub>H+</sub>	F.I		0.1		0.01		0.01	
		M/l	M/l	M/l	M/l	M/l	M/l	M/l	M/l
5 X 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	2.1	2.0	13.2	12.4	18.8	15.4		
	10 <sup>-3</sup>	9.0	8.4	17.5	15.6	21.7	15.6		
	10 <sup>-2</sup>	17.8	15.4	20.8	17.7				
	5 X 10 <sup>-2</sup>	20.4	18.5						
	10 <sup>-1</sup>	21.2	19.5						
7 X 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	3.0	2.3	18.5	17.4	26.2	21.6		
	10 <sup>-3</sup>	13.6	11.3	24.4	21.8	30.4	22.0		
	10 <sup>-2</sup>	27.6	21.5	29.2	24.8				
	5 X 10 <sup>-2</sup>	28.6	26.2						
	10 <sup>-1</sup>	29.2	27.5						
9 X 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	3.8	3.6	23.6	21.4	33.8	27.6		
	10 <sup>-3</sup>	16.3	14.2	31.4	28.2	39.1	28.2		
	10 <sup>-2</sup>	30.2	27.6	37.6					
	10 <sup>-1</sup>	38.1	35.4						

° utilizando la ec. 3-19

utilizando la ec. 3-21

Tabla 3

Fotocorrientes según modelo ( $\mu\text{A}$ ) (ec. 3.21)

$$k_{\text{eaq}} + \text{H}^+ = 2.1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

$K(\delta)$	$C_{\text{H}^+}$	0.1	0.01	0.001
$\text{M}/\text{cm}^3\text{seg}$	$\text{M}/\text{I}$	$\text{M}/\text{I}$	$\text{M}/\text{I}$	$\text{M}/\text{I}$
$5 \times 10^{-5}$	$10^{-4}$	1.9		18.5
	$10^{-3}$	8.5	17.2	21.5
	$10^{-2}$	16.5	20.6	
	$10^{-1}$	20.1		
$7 \times 10^{-5}$	$10^{-4}$	2.6		26.0
	$10^{-3}$	12.0	24.1	30.2
	$10^{-2}$	23.0	29.0	
	$10^{-1}$	29.2		
$9 \times 10^{-5}$	$10^{-4}$	3.3	23.2	32.5
	$10^{-3}$	15.4	21.2	38.9
	$10^{-2}$	29.6	27.4	
	$10^{-1}$	38.1		



Tabla 4

Fotocorriente según modelo ( $\mu A$ )

$k_{\text{eq}} + H^+ = 14 \times 10^{10}$  (ec. 3-21)

$K(J)$	$C_{H^+}$	0.1	0.01	0.001
$M/cm^2 \cdot sec$	$M/l$	$M/l$	$M/l$	$M/l$
$5 \times 10^{-5}$	$10^{-4}$	1.2		17.8
	$10^{-3}$	7.1	16.4	21.2
	$10^{-2}$	15.2	20.2	
	$10^{-1}$	20.0		

# VARIACIÓN DE LAS FOTOCORRIENTES CON LA FUERZA IÓNICA

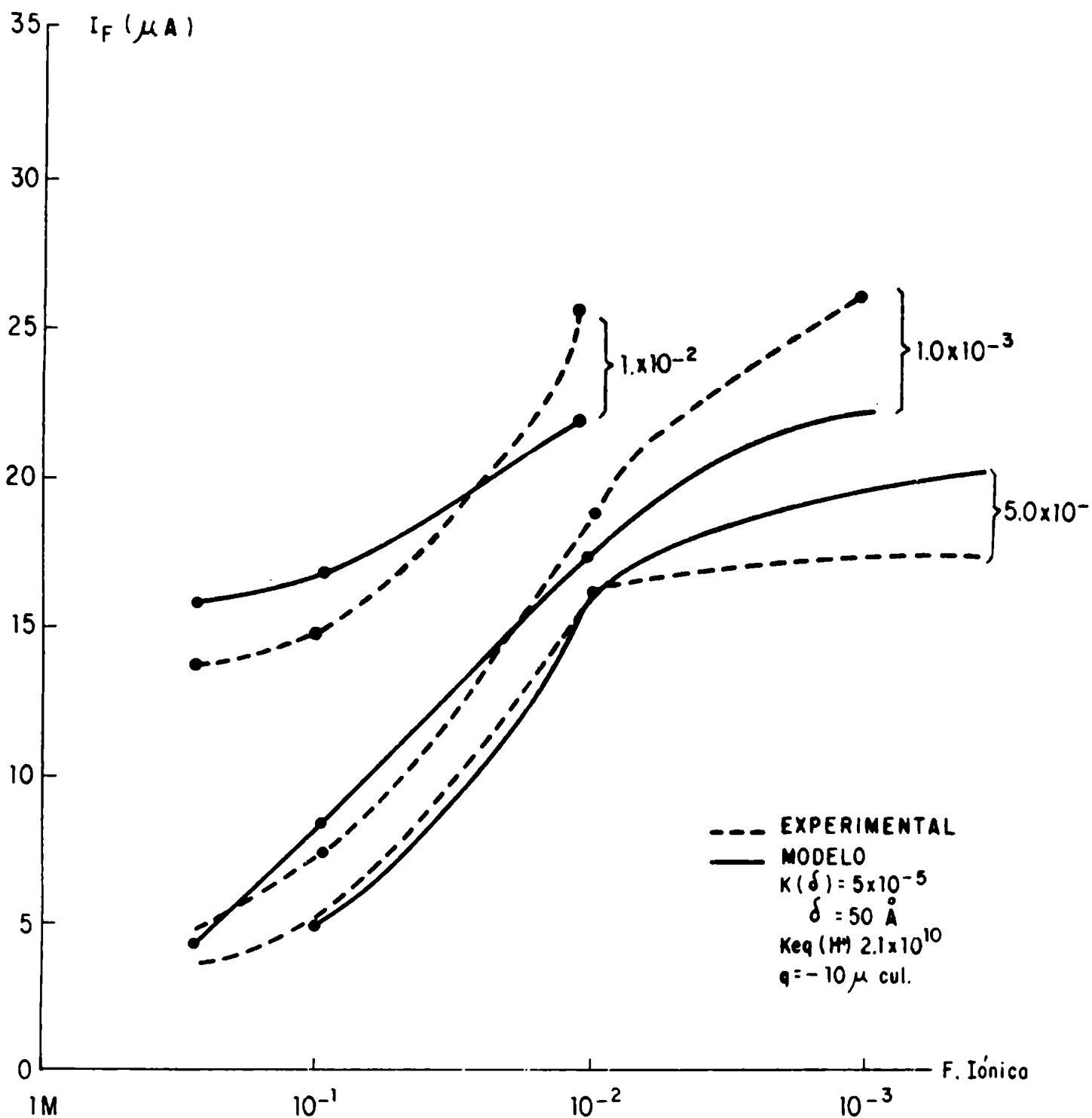


Fig. 25

del medio se modifica el potencial en el plano de máxima aproximación; si la fotoemisión estuviera controlada de alguna forma por la altura de la barrera de potencial en la superficie del mercurio, el campo en la doble capa difusa afectaría la forma y altura de la barrera, y por consiguiente la fotoemisión. Pero creemos importante señalar que en ese caso la disminución de la fuerza iónica del medio debería producir una disminución de las fotocorrientes; porque para un mismo valor de el potencial del electrodo, a diferentes fuerzas iónicas, corresponden valores de  $E - \phi_2$  menores, a mayor dilución. Como en nuestro modelo ese efecto no se incluye, los valores que prevee y que están determinados solamente por la difusión en un campo de mayor gradiente a medida que aumenta la dilución, podrían resultar mayores que los reales.

De las consideraciones anteriores pueden extraerse algunas conclusiones: si bien las fotocorrientes varían con la dilución, no debería atribuirse todo el efecto a la influencia del campo eléctrico sobre la difusión; pero no parece justificado atribuirlo por completo a la modificación del potencial efectivo en las proximidades del electrodo. Además es razonable esperar, y así parecen confirmarlo nuestros resultados, que la concordancia con los datos experimentales resulte adecuada en un rango de concentraciones lo suficientemente bajas como para estar dentro de la zona en que la teoría de la doble capa se aplica sin limitaciones y que ha probado ser eficaz en el análisis de otros problemas electroquímicos.

Consideramos que cualquier coincidencia con los datos experimentales para fuerzas iónicas altas, debe considerarse fortuita, al menos en base a nuestro conocimiento actual del fenómeno.

De la observación de las tablas surge un resultado curioso. El modelo prevee proporcionalidad entre las fotocorrientes y la intensidad de la radiación luminosa, pero esta proporcionalidad no se cumple en la misma medida para todo el rango de concentraciones. Este resul-

tado importante no fué aún verificado experimentalmente porque fué deducido teóricamente cuando se había completado el programa de experiencias; hemos mencionado la necesidad de mantener una disposición geométrica invariable y condiciones experimentales fijas, para obtener resultados comparables.

Esta es una cuestión que se ha contemplado en el programa de trabajo del laboratorio, ya en desarrollo

### 3.2.4 El coeficiente estequiométrico

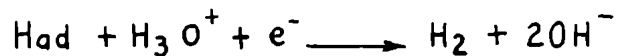
Hasta ahora solo hemos considerado el proceso único por el cual desaparecen los electrones hidratados a través de la reacción 2 a Pero los átomos de hidrógeno formados pueden participar también en procesos de electrodo. El hidrógeno atómico no se adsorbe apreciablemente en la superficie del electrodo cuando éste se encuentra negativamente polarizado. Existen pruebas que justifican esta afirmación:

i) Las curvas electrocapilares para  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  1N+OHK 0.01N coinciden con las curvas de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  1N y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  0.01 N, dentro de un margen de algunas décimas de tensión superficial. La expresión de Gibbs  $\Gamma_H = - \frac{d\gamma}{d\mu_H}$  permite calcular el exceso superficial de átomos de hidrógeno en equilibrio con iones hidrógeno. Se encuentra un valor de  $\Gamma_H$  muy pequeño, lo que indica que el recubrimiento de la superficie con hidrógeno atómico no puede ser superior al 0.05%.

