

Tesis de Posgrado

Estudio semiempírico de la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre diversos metales

Marschoff, Carlos Miguel

1975

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. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Marschoff, Carlos Miguel. (1975). Estudio semiempírico de la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre diversos metales. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1491_Marschoff.pdf

Cita tipo Chicago:

Marschoff, Carlos Miguel. "Estudio semiempírico de la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre diversos metales". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1975.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1491_Marschoff.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTUDIO SEMIEMPIRICO DE LA REACCION DE

DESPRENDIMIENTO DE HIDROGENO SOBRE DIVERSOS METALES

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

CARLOS MIGUEL MARSCHOFF

1 9 7 5

I N D I C E

CAPITULO	PAGINA
INTRODUCCION	1
P R I M E R A P A R T E	
<u>Revisión de la literatura</u>	
1.1. El modelo de Gurney y de Butler	7
1.2. La teoría clásica del estado de transición	18
1.3. Los planteos de Bockris y de su escuela	27
1.3.1. Métodos de curvas de energía construídas sin tomar en cuenta el efecto túnel	32
1.3.2. La posibilidad de descarga del protón por un mecanismo que involucre efecto túnel	35
1.3.3. La teoría de Bockris y Matthews para el paso de descarga en la r.d.h.	49
1.3.4. El aporte de Conway y sus colaboradores	60
1.4. Modelos electrostáticos para el estudio de reacciones de transferencia de carga	66
1.4.1. Primeras teorías electrostáticas	67
1.4.2. La teoría de Hush	70
1.4.3. La teoría de Marcus	75
1.4.4. La teoría de Levich, Dogonadze y colaboradores	98
1.4.5. Extensiones de la teoría de Levich-Dogonadze	119
1.4.6. Algunos comentarios sobre los modelos electrostáticos	121
1.5. Algunas consideraciones sobre el problema específico de la reacción de desprendimiento de hidrógeno	127

S E G U N D A P A R T E

Estudio de la R.D.H. desde el punto de vista del método de las energías y los ordenes de unión

2.1.	El método de las energías de unión y de los ordenes de unión(Método BEBO)	130
2.2.	Uso del método BEBO en electroquímica	142
2.3.	Algunas observaciones sobre el trabajo de Salomon y col.	150
2.4.	El criterio del mínimo en $F\sqrt{}$	169
2.5.	Consideración de los efectos de tipo electrostático	172
2.6.	Cálculo de la energía para el complejo activado	179
2.7.	Algunas consideraciones acerca del método de mínima constante de fuerza "transversal" en el complejo activado	190

T E R C E R A P A R T E

Un método alternativo para el cálculo de la energía de activación en el paso de descarga

3.1.	Consideraciones generales	199
3.2.	Modelo para los estados inicial y final	202
3.3.	Construcción de la curva de energía potencial para el estado inicial	202
3.4.	La curva de energía potencial para el estado final	204
3.5.	Resultados y discusión	216
	CONCLUSIONES	245
	REFERENCIAS	247

I N T R O D U C C I O N

La reacción de desprendimiento de hidrógeno es el proceso de electrodo que ha sido más estudiado tanto desde el punto de vista teórico como experimental. Hay varias razones que justifican este hecho: en primer lugar, siendo el proceso de electrodo un fenómeno complejo en el que están involucradas partículas cargadas, superficies sólidas, moléculas neutras y procesos de transferencia de carga, es sumamente difícil poder realizar su estudio a través de descripciones teóricas de los procesos fundamentales. Como a la reacción de desprendimiento de hidrógeno (r.d.h.) sólo contribuyen partículas muy sencillas y dado que los probables mecanismos son muy simples, su estudio teórico es relativamente accesible. Por esta razón, el estudio teórico de la r.d.h. no sólo tiene interés en cuanto a la elucidación de este proceso, sino también como posible llave para el análisis de fenómenos de electrodo más complicados. Cabe señalar que a pesar de la relativa sencillez de esta reacción, no existe aún consenso general acerca de los fenómenos elementales involucrados en ella.

Hay además otras razones que justifican el interés en comprender (y por lo tanto poder controlar) la r.d.h. Una de ellas es su importancia en problemas de electrocatalisis; otra, su papel en fenómenos de corrosión. En los últimos años, la posibilidad de emplear el hidrógeno como combustible básico ha incentivado aún más el interés por entender cabalmente el mecanismo de la reacción.

Entre los fenómenos electrocatalíticos para los que es importante la r.d.h. se pueden mencionar los procesos de hidrogenación y deshidrogenación electrolíticos de sustancias orgánicas, que han permitido desarrollar nuevos y mu

cho más eficaces medios de síntesis. Además, la comprensión de estos fenómenos permite arrojar luz sobre el comportamiento catalítico, puramente químico, de los distintos metales. En este aspecto es interesante señalar, como uno de tantos ejemplos, que la electrorreducción controlada de nitrobenzeno permite obtener diversos productos que dependen de la naturaleza del metal que actúa como electrodo; así, los metales sp típicos (caso del estaño, el zinc y el plomo) dan $C_6H_5NHC_6H_5$ ⁽¹⁾, en tanto que para los metales d el producto es $C_6H_5N=NC_6H_5$ ⁽²⁾. Estos y otros resultados experimentales han sido generalizados por Kita⁽³⁾ quien observó que los metales sp reducen selectivamente uniones polares en tanto que los electrodos de metales d reducen selectivamente uniones no polares.

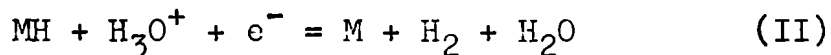
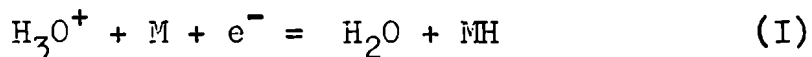
Respecto de la importancia de la reacción de desprendimiento de hidrógeno en el estudio de fenómenos de corrosión debe señalarse que si bien la r.d.h. no es la reacción directamente responsable del fenómeno de la corrosión es, en muchos casos, la reacción complementaria que cierra el proceso permitiendo que ocurra la verdadera reacción de corrosión. Esto se debe a que, como la mayoría de los procesos de corrosión ocurren en medio acuoso, la reacción de oxidación del metal se ve complementada por la reducción del hidrógeno, suministrado por el agua. Dadas las enormes sumas de dinero que se deben gastar para proteger piezas e instalaciones metálicas de la corrosión más las que se insumen en reponer elementos destruidos o inutilizados por procesos corrosivos, es bien claro que cualquier esfuerzo tendiente a aclarar aspectos del complejo problema de la corrosión debe considerarse como un aporte positivo.

Por último, nos referiremos a la importancia tecnológica

que ha adquirido la r.d.h. por su vinculación con los problemas de conversión de energía a través de celdas de combustible. Es bien sabido que las celdas de combustible presentan una de las soluciones viables a corto plazo para reemplazar los métodos actuales de combustión de hidrocarburos. La reacción que ofrece un mayor rendimiento en celdas de combustible es la combustión de hidrógeno gaseoso produciendo agua: este tipo de celda está siendo considerada como posible base para el aprovechamiento y almacenaje de enormes cantidades de energía en el futuro, cuando entren a funcionar las usinas nucleares y, quizás, las plantas convertidoras de energía solar. Efectivamente, como las cantidades de energía que suministrarán estas usinas será sumamente grande, uno de los métodos que se estima conveniente para almacenarla es emplear los excedentes de energía en electrolizar agua para generar hidrógeno y oxígeno. Estos gases, en cilindros o a través de tuberías, se podrán conducir a sitios alejados de las centrales energéticas, donde la energía se recuperaría a través de pilas de combustible^(4,5).

Los diferentes aspectos señalados son muestra evidente de la importancia que reviste el estudio de la r.d.h., tanto desde el punto de vista de su aplicación inmediata como de un estudio teórico con aplicación a más largo plazo.