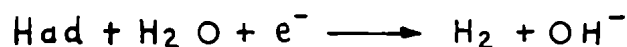
ii) La presencia de hidrógeno atómico adsorbido debería incrementar la capacidad de la doble capa. GFAHAME demostró que para soluciones de HCl 0.1N y ClLi 0.1N no se encuentran diferencias mayores que el 2% en las curvas de capacidad diferencial de la doble capa.<sup>(76)</sup> La conclusión que se puede obtener de estas experiencias es que no existe una pseudocapacidad asociada a la adsorción de átomos de hidrógeno y que es muy probable que la eliminación de los átomos de hidrógeno adsorbidos se produzca en forma muy rápida comparada con la velocidad del proceso de descarga del ión hidrógeno.

Considerando la reacción de neutralización del ión hidrógeno como el paso fundamental, se forman en este proceso átomos de H

Los átomos de hidrógeno pueden convertirse en forma muy rápida en hidrógeno molecular por algún mecanismo de transferencia de carga tales como



o el proceso equivalente que involucra una molécula de agua



Para el segundo paso, en la formación del hidrógeno molecular, diversos autores se inclinan por uno u otro mecanismo (con preferencia al primero), aunque en rigor no existen evidencias concluyentes acerca de cual es el verdadero mecanismo.

Si los átomos de hidrógeno que son convertidos en hidrógeno molecular por alguno de los procesos de transferencia de carga fueran eliminados del medio por algún atrapador que se agregase a la solución y no interfiera en la cinética del paso fundamental, se debería encontrar una reducción en un factor 2 de la corriente farádica, a potencial constante. No se conocen sin embargo atrapadores de átomos de hidrógeno que simultáneamente no modifiquen la cinética del primer paso.

El estudio de las fotocorrientes proporciona un método para analizar que tipo de reacción se produce con los átomos de hidrógeno formados, independientemente del mecanismo de formación de los mismos. Con ayuda de la luz, el primer paso del mecanismo se produce sin la descarga de los iones hidrógeno en electrodo, como origen de los átomos de hidrógeno. Esto tiene dos ventajas respecto del proceso farádico:

- i) se pueden obtener átomos de hidrógeno trabajando en un rango de potenciales en los que el electrodo se comporta como idealmente polarizado
- ii) la región de difusión es mucho más extensa que la capa de reacción

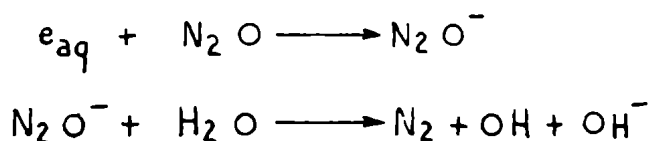
en el proceso farádico.

BARKER<sup>(77)</sup> estudió la variación de las fotocorrientes que produce el agregado de etanol al sistema. El etanol tiene la propiedad de actuar como atrapador de átomos de hidrógeno.

El producto de esta reacción puede a su vez participar en procesos de oxido-reducción en el electrodo, de manera que la interpretación se complica; pero es posible trabajar en un rango de potenciales donde la contribución de estos procesos sea mínima, o resulte posible diferenciarlos de los que se deben atribuir a las fotocorrientes. Además el etanol no participa probablemente en reacciones con el electrón hidratado, de manera que es un atrapador ideal de átomos de hidrógeno en presencia de electrones hidratados. La constante de velocidad de la reacción  $H + CH_3 - CH_2 OH$  es igual a  $1.5 \times 10^7 M^{-1} seg^{-1}$  (78). El radical  $CH_3 \dot{C}HOH$  formado, reacciona muy lentamente con el electrón hidratado debido al hecho que tiende a convertirse en un ión carbonio en lugar de dar un carbo anión.

Los resultados obtenidos por Barker en presencia de alcohol pueden sintetizarse así:

- i) a potenciales suficientemente negativos, la introducción de alcohol al sistema provoca una disminución en el valor de las fotocorrientes. Se ha encontrado una reducción en un factor dos comparada con las fotocorrientes en ausencia de alcohol. Si los potenciales no son muy negativos (por ejemplo próximos a -1.0 volt), se producen procesos de electrodo que provienen de la oxidación del radical alcohólico, y la disminución de las fotocorrientes resulta muy pronunciada
- ii) a - 1.4 volt la reoxidación del radical alcohólico es muy lenta y las fotocorrientes que se obtienen para soluciones de  $N_2O$  y  $FNu$  permiten afirmar que el número estequiométrico para el proceso  $e_{aq} + N_2O$  es igual a 2. Esto es así porque a partir del mecanismo de reacción del electrón hidratado con el  $N_2O$  es posible establecer que



La vida media del  $N_2O^-$  es muy pequeña (posiblemente el orden del nanosegundo) de manera que la captura del primer electrón conduce a la formación del radical  $OH^-$ . Como el par  $OH/OH^-$  tiene un valor del potencial de reducción muy alto, la velocidad de reducción es muy alta y está controlada por difusión, con lo que se hace prácticamente igual a su velocidad de formación. Esto significa que por cada electrón hidratado capturado, se pierde uno más por reducción del radical  $OH$  y como resultado neto se pierden dos electrones del electrodo. El agregado de alcohol a la solución elimina los radicales  $OH$  dado que el etanol se comporta como atrapador de radicales  $OH$ .

iii) si se compara el comportamiento de soluciones de  $H_3O^+$  y  $N_2O$  para concentraciones que se hallan en relación inversa a sus constantes de velocidad de reacción con el electrón hidratado, las fotocorrientes resultan iguales, lo que permite extender al  $H_3O^+$  el razonamiento anterior

iv) el agregado de  $H_3O^+$  a soluciones de  $N_2O$  no provoca variaciones de las fotocorrientes. Si el número estequiométrico para el  $H_3O^+$  fuera 1 se debería esperar una disminución de las fotocorrientes en todo el rango de potenciales.

Con esta argumentación resulta posible justificar la introducción de un número estequiométrico igual a 2 en el modelo. En realidad esto es válido para potenciales catódicos relativamente altos para los cuales la reacción de los átomos de hidrógeno en la superficie provoca la pérdida de un electrón más, por cada electrón hidratado capturado. A potenciales catódicos bajos se puede producir la reoxidación de los átomos de hidrógeno con la consiguiente disminución en las fotocorrientes. Es muy probable que para esos potenciales la reacción que predomine sea  $H_2O + H \longrightarrow H_3O^+ + e^-$  y que a medida que aumenta el potencial

se establezca una competencia entre los dos procesos.

GERISCHER<sup>(79)</sup> plantea que la eficiencia del ión hidrógeno como atrapador es sorprendente; se debería esperar que debido a la reacción de reoxidación, cada átomo de hidrógeno que se acerque al electrodo se reoxide, disminuyendo de esa forma la magnitud de las fotocorrientes. Para el caso del  $N_2O$  esta reoxidación no existe y por esa razón a potenciales bajos las fotocorrientes son superiores a las correspondientes del ión hidrógeno.

En el modelo que hemos presentado, la utilización del factor estequiométrico 2 ha conducido a una buena coincidencia con los datos experimentales considerando todas las variables en juego. Esta coincidencia no queremos presentarla como una prueba absoluta en favor del mecanismo postulado; aunque dentro de las posibilidades del modelo tal cual está planteado, surge como la forma más adecuada para explicar los datos experimentales.<sup>(108)</sup>

### 3.3. El electrón hidratado

La base del modelo que hemos desarrollado, radica en la existencia de dos procesos i) la difusión del electrón hidratado ii) reacción del electrón hidratado con el ión hidrógeno.

Se ha supuesto que la reacción del electrón hidratado con el ión hidrógeno está controlada cinéticamente. La constante de velocidad de esta reacción ha sido determinada por varios autores y los valores que se presentan en la literatura varían entre  $2.07 \times 10^{10-1-1} M \text{ seg}^{-1}$  y  $2.36 \times 10^{10-1-1} M \text{ seg}^{-1}$  (80,81)

La reacción del electrón hidratado con el ión hidrógeno parece en principio muy similar a la reacción del ión oxhidrilo con el ión hidrógeno  $OH_aq^- + H_aq^+ \rightarrow H_2O$ . Sin embargo las constantes de velocidad de ambas son diferentes. En efecto para la reacción del ión  $OH^-$  la constante de velocidad es de  $1.3 \times 10^{11-1} M^{-1} \text{ seg}^{-1}$  (82) y no se ha aclarado aún la razón de tanta diferencia con la reacción similar del ión hidrógeno.

Un problema importante es determinar si las reacciones que estamos considerando están controladas o no por difusión. Si se calcula el límite difusional se obtiene un valor para la constante que es seis



veces mayor que el determinado experimentalmente. El cálculo mencionado se realiza de acuerdo con el tratamiento de DEBYE<sup>(83)</sup> para reacciones controladas por difusión, en soluciones de electrolitos:

$$k_D (e_{aq}, H^+) = 4\pi \cdot R_{ex} \cdot D_{ex} \cdot N \left\{ \frac{z_e z_x e^2}{R_{ex} E kT} / \left( \exp \left[ \frac{z_e z_x e^2}{R_{ex} E kT} \right] - 1 \right) \right\}$$

donde  $k_D (e_{aq} + H^+)$  es la constante de velocidad de reacción para el proceso difusional de las especies  $e$  y  $x$  cuyo radio de encuentro es  $R_{ex}$ ;  $E$  es la constante dieléctrica efectiva y  $D_{ex}$  la constante de difusión. El valor del parámetro  $R_{ex}$  no se conoce con precisión. Además se debería emplear en la expresión un valor de la constante dieléctrica del solvente que es diferente de la constante dieléctrica del solvente puro, dado que no resulta igual en las cercanías de un ión y en presencia de un campo eléctrico intenso como el que existe en la doble capa, esas correcciones no se han realizado y por lo tanto los cálculos son estimativos.

En la tabla 5 se muestran los resultados del cálculo de límites difusionales de las velocidades de encuentro para reacciones del electrón hidratado con varias sustancias. El cálculo se realiza tomando un radio de  $2.7 \text{ \AA}$  para el electrón hidratado<sup>(84)</sup> y una constante dieléctrica igual a 80.