Como ya hemos dicho, a pesar del enorme volumen de datos acumulados sobre la r.d.h. quedan por aclarar aspectos fundamentales de este proceso. Uno de ellos es el mecanismo a través del cual se produce la r.d.h. Hay acuerdo bastante general en que los pasos según los cuales se puede producir el desprendimiento de hidrógeno son, en medio ácido o neutro, los siguientes⁽⁶⁾:



De acuerdo con estos pasos los posibles mecanismos para la r.d.h. son los siguientes:

a₁) El paso determinante es el (I) seguido por el paso (II)

a₂) El paso determinante es el (I) seguido por el paso (III)

b) La reacción comienza por el paso (I) y sigue por el paso (II) que es determinante de la velocidad del proceso.

c) El paso determinante es el (III), precedido por el paso (I).

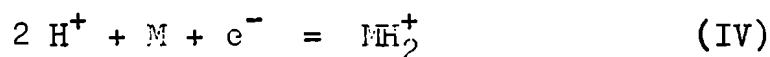
Los mecanismos a₁) y a₂), se conocen como mecanismos de descarga, independientemente del paso que suceda al (I). Los mecanismos b) y c) se conocen, respectivamente, como mecanismo "ion + átomo" y mecanismo de recombinación.

Si bien estos mecanismos se consideran en general como los mecanismos a través de los cuales puede ocurrir la r.d.h., en muchos casos, como por ejemplo cuando se trabaja sobre electrodos de cobre o de níquel, no existe acuerdo acerca de cuál de los mecanismos es el que corresponde. Además, los pasos indicados son, en cierta medida, representaciones simplificadas de los procesos que en realidad ocurren y, en general, es conveniente no considerarlos como pasos elementales. Así, en esta descripción no se establece si la transferencia de carga en el paso (I), por ejemplo, se produce simultáneamente con la transferencia del protón o si se trata de fenómenos consecutivos. En consecuencia será de suma importancia en el estudio teórico de la r.d.h. poder dilucidar este tipo de cuestiones y decidir cuáles son los pro-

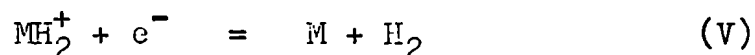
cesos microscópicos que ocurren en cada paso y cuál de ellos es el que determina la velocidad de la reacción.

Debe señalarse, también, que las reacciones arriba señaladas como intervinientes en la r.d.h. han sido cuestionadas por la escuela japonesa de Horiuti^(7,8,9) que sostiene que la r.d.h. se produce por sólo dos tipos diferentes de mecanismos:

- i) Un mecanismo idéntico al mecanismo de recombinación
- ii) Un mecanismo que tiene como paso determinante la formación del ion - molécula H_2^+ :



seguido por:



Estos mecanismos (sobre todo el último) y la afirmación de Horiuti de que no pueden darse el mecanismo de descarga o el de "ion + átomo", han sido muy criticados. Sin embargo, no sabemos de resultados cuantitativos que demuestren, definitivamente que estos mecanismos no se produzcan.

El trabajo que ahora presentamos intenta formular las bases de un método empírico que permita estudiar la r.d.h. en forma cuantitativa, desde un punto de vista teórico, aclarando algunos de los puntos señalados arriba. Dicho tratamiento se basa en algunas ideas y sugerencias anteriores, modificadas adecuadamente para el caso particular de la r.d.h. Teniendo en cuenta, además, lo mucho que se ha trabajado sobre el tema desde los primeros intentos de Gurney⁽¹⁰⁾ en 1930 y que las únicas revisiones exhaustivas de la literatura respecto de la r.d.h. y de los procesos de transferencia de carga en general se deben a J.

O'M. Bockris y colaboradores^(18,21), hemos creído conveniente incluir, como primera parte de este trabajo una revisión crítica del estudio teórico de los procesos de -- transferencia de carga, con énfasis especial en lo referente a la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Entendemos que esta revisión es importante como introducción al método que presentamos y, además, como contribución independiente de las dos grandes escuelas que hoy dominan el panorama de la teoría de los fenómenos de electrodo: el grupo de Bockris y sus colaboradores y el de Levich y Dogonadze.