La marcada diferencia que existe entre los valores teóricos y los observados parece indicar que para las reacciones  $e_{aq} + H^+$  y  $e_{aq} + e_{aq}$  no existe control difusional. Para el caso de la reacción  $e_{aq} + H^+$  este resultado es particularmente sorprendente, por cuanto el valor de la energía de activación del proceso<sup>(85)</sup> es de  $3.2 \text{ Kcal/mol}$  que corresponde a la de un proceso controlado difusionalmente. Esto indica probablemente que la reacción no implica un mecanismo simple, dado que la ener

Tabla 5

Cálculo límites difusionales

Reacción	calc	$10^{-1}$ M seg	observ
$e_{aq} + O_2$	0.05		0.30
$e_{aq} + e_{aq}$	0.97		0.45
$e_{aq} + H_2O$	0.05		0.05
$e_{aq} + H_2O_2$	0.05		0.05

gía de activación esperada debería corresponder a la de un proceso controlado cinéticamente. ANBAR<sup>(78)</sup> sugiere que la reacción implica una cierta reorganización en la esfera de hidratación del electrón hidratado y afirma que se trata de un proceso que ocurre por un mecanismo cinético de segundo orden.

El estudio de la influencia de la fuerza iónica del medio sobre la cinética de las reacciones en las que participa el electrón hidratado ha permitido demostrar experimentalmente que está cargado negativamente con carga unitaria. Se midieron velocidades de reacción del electrón hidratado (obtenido mediante radiólisis por pulsos) con especies cargadas y no cargadas a diferentes fuerzas iónicas. A partir de la teoría de Debye-Huckel y el modelo de Bronsted se prevee la relación siguiente entre las constantes de velocidad de reacción

$$\log \frac{k}{k_0} = 1.02 \times Z_a \cdot Z_b \frac{\mu^{1/2}}{1 + \alpha \mu^{1/2}}$$

donde  $k$  es la constante de velocidad a una fuerza iónica dada,  $k_0$  es la constante a fuerza iónica cero,  $\mu$  es la fuerza iónica y  $\alpha$  una constante de máxima aproximación entre iones. DAINTON y WATT<sup>(86)</sup> comprobaron que para el caso de reacciones entre el electrón hidratado y el  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  la relación se cumple y corresponde a la de una especie con carga negativa unitaria. THOMAS<sup>(87, 88)</sup> encontró que la modificación de la fuerza iónica del medio no afecta en forma apreciable la velocidad de la reacción entre el ión hidrógeno y el electrón hidratado cuando se trabaja a concentración de ión hidrógeno  $10^{-4}$  M.

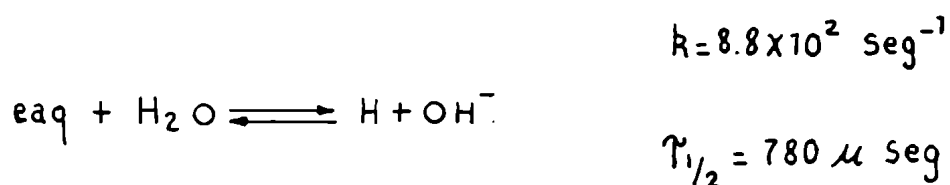
Este resultado es algo sorprendente. De todas maneras, aún en el caso más desfavorable para el modelo que hemos presentado, en que la variación de la fuerza iónica modificara las constantes de velocidad de reacción, las tablas 2,3,4 muestran que el efecto de la doble capa difusa subsiste y el modelo sigue siendo válido con modificaciones de las constantes de velocidad de hasta un 30%.

La reacción del electrón hidratado con el agua

Los cálculos de fotocorrientes a partir de nuestro modelo muestran que para concentraciones muy bajas de atrapador o sea prácticamente sólo con electrolito soporte, se debería obtener un valor nulo. Pero existen procesos que provocan la desaparición de electrones hidratados y que no se han tenido en cuenta en la formulación del modelo.

La reacción del electrón hidratado con el agua es de especial interés y ha sido extensamente estudiada en condiciones de radiólisis por pulsos, con precauciones extremas para evitar la presencia de impurezas. Los primeros trabajos indicaron que se trata de una reacción muy lenta, contrariamente a lo supuesto durante todo el período en que se intentó encontrar la especie electrón hidratado. En esas condiciones cualquier impureza reacciona con el electrón hidratado más rápidamente que éste con el agua. Además la producción de electrones hidratados debe realizarse en condiciones de dosis muy bajas para evitar los procesos que se producen con otras especies formadas durante la radiólisis del agua.

(89) Trabajando en condiciones de extrema pureza HART, GORDON y FIELDER encontraron un valor de  $K = 15 \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ . Aunque se expresa como una constante bimolecular, en realidad sigue una cinética de primer orden. FIELDER y HART confirmaron el valor anterior al que presentaron como el valor real y no como un límite superior; de acuerdo a esto queda

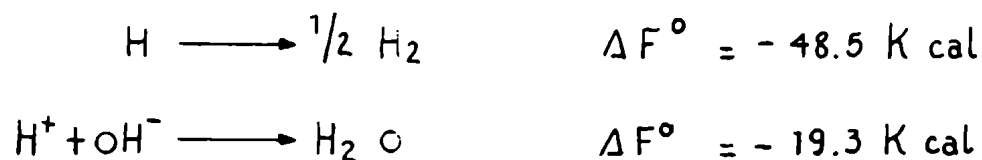


BAXENDALE<sup>(90)</sup> determinó a partir de los valores de la constante de velocidad para el proceso directo e inverso de la reacción  $e_{aq} + H_2O \rightleftharpoons H + OH^-$  las propiedades termodinámicas del electrón hidratado. A par-

tir de esos datos calculó la variación de energía libre

$$\Delta F^\circ = 6.3 \text{ K cal/mol}$$

Si se combina este valor con los valores conocidos para los procesos



Se obtiene  $\Delta F^\circ = -61.5 \text{ K cal}$

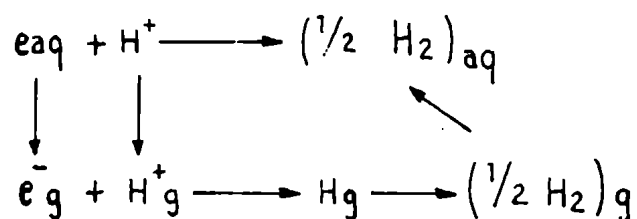
para el proceso



Como esta reacción define el potencial de oxidación en la escala convencional que considera al par  $\frac{1}{2} \text{H}_2 / \text{H}^+ = 0$ , se puede obtener el potencial de oxidación del electrón hidratado igual a 2.7 volts.

Otros autores, a partir de valores más precisos de las constantes para los procesos directos e inverso han propuesto un valor de 2.58 volts.

A partir de estos datos se puede calcular la energía de hidratación mediante el ciclo siguiente



Si se utiliza el valor propuesto por RANGLES<sup>(91)</sup> para la energía de hidratación del ión hidrógeno-260.5 Kcal resulta un valor de  $\Delta F_h^\circ$  igual a  $\sim -40$  Kcal que corresponde a  $\sim 1.82$  eV. Esta energía de hidratación es comparable a la energía de hidratación del anión ioduro, lo que implica que el tamaño del electrón hidratado debe estar en el orden de los 2 Å, valor que es muy semejante al obtenido por JORTNER<sup>(84)</sup> a partir de consideraciones teóricas, donde demuestra que la cavidad que contiene al electrón hidratado es menor que la cavidad que contiene al electrón en amoníaco.

#### La constante de difusión del electrón hidratado

En agua el electrón hidratado difunde con una velocidad superior a la autodifusión del agua. La constante de difusión ha sido determinada por SCHMIDT y BUCK<sup>(92)</sup> observando la formación y el decaimiento de la conductividad durante y después de la irradiación de una celda que contenía hidroxido de bario a pH 9.5. Experimentalmente lo que se determina es la conductancia equivalente del electrón hidratado, que resulta igual a  $170 \text{ cm}^2 \text{ equiv}^{-1}$ . A partir de este dato se obtiene la movilidad igual a  $1.77 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ seg}^{-1}$  y la constante de difusión igual a  $4.55 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ .

#### Otras reacciones del electrón hidratado

En muchos procesos fotoquímicos de transferencia electrónica se ha encontrado que la naturaleza del proceso se debe atribuir a la especie electrón hidratado, en lugar del átomo de hidrógeno. Esta especie se comporta como una especie de menor poder de reducción que el electrón hidratado. El potencial de oxidación del átomo de hidrógeno en la escala convencional es de 2.1 volts y es entonces bastante menor que el correspondiente al electrón hidratado. WALKER<sup>(93)</sup> estudio los mecanismos de los procesos

- i) metal alcalino y agua
- ii) descomposición electrolítica del agua
- iii) reducción cationica del agua.

Para todos estos procesos encontró que la formación de hidrógeno molecular debe atribuirse a la reacción  $e_{aq} + e_{aq}$ . El valor de la constante de velocidad de esta reacción ha sido determinado por MATHESON y RABANI<sup>(94)</sup> y su valor es igual a  $4.5 \times 10^9 M^{-1} \text{seg}^{-1}$ .

En las experiencias de fotocorrientes la concentración de electrones hidratados que se produce no supera probablemente el valor de  $10^{-11}$  moles/cm<sup>3</sup>. En esas condiciones la contribución a las fotocorrientes del mecanismo  $e_{aq} + e_{aq}$  resulta despreciable.

El otro aspecto importante que debemos mencionar es que se ha demostrado que numerosos aniones no reaccionan con el electrón hidratado; se cuentan entre ellos el  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$ ,  $OH^-$ .<sup>(78)</sup> Los cationes metálicos reaccionan con el electrón hidratado en la medida que existan diferencias apreciables entre los respectivos potenciales de oxidación. Por ejemplo se debe esperar que el  $Mg^{2+}$  reaccione muy lentamente con el electrón hidratado; y así ocurre en la práctica.

En esta breve discusión de los procesos de reacción del electrón hidratado, hemos mencionado sólo aquellos aspectos vinculados con el análisis de las fotocorrientes porque el tema del electrón hidratado constituye por sí solo un importante capítulo de la Química de Radiaciones.

## CAPITULO 4

Naturaleza del efecto fotoeléctrico en interfase. Posibilidades de aplicar las expresiones de la teoría del efecto fotoeléctrico en el vacío.

4.1 La teoría de Fowler

Debido a la naturaleza de la interfase resulta posible modificar sus propiedades fotoemisoras aplicando un pequeño potencial. Resulta conveniente antes de analizar la interfase metal solución realizar una breve revisión de la teoría del efecto fotoeléctrico en el vacío.