P R I M E R A P A R T E

REVISION DE LA LITERATURA

1.1.- El modelo de Gurney y de Butler

En 1931, Gurney⁽¹⁰⁾ propuso el primer modelo cuántico para intentar una explicación del modo en que se produce la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Si bien originalmente la intención fue buscar un modelo que explicara, de un modo general, los distintos procesos que se pueden producir en un electrodo (p.ej.: disolución de metales, electrodeposición, desprendimiento de gases), Gurney reconoció rápidamente las profundas diferencias que existen entre ellos y redujo su análisis al caso de la r.d.h.

Las ideas directrices del modelo son las siguientes:

- i) La transferencia electrónica desde el metal hacia el ion que se descarga deberá realizarse probablemente por efecto túnel.
- ii) Dado que no se observa emisión de radiación durante una electrólisis, y que el proceso tampoco se modifica si se hace incidir sobre el electrodo luz de distintas longitudes de onda, se debe concluir que la transferencia del electrón se lleva a cabo entre estados de igual energía.
- iii) Ya que la especie iónica está en solución, al analizar el proceso de electrodo se deberá tomar en cuenta la energía de solvatación del ion que se descarga.

A partir de estos puntos fundamentales se puede realizar un análisis inicial de una interfase sólido-gas, muchas de cuyas propiedades eran conocidas para la época y extender estos resultados al caso de una interfase electrodo - solución.

La curva de energía potencial de un electrón en función de

la distancia al metal está esquematizada en la Figura (1), donde E_F representa el nivel de Fermi del metal que actúa como electrodo, E_C corresponde al nivel inferior de la banda de conducción del metal, ϕ es la función trabajo del metal y ϵ_S representa el nivel de energía en el ion neutralizado.

Dado el enorme número de electrones que inciden por segundo y por unidad de área desde el interior del metal sobre la superficie (ca. 10^{30}), la penetración de la barrera energética para distancias pequeñas ion - metal será bastante apreciable. Para que esta penetración de la barrera se pueda producir es necesario, de acuerdo a lo que señaláramos más arriba, que el nivel de energía que ocupa el electrón a ser transferido dentro del metal sea igual que el nivel ϵ_S que ocupará en el ion neutralizado. Para que esta condición se cumpla debe ser:

$$E_F > \epsilon_S \gg E_C \quad (1)$$

o, lo que es lo mismo:

$$\phi \leq I \quad (2)$$

Si se quieren extender estas consideraciones al caso de iones en solución deben tomarse en cuenta las interacciones debidas a la presencia de moléculas de solvente: sobre los iones actúan campos de fuerza generados por estas interacciones, lo que trae como consecuencia que el nivel de energía del electrón dentro del ion neutralizado, solvatado, disminuirá respecto del valor que tiene en la fase gaseosa en una cantidad igual a la energía de solvatación. Por lo tanto, y siempre considerando el caso de transferencia de un electrón desde el metal hacia el ion, la curva de energías potenciales tomará ahora la forma que se representa en la Figura (2), donde E_+ es la energía del electrón en

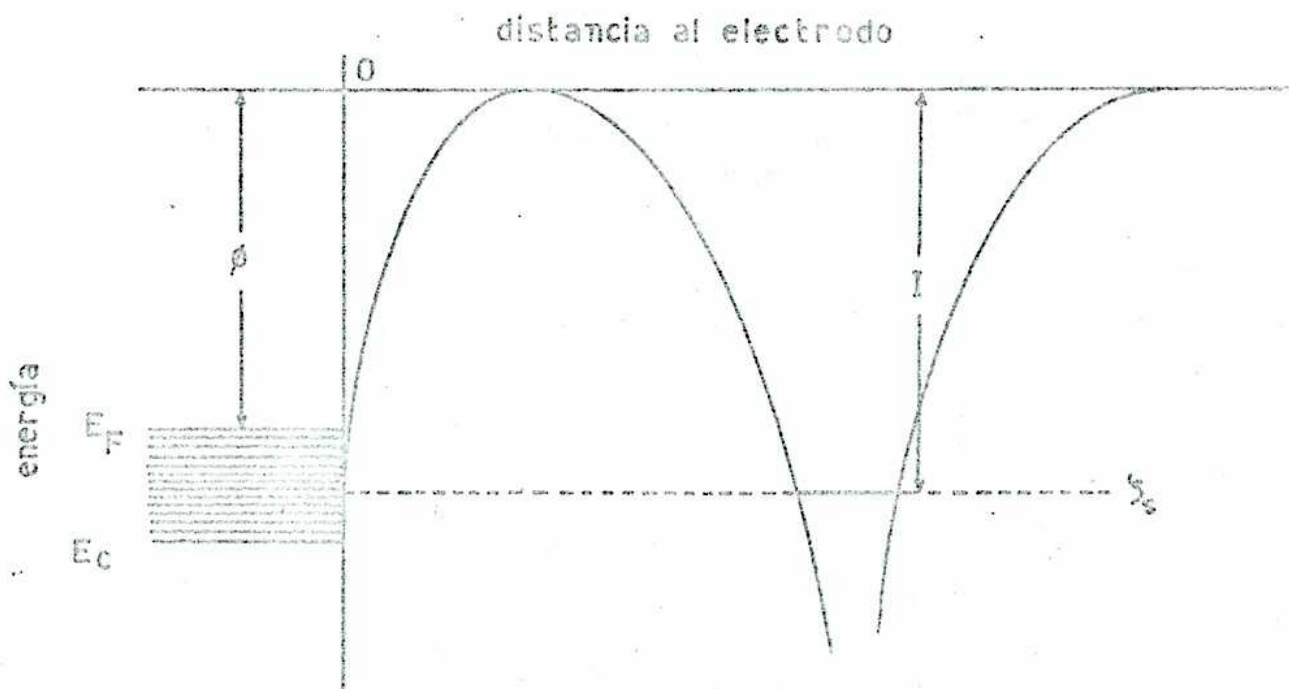


FIGURA 1: Diagrama de energía para la transferencia de un electrón desde un metal a un ion en el vacío (según Gurney, Ref. 10)