Las bases del tratamiento radican en la teoría del efecto fotoeléctrico tal como fué enunciada por Einstein

i) para una radiación de frecuencia  $\nu$  los electrones fotoemitidos poseen una velocidad máxima dada por la expresión

$$\frac{1}{2} m v_{\max}^2 = h\nu - h\nu_0 \quad (4-1)$$

ii) existe una frecuencia umbral bien definida tal que la radiación luminosa de frecuencia menor que la frecuencia umbral no provoca emisión fotoeléctrica (este es estrictamente válido, sobre la base de la teoría de metales de Fermi, solo para 0° K; para otras temperaturas la frecuencia umbral no está bien definida)

Una solución completa del problema de la fotoemisión debería dar una expresión que especifique el número de electrones emitidos desde una superficie, con una dada velocidad, en una dada dirección, como función de la intensidad, de la frecuencia, del estado de polarización y ángulo de incidencia de la radiación incidente. Se debe incluir también el estado de polarización eléctrica de la superficie y la temperatura. Una expresión de esa naturaleza no ha sido aún elaborada; el problema debido a su complejidad, fué analizado con simplificaciones.

La teoría de FOWLER<sup>(95)</sup> prescinde de los efectos asociados al estado de polarización y al ángulo de incidencia de la radiación inci-



dente. Considera al fenómeno sólo como un efecto de superficie y analiza el problema considerando la distribución energética de los electrones emitidos en dirección normal a la superficie del electrodo. Para frecuencias cercanas a la frecuencia umbral, encuentra una expresión que dá la variación de las fotocorrientes con la temperatura y que coincide con los datos experimentales.

La estadística de Fermi aplicada por Sommerfeld al caso de un metal, con la suposición que se encuentra constituido por electrones libres, permite calcular el número de electrones que arriban a la superficie del metal con componentes de la energía normal comprendidas dentro de un rango determinados de energías:

$$N(\omega_n) d\omega_n = \left( 4\pi m k T / h^3 \right) \ln \left\{ 1 + \exp(\mu - \omega_n) / kT \right\} d\omega_n \quad (4-2)$$

donde  $\mu$  representa la energía del nivel de Fermi.

$$\mu = \frac{h^2}{2m\epsilon} \left( \frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}$$

La integración de la expresión (4-2) se realiza para todos los valores de  $\omega_n$  tales que  $\omega_n + h\nu$  resulte mayor que la altura de la barrera de potencial que deben remontar los electrones para escapar del metal, y dá el número de electrones en condiciones de escapar con dirección normal a la superficie. El cálculo sólo es posible realizarlo con simplificaciones que restringen la generalidad del modelo:

i) la probabilidad que un electrón con velocidad normal a la superficie  $\mu$  absorba un fotón de frecuencia  $\nu$  es constante cuando se consideran frecuencias cercanas a la frecuencia umbral. La probabilidad se

expresa por  $P(\nu, \mu)$

ii) la fracción del número total de electrones en condiciones de ser fotoemitidos, y que atraviesa la barrera de potencial sin ser reflejados es cero para electrones de energía inicial tal que  $\omega_n + h\nu < \omega_a$  y es igual a uno para electrones de energía inicial tal que  $\omega_n + h\nu > \omega_a$ . Al coeficiente  $D(\omega)$  se le denomina coeficiente de transmisión de la barrera;  $\omega_a$  es la altura de la barrera. De acuerdo con esto, la expresión se integra

$$N = \frac{4\pi m k T}{h^3} \int_{\omega_a - h\nu}^{\infty} \ln \left\{ 1 + \exp(\mu - \omega_n) / kT \right\} d\omega_n$$

(96)

La integración para el caso  $h\nu \leq \omega_a - \mu$  conduce a la expresión:

$$N = \frac{4\pi m k^2 T^2}{h^3} \left\{ e^x - \frac{e^{2x}}{4} + \frac{e^{3x}}{9} \right\} x = (\mu - (\omega_a - h\nu)) / kT \quad (4-3)$$

para el caso  $h\nu \gg \omega_a - \mu$  se obtiene:

$$N = \frac{4\pi m k^2 T^2}{h^3} \left\{ \frac{x^2}{2} + \frac{\pi^2}{6} - e^{-x} + \frac{e^{-2x}}{4} + \frac{e^{-3x}}{9} \right\} \quad (4-4)$$

La fotocorriente será proporcional al número de electrones que llegan por segundo y unidad de superficie, con energías normales suficientes para escapar del metal. Si denominamos  $\alpha$  a la constante de proporcionalidad que representa la probabilidad de absorción de un cuanto por un electrón, cuando incide radiación de intensidad unitaria, resulta la expresión:

$$I = \alpha e N$$

$$I = \alpha A T^2 \phi(x)$$

La función  $\phi(x)$  se puede tabular en función de  $x$ . La utilidad de ello radica en que se dispone de un método para calcular teóricamente la frecuencia umbral y es el resultado más importante del tratamiento de Fowler.

La teoría tal como fué presentada, se aplica al estudio de la distribución espectral del rendimiento cuántico para una dada temperatura. En particular si se considera la temperatura de  $0^\circ \text{K}$  el valor de  $N$  resulta de considerar las ecuaciones (4-3), (4-4). El valor de  $N$  de la ecuación (4-3) es igual a cero y el valor de  $N$  de la ecuación (4-4) dá:

$$I = \frac{1}{2} \alpha \frac{A}{k^2} \left[ h\nu - (\omega_a - \mu) \right]^2; h(\nu - \nu_0) \gg kT \quad (4-5)$$

con la condición que  $h(\nu - \nu_0) \gg kT$

Se obtiene entonces una parábola de vértice bien definido. De acuerdo con esto, la fotocorriente depende de la frecuencia en forma cuadrática.

#### 4.2. La influencia del campo

La combinación de la teoría de SHOTKY<sup>(97,98)</sup> de la carga imagen,

con la teoría del efecto fotoeléctrico de Fowler ha permitido encarar la dependencia de las fotocorrientes con el potencial del electrodo.

Consideremos una superficie homogénea en el vacío. Para un electrón que escapa de la superficie, la energía potencial a una distancia  $x$  del metal se expresa por

$$V = -\frac{e^2}{4x} \quad (4-6)$$

donde el cero se toma para  $x \rightarrow \infty$ . Si se aplica un campo eléctrico  $E$ , aparece un término de energía potencial debido al campo  $eEx$ . Para este problema unidimensional la energía potencial resultante es igual a

$$V = -\frac{e^2}{4x} - eEx \quad (4-7)$$

Esta ecuación solo es válida para distancias muy cercanas a la superficie del metal pero no iguales a cero. La expresión anterior alcanza un valor máximo de la energía potencial para un valor de  $x$  igual a  $\frac{1}{2}(e/E)^{1/2}$ , y la energía potencial difiere de la energía necesaria para arrancar un electrón del metal en ausencia de campo en

$$V(x \text{ max}) = (e^3 E)^{1/2} \quad (4-8)$$

A este valor se le denomina descenso de la barrera de potencial.

Si ahora consideramos la expresión de la teoría de Fowler

$$I = B(k^2 T^2) \left\{ \frac{\pi^2}{6} + \frac{1}{2} \left( \frac{h(\psi - \psi_0)}{kT} \right)^2 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left( -\frac{nh(\psi - \psi_0)}{kT} \right) \right\} \quad (4-9)$$

y modificamos el valor de  $h\nu_0$  por el que resulta de la bajada de la barrera debida al campo eléctrico

$$h\nu_0 = h\nu_0(0) - e^{3/2} E^{1/2}$$

queda la expresión:

$$I = \frac{B}{2} \left\{ \frac{(\pi kT)^2}{3} + h^2 (\nu - \nu_0)^2 + 2h(\nu - \nu_0)e^{3/2} E^{1/2} + e^3 E \right\} \quad (4-10)$$

válida para valores de  $h(\nu - \nu_0)/kT$  mayores que 5.

Experimentalmente se ha comprobado que para la fotoemisión en el vacío utilizando frecuencias cercanas a la frecuencia umbral, esta teoría se cumple, y conduce a una relación lineal del tipo:

$$i = b + a E \quad (4-11)$$

El coeficiente de transmisión de la barrera se modifica probablemente con el potencial del electrodo y no está justificado considerarlo constante. El efecto que su modificación debe producir en las fotocorrientes fué analizado y conduciría a desviaciones periódicas y de poca magnitud, comparadas con el comportamiento que prevee la teoría de Fowler-Shotky. (99-100)

#### 4.3 El efecto fotoeléctrico en interfase metal solución

La utilización de la teoría del efecto fotoeléctrico en el vacío, para analizar las fotocorrientes en interfase metal-solución no puede realizarse sin tomar en cuenta que la naturaleza de los fenómenos es presumiblemente diferente. La existencia de una solución de electrolito, determina la existencia de efectos asociados al medio y que se de-

ben reflejar en la naturaleza de la barrera en la interfase, y en el mecanismo de la fotoemisión.

En la literatura fotoelectroquímica existe cierta confusión cuando se analizan los resultados experimentales y se atribuye a la teoría de Fowler un comportamiento lineal entre la raíz cuadrada de la fotocorriente y el potencial del electrodo. DELAHAY<sup>(101)</sup> ha señalado que ese comportamiento lineal debe considerarse fundamentalmente empírico. De la teoría de Fowler se deducen una relación lineal entre la raíz cuadrada de la fotocorriente y la frecuencia de la radiación incidente. Supongamos ahora que la polarización del electrodo provoca una modificación en la barrera de potencial  $e\phi$ ; entonces la frecuencia umbral se corre en

$$\nu_0(\phi) = \nu_0(0) + e\phi$$

donde  $\nu_0(0)$  es la frecuencia umbral en ausencia de polarización externa (referido al potencial de carga cero). Si en la ecuación (4-5) se reemplaza el valor de  $\nu_0$  se obtiene

$$I \propto (h\nu - h\nu_0(0) + e\phi)^2 \quad (4-12)$$

Recientemente se ha realizado una formulación del problema que constituye probablemente la primera revisión de la teoría de Fowler. Esta nueva teoría del efecto fotoeléctrico ha sido formulada por BRODSKY y GUREVICH<sup>(102,103)</sup> con el objeto de analizar en particular el problema de la emisión en interfase metal solución. Independientemente del modelo que se postule se puede escribir una expresión general para las fotocorrientes dada por

$$I = \int \gamma(E, \vec{P}_{11}, \vec{A}) F(E, \mu) e(E, \vec{P}_{11}) dE d\vec{P}_{11} \quad (4-13)$$

donde  $\vec{A}$  es el vector potencial;  $E, \vec{P}_{11}$  la energía cinética inicial,

y componentes del momento del electrón paralelos a la superficie,  $F$  función de Fermi y  $\rho$  función de distribución de densidad. Para el caso de las fotocorrientes en interfase metal-solución, obtienen la siguiente expresión:

$$I \propto (V - V_0)^{5/2}$$

y de acuerdo a ella la variación con la frecuencia es diferente de la que prevee la teoría de Fowler.