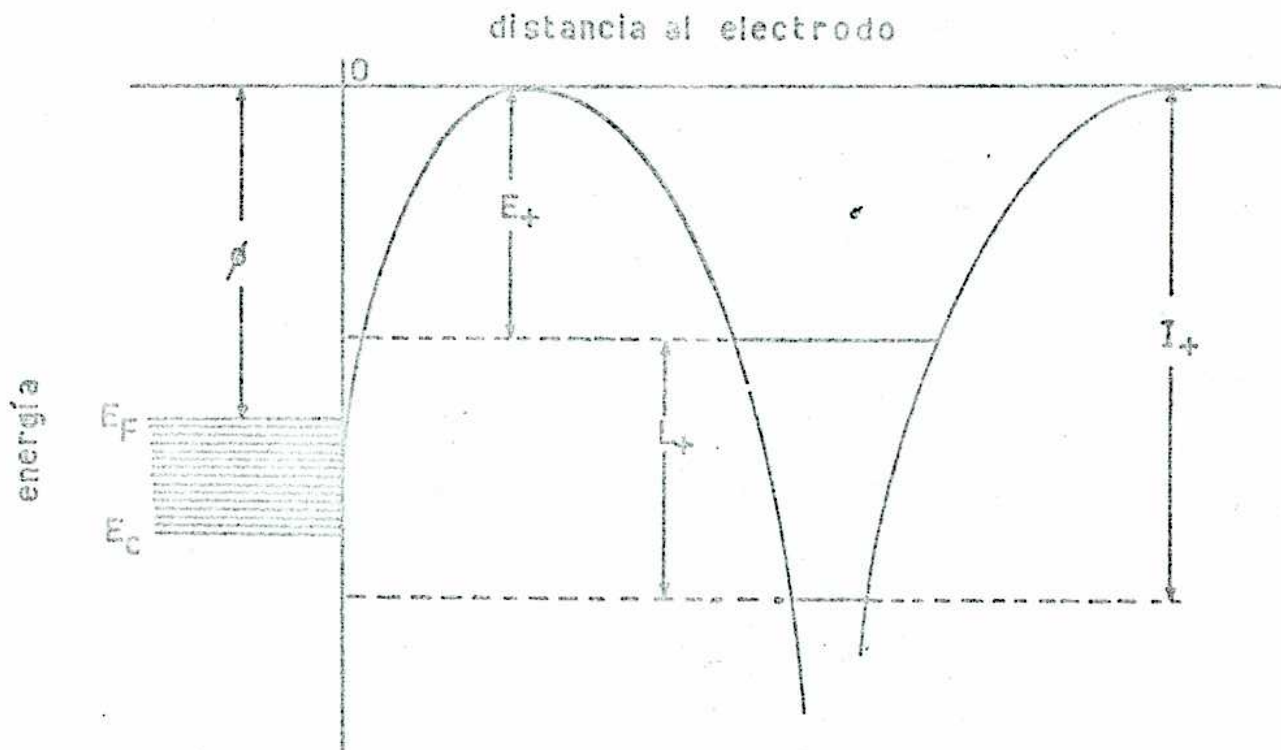


FIGURA 2: Diagrama de energía para la transferencia de un electrón desde un metal a un ion en solución (según Gurney, Ref. 10)

el ion neutralizado, L_+ es la energía de solvatación y I_+ es el potencial de ionización para el ion solvatado. La condición para que la transferencia del electrón desde el metal hacia el ion se posible será, ahora:

$$E_+ = I_+ - L_+ > \phi \quad (3)$$

Por lo tanto, en el caso de la Figura (2) la neutralización del ion será imposible.

En consecuencia, para que ocurra el proceso inverso, es decir la transmisión de un electrón desde el ion al electrodo la condición que se deberá cumplir es:

$$E_- = I_- + L_- \leq \phi \quad (4)$$

Teniendo en cuenta estos resultados, la cuestión a resolver es la de determinar cómo afecta la aplicación de un potencial externo al fenómeno de electrodo. Si consideramos el caso de un proceso catódico, es decir uno en el cual se aplica un potencial negativo sobre el electrodo, es evidente que la aplicación de este potencial tendrá como consecuencia una mayor facilidad para la emisión de electrones desde el metal lo que hará que de hecho se produzca una disminución de la función trabajo del metal que actúa como electrodo:

$$\phi_{\text{cat},V} = \phi - V \quad (5)$$

donde $\phi_{\text{cat},V}$ representa la función trabajo del metal cuando sobre el actúa un potencial $-V$. La condición que se debe cumplir para que sea posible la emisión de electrones por efecto túnel es que:

$$\phi - V \leq E_+ \quad (6)$$

Esta ecuación mostró, por primera vez, que el fenómeno de sobrepotencial de hidrógeno, es decir, el exceso de poten

cial que hay que aplicar a un electrodo por encima del potencial de equilibrio para que se produzca desprendimiento de hidrógeno, no debe atribuirse obligatoriamente a películas adsorbidas o algún otro tipo de impedimento material, sino que se trata de un fenómeno esencial que depende del metal que constituye el electrodo.

Las deducciones presentadas hasta aquí son cuantitativamente válidas si ningún electrón del metal está por encima del nivel de Fermi y si todos los iones se encuentran en el estado vibracional fundamental. Esta condición se cumplirá, solamente, en el cero absoluto de temperaturas; vale decir que si se quiere extender el análisis a temperaturas normales habrá de tomarse en cuenta la presencia de electrones en niveles superiores al nivel de Fermi y la excitación vibracional de los iones. En consecuencia, deberá calcularse la distribución de energías para los electrones e iones.

La distribución de energías para los electrones se puede calcular aplicando la distribución de Fermi - Dirac. Para calcular la distribución de energías de los iones hay que saber cuáles son los posibles niveles de energía. Teniendo en cuenta que el ion hidratado es un complejo de varias partículas que a su vez interactúa con las moléculas vecinas de solvente, Gurney propuso que los niveles de energía del ion hidratado se podían considerar como formando una banda casi continua.