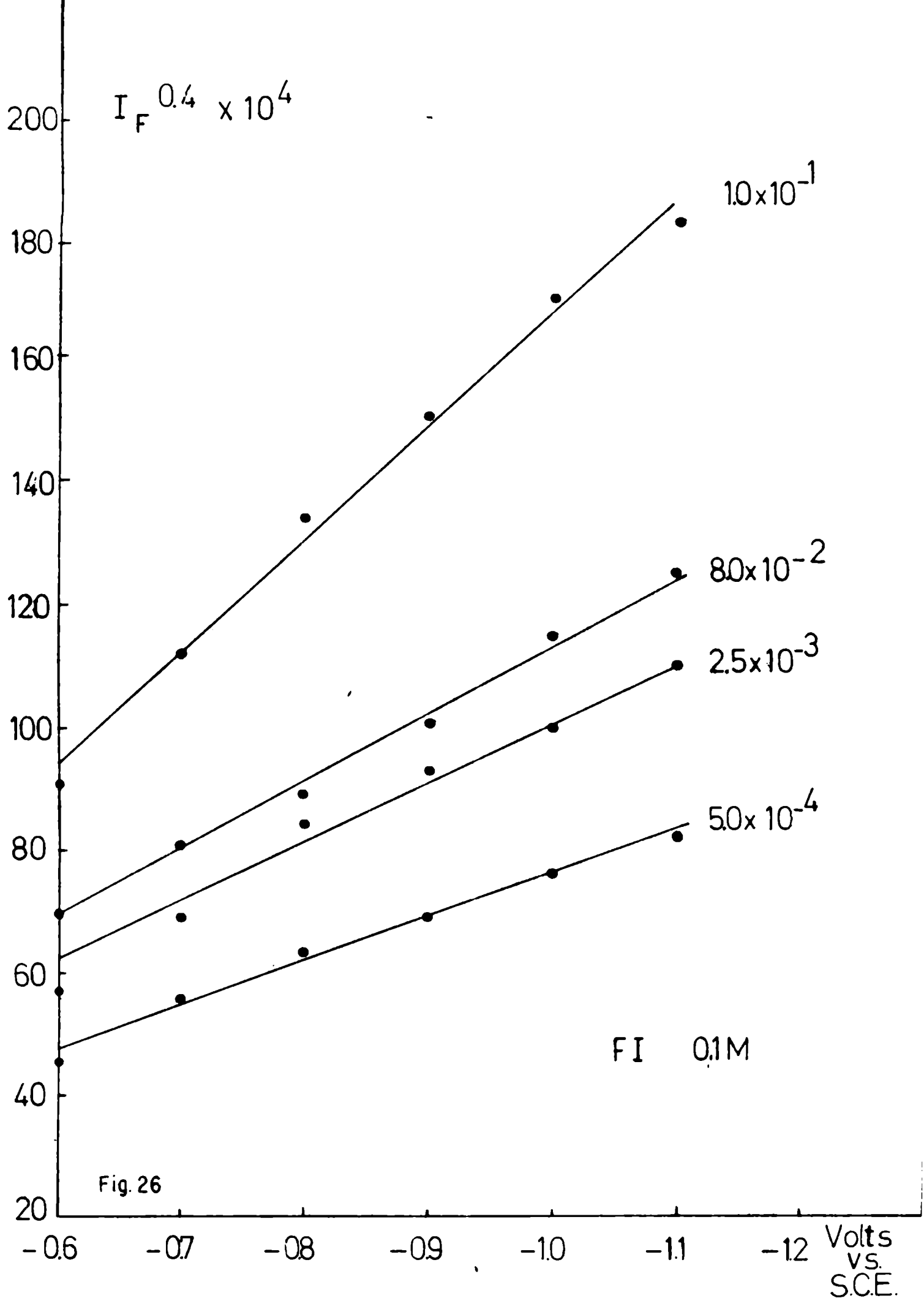
Los datos experimentales del capítulo 1 se representaron en la figura 13 en la forma  $I_F^{1/2}$  vs.  $E$ . En la figura 26 se representan los datos experimentales en la forma  $I_F^{2/5}$  vs.  $E$ . Si se ajustan las rectas por cuadrados mínimos y se calculan las desviaciones cuadráticas media para ambos tipos de representaciones en promedio no se encuentran mayores diferencias que permitan decidir acerca de la mejor forma de interpretar los datos. Además existe otra forma de representar los datos y que ha sido propuesta por HEYROVSKY<sup>(21)</sup> que consiste en representar  $\ln I_F$  vs  $E$ . Esta expresión no tiene ninguna justificación teórica. Si los datos experimentales de nuestro trabajo se representan utilizando esta expresión se obtienen los gráficos de la figura 27 a, o utilizando la forma  $\log I_F$  vs  $E$  los gráficos de la figura 28.

Se observa que en la zona de potenciales cercanos a -0.8 volts existe una modificación en la pendiente. Hasta el presente no existe ninguna explicación que justifique este comportamiento.

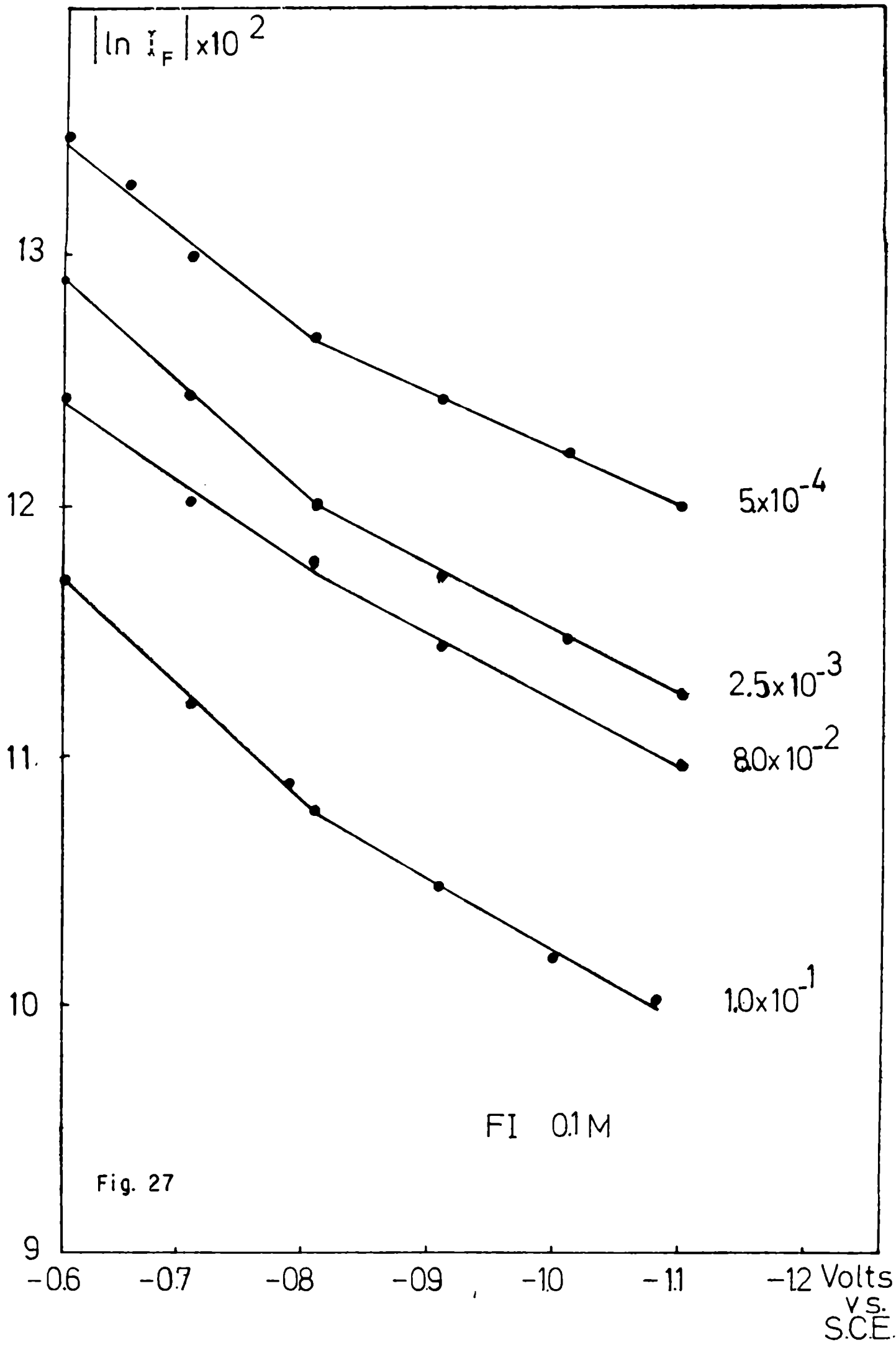
Una forma de encarar el problema consiste en determinar la forma y altura de la barrera de potencial en la superficie del mercurio cuando se considera que la energía potencial de un electrón está determinada por la siguiente expresión<sup>(104)</sup>

$$V = - \frac{e^2}{4x} + e \left( \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (4-1)$$

Es posible realizar el cálculo de  $V$  utilizando la expresión de  $\frac{d\phi}{dx}$  que







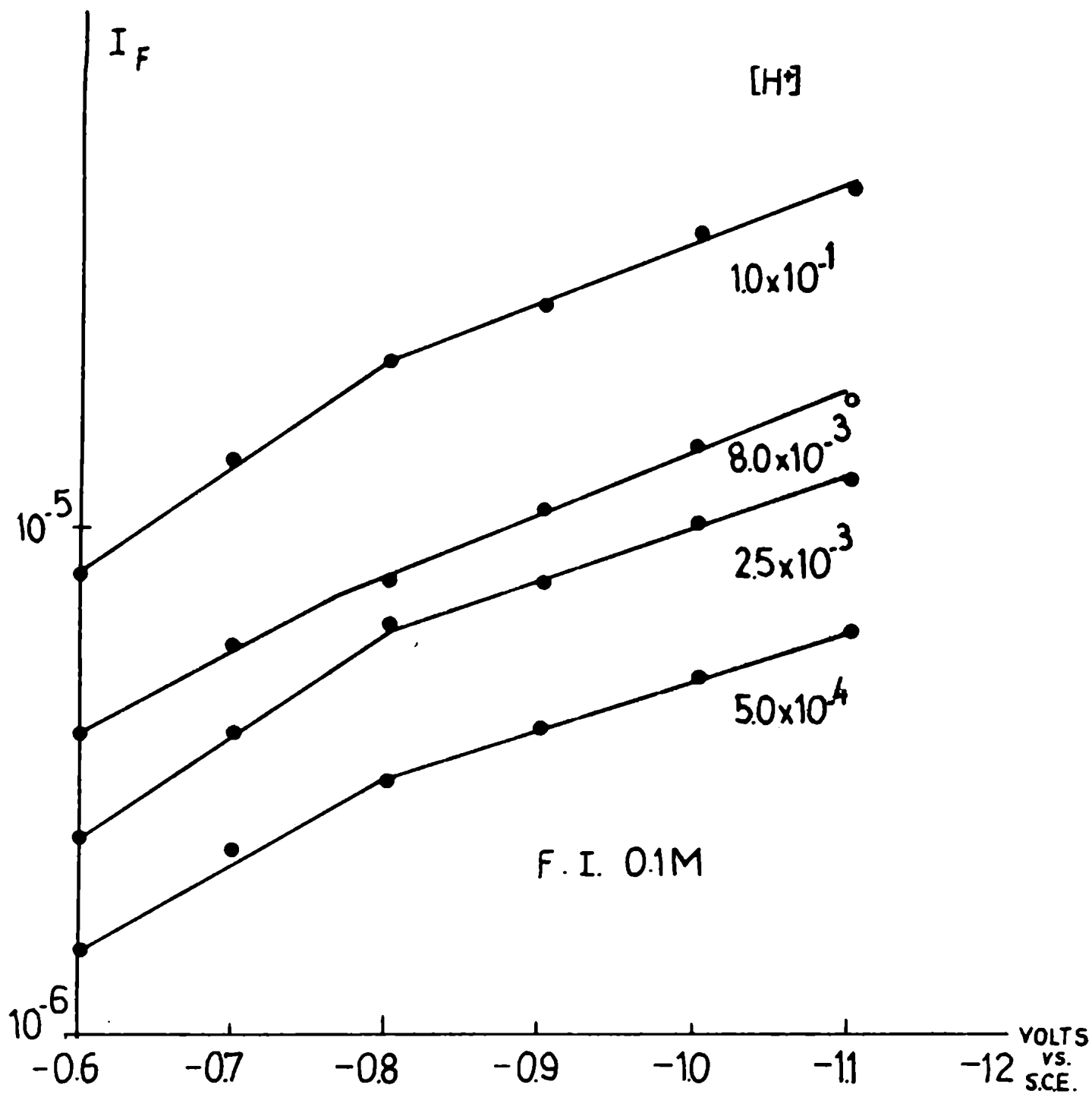


Figura 28

dá la teoría de Gouy Chapman. De acuerdo a este esquema la única influencia le corresponde al campo en la doble capa difusa y la validez de esta afirmación solo está justificada por analogía con los procesos de transferencia de carga donde los electrones por efecto tunel pueden aparentemente atravesar la barrera en la interfase. El cálculo así efectuado conduce a una relación lineal entre el descenso de la barrera y el potencial del electrodo salvo un apartamiento de ese comportamiento en la zona de - 0.8 volts. No creemos sin embargo la validez total de esta forma de interpretar el fenómeno. En todo el tratamiento se desprecia la influencia de la solución de electrolito y de la caída de potencia en la zona de la doble capa compacta. Existen en la literatura pocas conclusiones y en general bastantes diferencias entre los resultados experimentales y los modelos que se han presentado. Probablemente la teoría de BRODSKY y GUREVICH dará lugar a experiencias sistemáticas para comprobar su validez.

En los últimos trabajos se ha prestado particular atención al estudio de la influencia del electrodo y en particular de la función de extracción. FRUMKIM<sup>(105)</sup> y PARSONS<sup>(106)</sup> han demostrado que cuando el potencial del electrodo se determina con respecto a un electrodo de referencia, la ecuación electroquímica es independiente de la naturaleza del metal. De acuerdo con esto la emisión fotoeléctrica en interfase metal solución debería ser independiente de la naturaleza del metal. ROTENBERG y PLESKOV<sup>(107)</sup> estudiaron el comportamiento del mercurio y de amalgamas de mercurio y encontraron que para radiación de 3650 Å el potencial umbral es independiente del metal y vale - 0.33 volts. A partir de este dato se puede calcular la función trabajo y estimar la energía de hidratación del electrón hidratado. El valor que se obtiene difiere del obtenido por los métodos de cálculo termodinámico y la diferencia estaría vinculada al mecanismo de la fotoemisión. Faltan aún más evidencias experimentales para aclarar este problema.

En todo el tratamiento se ha supuesto que el fenómeno es un fe-

fenómeno de superficie, así parece confirmar las experiencias con luz polarizada paralelamente a la superficie. El problema deberá ser investigado con experiencias más completas.

### Resumen y Conclusiones

El estudio de las fotocorrientes que se producen al iluminar con luz ultravioleta electrodos de mercurio negativamente polarizados en contacto con soluciones de electrolito proporciona un nuevo método de análisis de los fenómenos de la interfase, de la doble capa eléctrica y de los procesos de transferencia de carga. Este método interesa no solo a los investigadores en el campo de la electroquímica, sino aquellos que estudian las especies transientes y en particular el electrón hidratado, que parece jugar un rol importante en estos procesos por cuanto el método fotoelectroquímico es un nuevo recurso para lograr mayor información acerca de sus propiedades.

En este trabajo partiendo de investigaciones de otros autores se han realizado estudios en dos sentidos. El primero procurando perfeccionar el método de medición de las fotocorrientes para lograr mayor sensibilidad y mejor definición de la interfase metal-solución.

El segundo trabajando sobre un modelo teórico donde se toma en cuenta el efecto del campo eléctrico, en la doble capa difusa, sobre la difusión de los electrones de origen fotoeléctrico y que acerca dentro de lo posible a una solución cuantitativa del problema.

1) La mayor parte de los investigadores emplea en estas experiencias el método del electrodo gotero de mercurio que obvia en parte las interferencias que derivan de la impurificación de la superficie. En este trabajo se propone un método basado en la utilización de una superficie estática, extensa y renovable de mercurio; se logra así una mejor definición del área de irradiación y, del ángulo de incidencia de la luz. La utilización de la superficie exige grandes precauciones en la preparación de los reactivos que se combinan con la recirculación de la solución sobre carbón activado directamente en la celda de trabajo.

2) Como fuente de iluminación se emplea luz ultravioleta modulada en 100 ciclos/seg y como instrumento de detección un amplificador sintó

nizado en la frecuencia de modulación cuya salida se registra en un osciloscopio. El método permite medir fotocorrientes muy bajas aún en presencia de efectos farádicos, aunque en el trabajo solo se estudia la zona en que el electrodo de mercurio se comporta como idealmente polarizado. En cuanto a la sensibilidad, se ha revelado adecuado para medir fotocorrientes residuales, pero creemos que aún no se han aprovechado al máximo todas sus ventajas.

3) Las fotocorrientes se determinan por un método indirecto, que consiste en medir la caída de potencial en una resistencia exterior y calcular las fotocorrientes a partir de las características del circuito eléctrico equivalente, en condiciones de iluminación, que tiene en cuenta la naturaleza de la doble capa y el mecanismo de la fotoemisión. El circuito equivalente que se propone no elimina otras posibilidades, y el análisis de las características de la fotoimpedancia es un problema que se puede encarar en futuros desarrollos. El método exige la determinación de la capacidad de la doble capa, que para capacidades del orden de los 100 microfaradios con polarización no resulta sencillo. El puente utilizado puede ser mejorado y un trabajo en ese sentido se halla en curso en el laboratorio.

4) Se han efectuado mediciones de fotocorrientes en función de l potencial del electrodo en soluciones que contienen ión hidrógeno y ClK como electrolito soporte. Se ha estudiado en particular la influencia de la fuerza iónica sobre la magnitud de las fotocorrientes.

Se ha encontrado una relación aproximadamente lineal entre la raíz cuadrada de la fotocorriente y el potencial del electrodo. La precisión de nuestros resultados y de otros autores no permite decidir acerca de si la representación de  $i^{0.4}$  vs. E resulta más adecuada como ha sido propuesto a partir de una teoría del efecto fotoeléctrico en interfase. Para una dada fuerza iónica y carga sobre el electrodo constante, las fotocorrientes varían con la concentración de ión hidrógeno. A bajas concentraciones son proporcionales a la raíz cuadrada de la concentración y a altas concentraciones tienden a la saturación.

Para una dada concentración de ión hidrógeno y carga sobre el electrodo constante, las fotocorrientes aumentan con la disminución de la fuerza iónica.

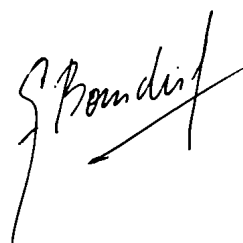
5) Se ha elaborado un modelo teórico suponiendo que el proceso primario que resulta de la irradiación, es la fotoemisión de electrones del metal que luego de termalizarse por intercambio de energía con el medio, se asocian a varias moléculas de agua constituyendo la especie electrón hidratado. Estos electrones reaccionan con el ión hidrógeno o regresan al electrodo; los que desaparecen de la solución dan lugar a las fotocorrientes y su magnitud depende de la competencia entre los dos procesos. El modelo supone régimen estacionario - justificado en baja frecuencia de modulación - y toma en cuenta la difusión de los electrones en el campo eléctrico de la doble capa difusa. Las predicciones cuantitativas de este modelo están en aceptable concordancia con los datos experimentales, aunque es previsible que se puedan lograr mayores refinamientos teóricos y mayor precisión en las medidas. Tal vez el resultado más significativo del trabajo es la demostración que el aumento de las fotocorrientes con la disminución de la fuerza iónica del medio se debe probablemente a la influencia de la doble capa difusa sobre la difusión de los electrones en esa zona.

6) Es presumible que el campo eléctrico en la doble capa difusa no sólo afecte la difusión de los electrones sino que influya también en el mecanismo de la emisión. Este aspecto ha sido poco analizado y no conocemos ningún tratamiento cuantitativo del problema. Tal estudio requerirá obtener una relación entre la "bajada" de la barrera de potencial en la superficie del metal y el campo en la doble capa difusa, con consideración de los niveles electrónicos en el metal, la probabilidad de emisión y el efecto tunel.

7) Parece razonable estudiar, si el mecanismo de emisión en interfase metal solución obedece a iguales leyes que la fotoemisión en el

vacío, en tal sentido resulta de utilidad analizar la influencia de la polarización de la luz, del ángulo de incidencia además del estudio del umbral fotoeléctrico que ha sido ya encarado en los últimos trabajos sobre el tema.

8) El desarrollo del modelo nos ha mostrado la necesidad de realizar experiencias con tiempo de irradiación muy cortos (en el orden de los nanosegundos) para discriminar los procesos de emisión, reacción y difusión de los electrones hidratados. No sólo la fuente de irradiación es un problema tecnológico complejo, sino también el diseño de las celdas que permitan mediciones eléctricas en ese rango, sin contar que aún no está claro como interviene la capacidad de la doble capa en las características del circuito eléctrico. Existe en laboratorio bastante experiencia como para pensar que, ahora ya resuelto el problema de la producción de los pulsos, podremos encarar el estudio de este importante problema.





```

1      COMMON V(16),FOTS(16),N
2      DIMENSION E(16),CAP(16)
3      DIMENSION FOTL(16),RUE(16)
4      DATA RM,F,AREA,7150,,628,,4.74/
5      DATA AMP,76.8E+03/
6      CALL FLGEOF(05,K)
7
8      4 READ(05,101) RS,CUNCT,CONH
9      READ(05,11/2) N
10     IF(K) 55,50,55
11
12     172 FORMAT(12)
13     50 CONTINUE
14     WRITE(06,103) CONH,CUNCT
15     READ(05,102) E,V,CAP
16     DO 5 I=1,N
17     TAB=CAP(I)*AREA*1,UE-U6
18     RP=12.5*V(I)
19     SUM=(RP+RM+RS)*I*TAB
20     A=-1.0/SUM
21     ARC=ATAN(A)
22     FAC=(1.+SUM**2)/(SIN(ARC)-(SUM*COS(ARC)))
23     FOT=E(I)+FAC/(KM*AMP)
24     FOTA=ABS(FOT)
25     FOTS(I)=SQRT(FOTA)
26     FOTL(I)=ALOG(FOTA)
27     RUE(I)=EXP((2.*ALOG(FOTA))/5.)
28     5 WRITE(06,104)V(I),E(I),FOT,FOTS(I),FOTL(I),RUE(I)
29     CALL CUAMIN
30     104 FORMAT(1H,2F10.4,4E14.4)
31     GO TO 4
32     101 FORMAT(F10.0,2E10.1)
33     102 FORMAT(16F5.3/16F5.3/16F5.1)
34     103 FORMAT(1H0/7/9HCONC CLH=,E10.1,9H IONICA=,E10.1//)
35     STOP
36     END

```

```

1      SUBROUTINE CUAMIN
2      COMMON V(16),FOTS(16),N
3      DIMENSION DFOTS(16),DV(16)
4      DOUBLE PRECISION DB,DC,DF,DG,DD,DFOTS,DV,UA1,DB1,DS2,DSCM
5      DB=0
6      DC=0
7      DF=0
8      DG=0
9      DD=0
10     DN=N
11     DO 50 I=1,N
12     DV(I)=V(I)
13     DFOTS(I)=FOTS(I)
14     DB=DB+DFOTS(I)
15     DC=DC+DV(I)
16     DF=DF+DFOTS(I)**2
17     DG=DG+DV(I)**2
18     DD=DD+DV(I)*DFOTS(I)
19     50 CONTINUE
20     DA1=(DB*DG-DC*DD)/(DN*DG-DC*DC)
21     DB1=(DN*DD-DB*DC)/(DN*DG-DC*DC)
22     DS2=(DF-DA1*DB-DB1*DD)
23     DSCM=DSQRT(DABS(DS2/(DN-2.)))
24     A1=DA1
25     S2=DS2
26     SCM=DSCM
27     B1=DB1
28     WRITE(06,500) A1,B1,S2,SCM
29     500 FORMAT(1H0,10HORL ORIGEN,E12.4//15HPENDIENTE RECTA,E12.4//
30     14HSUM DESV CUADR,E12.4//16HDESV CUADR MEDIA,E12.4)
31     RETURN
32     END

```

Apéndice 2 Método de solución ecuación diferencial

Supóngase una función  $f(x)$  tal que

$$P(x) \frac{d^2}{dx^2} F(x) + Q(x) \frac{d}{dx} F(x) + R(x)F(x) = S(x) \quad a \quad b$$

$$a_1 f(a) + b_1 \frac{d}{dt} f(a) = C_1$$

$$a_2 f(b) + b_2 \frac{d}{dt} f(b) = C_2$$

Donde  $P, Q, R$  pueden ser funciones de la variable real  $x$  y  $a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_2$  son constantes reales con las siguientes restricciones

$$\begin{array}{ll} P(a)^2 + Q(a)^2 \neq 0 & P(b)^2 + Q(b)^2 \neq 0 \\ a_1^2 + b_1^2 \neq 0 & a_2^2 + b_2^2 \neq 0 \end{array}$$

Para preparar el programa, se escribe en FORTRAN la Subrutina Eval ( $X, XI, X2, X3, X4, H$ ) donde  $X$  es la variable independiente,  $H$  el paso de integración y

$$XI = \frac{P(x)}{H^2} - \frac{Q(x)}{2H}$$

$$X2 = R(x) - 2 \frac{P(x)}{H^2}$$

$$X3 = \frac{P(x)}{H^2} + \frac{Q(x)}{2H}$$

$$X4 = S(x)$$

y se envían los datos en la secuencia  $a_1, b_1, c_1, a_2, b_2, c_2, a, b$ , y  $N$  de acuerdo a el formato adecuado.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63

```

COMMON CAL,DK,CONH
COMMON ALI
DIMENSION S(1001),E(1001)
DIMENSION CL(3)
DIMENSION VPMA(12)
DATA D,F,R,T,CV/5.0E-05,96495.0,8,314,298.15,24.0E12/
DATA DELT/5.0E-07/
DATA B,N/1.0E-05,1001/
DATA (CL(J5),J5=1,3)/5.0E-05,7.0E-05,9.0E-05/
CALL FLGEOF(05,K)
READ(05,15) A1,B1,C1,A2,B2,C2
H=1.0E-08
54 READ(05,100) CONC
IF(K) 55,50,55
50 CONTINUE
READ(05,100) CONH
CONH=CONH*1.0E-03
READ(05,101) (VPMA(L2),L2=1,12)
DK=SQRT(CONC)*3.280E07
DO 23 J5=1,3
CLS=CL(J5)
DO 23 L2=4,8,2
WRITE(06,30)
WRITE(06,31) VPMA(L2),CONC,CONH
WRITE(06,16)
CAL=(F*D+VPMA(L2))/(H*T*CL(J5))
X=0
ALI=(VPMA(L2)*EXP(-DK*X)*F)/(H*T)
CALL EVAL(X,X1,X2,X3,X4,H,DELT,CLS,D,CV)
DX=X2-X1*S(I-I)
S(1)=B1*(X1+X3)/DX
E(1)=(2.*C1*X1*H+B1*X4)/DX
M=N-1
DO 10 I=2,M
X=X+H
ALI=(VPMA(L2)*EXP(-DK*X)*F)/(H*T)
CALL EVAL(X,X1,X2,X3,X4,H,DELT,CLS,D,CV)
DX=X2-X1*S(I-I)
S(I)=X3/DX
10 E(I)=(X4-X1*E(I-1))/DX
X=B
ALI=(VPMA(L2)*EXP(-DK*X)*F)/(H*T)
CALL EVAL(X,X1,X2,X3,X4,H,DELT,CLS,D,CV)
DX=2.*H*A2*X3+B2*(X1+X3)*S(N-1)-B2*X2
E(N)=(2.*C2*X3*H+B2*(X1+X3)*E(N-1)-B2*X4)/DX
DO 11 I=2,N
J=N+1-I
11 E(J)=-S(J)*E(J+1)+E(J)
P=((-F*D+E(2))/H+CL(J5)*DELT*F)*4.74
WRITE(06,102)P,CL(J5)
23 CONTINUE

```

```

GO TO 54
15 FORMAT(6F9.5)
16 FORMAT(1H,10X,1HX,15X,1HY//)
25 FORMAT(2E15.6)
30 FORMAT(1H0///29HSOLUCION ECUACION DIFERENCIAL///)
31 FORMAT(1H,10HPOTENCIAL=,E12.5,2X,5HVOLTS/1X,5HCONC=,5X,E12.5,
12X,6HMOL/CC/1X,5HCONH=,5X,E12.5,2X,6HMOL/CC//)
100 FORMAT(E12.4)
101 FORMAT(6F10.4/6F10.4)
102 FORMAT(1H0//1X,10HINTENSIDAD,E12.4,2X,3HAMP,E12.4)
55 STOP
END

```

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13

```

SUBROUTINE EVAL(X,X1,X2,X3,X4,H,DELT,CLS,D,CV)
COMMON CAL,DK,CONH
COMMON ALI
T=CAL*DK*EXP(-DK*X)
X1=D/(CLS*H*H)+T/(2.*H)
X2=-((CV*CONH*EXP(ALI))/CLS+T*DK-((2.*D)/(CLS*H*H)))
X3=D/(CLS*H**2)-T/(2.*H)
IF(X.GT,DELT) GO TO 5
X4=-1.
GO TO 6
5 X4=0.
6 RETURN
END

```

Bibliografía

1. E. Becquerel, Comp Rend 9, 58, 561, 711 (1839)
2. F.P. Bowden, Transac. Faraday Soc. 27, 505 (1931)
3. P.J.Hillson, E.K. Rideal Proc. Roy Soc. A 199, 295 (1949)
4. L.E.Price Tesis, Cambridge University 1938 (citado en 3)
5. J.O'M.Bockris, ed.Moderns Aspects of Electrochemistry, Butterworths, London, Vol. 1 1954 pag 243-246
6. H. Berg Naturwiss 47, 320 (1960)
7. H. Berg, H.Schweiss Nature 191, 1270 (1961)
8. H. Berg, H.Schweiss Preprint 14<sup>th</sup> C.I.T.C.E Meeting Moscú (1963)
9. H. Berg, H.Schweiss Electrochim. A cta 9, 425 (1964)
10. G.C.Barker, A.W.Gardner preprint 14<sup>th</sup> C.I.T.C.Meeting Moscow (1963)
11. M. Heyrovsky, R.G.Norrish, Nature 200, 880 (1963)
12. P. Delahay, V.S.Srinivasan J. Phy Chem 70, 420 (1966)
13. C. A. Kraus J.A.C.S. 30, 1323 (1908)
14. R. L. Platzman Basic Mechanisms in Radiobiology Natl. Research Council Publ. 305, 34 (1953)
15. Scientific American 216 (2), 77 (1967)
16. E. Hant, J. Boag J.A.C.S. 84, 4090 (1962)
17. M. S. Matheson, W.A.Mulac, J. Rabani J. Phy. Chem. 67, 2613 (1963)
18. R.A. Marcus Adv. Chem. Series 50, 133 (1965)  
J. Chem. Phys 43, 2654 (1965)
19. G.C.Barker, A.W.Gardner, D.C.Sammon J. Electrochem Soc. 113 (11), 1182 (1966)
20. V.P.Sharma, P. Delahay, G.G.Susbielles and G.Tessari, J.Electroanal. Chem. 16, 285 (1968)
21. M. Heyrovsky Proc. Roy. Soc. A 301, 411 (1967)
22. R. de Levie, J.C.Kreuser J.Electroanal.Chem. 21, 221 (1969)
23. G. Bomchil, D.Schiffirin, J.T.D'Alessio 1<sup>a</sup> Reunión Nacional de Electroquímica de la Plata agosto 1968

24. Handbook of Chemistry and Physics ed. C.Hodgman 38 Edition
25. J.G.Yves y G.J.Janz Reference Electrodes Academic Press N.Y. (1961) pag. 133
26. L.R. Koller Ultraviolet Radiation Wiley London (1952) Cap. 2
27. C.A. Parker Proc. Roy Soc. A 220, 104 (1953)
28. C.G. Hatchard, C.A.Parker Proc. Roy. Soc. A 235, 518 (1956)
29. E.K. de Blanco, J . Rashovan, J.T. D'Alessio, G. Bomchil Publ. interna C.N.E.A. (en prensa)
30. Kurt Franz, A. Marco del Pont (comunicación personal) Informe C.N.E.A.
31. E. Fromy Measures en Radiotechnique Dunod, Paris (1963) Cap. 2 pag. 147
32. D. Grahame J.A.C.S. 63, 1207 (1941)
33. D. Grahame, B.A. Soderberg Technical Report Office of Naval Research N° 14 (1954)
34. J.G. Ives, G.J.Janz obra citada en 25 pag. 106
35. Roger Parsons Components of Charge and Potential in Electrical Double Layer (tablas enviadas a solicitud)
36. Z.A. Rotenberg, Yu Ya. Gurevich, Yu.V.Pleskov Soviet Electrochem 4 (9), 978 (1968)
37. L.M. Ortiz Transformadas de Laplace Ediciones C.E.I. la linea Recta (1963)
38. Yu. V. Pleskov, Z.A.Rotenberg Elektrokimiya 4, 826 (1968)
39. Yu. V. Pleskov, Z.A.Rotenberg J. Electroanal. Chem.20,1 (1969)
40. R. Parsons Moderns Aspects of Electrochemistry Vol 1  
Equilibrium properties of electrified interphases. .
41. R. Parsons Ad.in Electrochem. and. Electrochemical Engineering Interscience N.Y. (1961) Vol. 1 pag. 1-28
42. P. Delahay Double Layer and Electrode Kinetics (interscience Wiley (1965)
43. D.M. Mohilner The Electrical double layer. Electroanalytical Chemistry ed. A. Bard M.Dekker N.Y. (1966) vol. 1 Pag. 242 y sig
44. D.C. Grahame Chem. Review 41, 441 (1941)
45. R.B. Whitney, D.C.Grahame J. Chem. Phy 9, 827 (1941)

46. G.Gouy Comp. Rend. 149 654 (1910)
47. D.L.Chapman Phil. Mag. 25, 475 (1913)
48. O. Stern Z. Electrochem. 30, 508 (1924)
49. R.Parsons Mod. Aspects obra citada, extensa discusión del problema
50. D.C.Grahame J. Chem. Phys 21, 1054 (1953)
51. J.R. Mac. Donald J. Chem. Phys 25, 364 (1956)
52. P. Delahay Double Layer obra citada pag. 49-50
53. D.C.Grahame J.A.C.S. 76, 4819 (1954)
54. D.C.Grahame J.A.C.S. 79, 2093 (1957)
55. P. Vernier L'emission Photoelectrique Dunod Paris (1963)
56. Handbuch der Physik Vol. XXI pag 341 y sig.
57. J.H.Baxendale Radiation Research Supp. 4, 139 (1964)
58. R.A. Robinson, R.H. Stokes Electrolyte Solutions Butterworths London (1959) pag. 45-48
59. J.T.D'Alessio, P.K.Ludwig Nucl. Sci. 12, 351 (1965)
60. J.T.D'Alessio, P.K.Ludwig, M. Burton Rev. Sci. Instr. 74 181 (1966)
61. J.T.D'Alessio, A.Pantaleone, J. Zampach Photochem and Photobiol 7, 583 (1968)
62. Imai Hideo, Yamashita Kasuo Bull.Chem. Soc. Jap. 42 (2), 578 (1969)
63. H. Berg, H. Schweiss, E.Sutter, K.Keller J. Electroanal. Chem. 15, 415 (1967)  
H. Berg Electrochimica Acta 13 1429 (1968)
64. Yu.Ya Gurevich, Z. A. Rotenberg Soviet Electrochemistry 4 (5), 468 (1968)
65. Z.A.Rotenberg, Yu,Ya, Gurevich Soviet Electrochemistry 4 (8), 88 (1968)
66. A.N.Frumkin Z.Physik Chem. 164 A, 121 (1933)
67. R. Parsons Adv. in Electrochem. obra citada en 41 pag. 29-41
68. S. Mairanovskü Catalytic and Kinetics Waves in Polarography Plenum Press New York (1968) Cap. 5

69. K.Asada, P. Delahay, A.K. Sundaram J.A.C.S. 83, 3396 (1961)
70. H.Matsuda, P. Delahay J.Phys.Chem. 64, 332 (1960)
71. H.Matsuda, J. Phy. Chem. 64, 336 (1960)
72. H.Matsuda, J. Phy. Chem. 64, 339 (1960)
73. F.B.Hildebrand Methods of Applied Mathematics Princeton Hall N.Y. (1952).
74. Second Order Differential Equations Bull-General Electric Documento 00.35.034 A
75. A.N.Frumkin Adv. in Electrochem obra citada Vol 1 pag. 65
76. D.C.Grahame J.Electrochem. Soc. 98, 343 (1951)
77. G.C.Barker Electrochimica Acta 13, 1221 (1968)
78. M.Anbar Solvated Electron A.C.S.Washington (1965)
79. H.Gerischer J. of Electrochem. Soc. 113 (11), 1198 (1966)
80. K.P.Keene Radiation Research 22, 1 (1964)
81. L.M. Dorfman, I.A.Taub J.A.C.S. 85 2370 (1963)
82. M.S. Matheson Solvated Electron citada en 78 pag. 45-54
83. P. Debye Trans. Electrochem. Soc. 82, 265 (1942)
84. J.Jortner Radiation Research Supp. 4, 24 (1964)
85. J.Thomas, S.Gordon, E.Hart J.Phys.Chem 68, 1824 (1964)
86. F.S.Dainton, W.S. Proc. Roy Soc 275 A, 447 (1963)
87. J.K.Thomas Intern. J. Appl. Radiation Isotopes 16, 451 (1965)
88. J.K.Thomas Radiation Research Reviews 1 (2) 183 (1968)
89. E.Hart, E.M.Fielden, S.Gordon J.Phys. Chem. 70, 150 (1966)  
E.Fielden, E.Hart Transac. Faraday Soc. 63, 2975 (1967)
90. J.H.Baxendale Radiation Research Supp. 4 139 (1964)
91. J.E.Randles Trans. Faraday Soc. 52, 1573 (1956)
92. K.Schmidt, W.Buck Science 151, 70 (1966)
93. D.C.Walker Canadian Journal of Chemistry 44, 2226 (1966)
94. M.Matheson., J. Rabani, J.Phys. Chem. 69, 1324 (1965)
95. R.H.Fowler Phy. Review 38, 45 (1931)
96. A.L.Hughes and L.A.Dubridge Photoelectric Phenomena Mc. Graw Hill N.Y. (1932)

97. D.W. Juenker Journal of Applied Physics 28 (12), 1393 (1957)
98. J.L. Gumik, D.W Juenker J. Appl. Phy 31 (1), 102 (1960)
99. E. Guth, C.Mullin Physical Review 59, 867 (1941)
100. D.W. Juenker Phy.Rev. 99 (4), 1155 (1955)
101. P. Delahay, J. Electrochem. Soc. 113 (11), 1198 (1966)
102. A.M.Brodsky, Yu Ya. Gurevich Soviet Physics J.E.T.P. 27 (1),  
115 (1968)
103. A.M.Brodsky, Yu Ya. Gurevich Electrochim. Acta 13, 1245 (1968)
104. J.T. D'Alessio, G.Bomchil, D.Schiffrin. Congreso Latinoaméri-  
cano de Física México agosto 1968
105. A.N. Frumkin J. Electroanal. Chem. 9, 173 (1965)
106. R. Parsons Surface Science 2, 418 (1964)
107. Z.A. Rotenberg, Yu.V. Pleskov Soviet Electrochemistry 4 (7),  
743 (1968)
108. G. Bomchil, D. Schiffrin, J.T.D'Alessio J. Electroanal. Chemistry  
(en prensa)