Dado ahora un nivel de energía cualquiera E_n para el ion, la condición que se debe cumplir para que sea posible la transmisión electrónica a ese nivel será:

$$\phi - v \leq E_n \quad (7)$$

y el número de iones con energía E_n vendrá dado por:

$$n(E) = N_0 \exp[(E - E_+) / RT] \quad (8)$$

donde N_0 es el número total de iones;

Para calcular el número de electrones que tienen una cierta energía E dentro del metal se puede aplicar la estadística de Fermi - Dirac obteniéndose:

$$n_b(E) = A \cdot E^{\frac{1}{2}} \{ 1 + \exp[(E - E_F)/RT] \}^{-1} \quad (9)$$

donde $n_b(E)$ representa el número de electrones con energía E en el metal, E_F es, como antes, la energía de Fermi y la constante A queda definida por⁽¹¹⁾:

$$A = \frac{4 \pi v (2m_e)^{3/2}}{h^2} \quad (10)$$

donde v es el volumen y m_e es la masa del electrón.

A partir de las ecuaciones (8) y (9) se puede escribir, para el número de electrones que pasan la barrera por unidad de tiempo:

$$\int n(E) n_b(E) W(E) dE \quad (11)$$

donde $W(E)$ es la probabilidad de que un electrón del metal pueda efectuar la transición por efecto túnel en la unidad de tiempo. Esta probabilidad de transición del electrón se puede calcular eligiendo un modelo para la barrera (adjudicándole forma cuadrada, parabólica, etc.) y aplicando la aproximación cuasi-clásica a través del método de Wentzel, Kramers y Brillouin (WKB). La expresión (11) debería, además, incluir la probabilidad de que un ion neutralizado ceda un electrón al metal, quedando entonces una expresión de la forma:

$$i = i_+ - i_- \quad (12)$$

Gurney asumió, tácitamente, que el número de iones que pro

ducen la reacción inversa en la unidad de tiempo es despreciable lo cual, como sabemos, es cierto para situaciones a partadas del equilibrio.

Hasta aquí la teoría ha considerado que la energía potencial mutua entre el ion y las moléculas de solvente adyacentes vale L antes de la neutralización y cero una vez que la misma se ha producido. Sin embargo, como el mismo Gurney lo señala, este enfoque no es correcto, puesto que si durante el proceso de neutralización se supone válido el principio de Franck-Condon, los núcleos de los átomos estarán fijos e inmediatamente después de la neutralización estarán en una situación de no equilibrio que generará una energía potencial de repulsión E_R que se puede definir por:



de donde resulta que si incluimos el término E_R en la energía del electrón luego de la neutralización la condición que se debe cumplir para que sea posible la transferencia del electrón por efecto túnel es:

$$\phi - V \leq I_+ - L_+ - E_R \quad (14)$$

Si se representa la energía potencial del sistema $H_3O^+ + e^-$ y la del sistema $H - OH_2$ en función de la distancia de separación entre el átomo de hidrógeno y el de oxígeno, se obtiene una gráfica como la de la Figura (3).

A partir de la Figura (3) se ve que cuando aumenta L , por ejemplo de L_n a L_+ , E_R también aumenta, de modo que el cambio en $L + E_R$ es mayor que el cambio en L . De este modo y dada la ausencia de información definida en cuanto a la dependencia entre L y E_R , Gurney adoptó la relación lineal, empírica:

$$dL = \beta d(L + E_R) \quad (15)$$

donde β es un número comprendido entre cero y uno. La ecuación (15) se puede escribir como:

$$L - L_+ = \beta [(L + E_R) - (L_+ + E_{R+})] \quad (16)$$

donde E_{R+} se refiere a la repulsión para el nivel fundamental del ión. En consecuencia la ecuación (8) se puede reformular como:

$$n(L, E_R) = N_0 \exp \left\{ -\beta [(L + E_R) - (L_+ + E_{R+}) / RT] \right\} \quad (17)$$

donde $n(L, E_R)$ representa el número de iones en el estado de hidratación de energía L y con una configuración nuclear tal que su energía de repulsión es E_R .

Reemplazando estos resultados en la integral (11) y considerando la barrera como rectangular se obtiene que:

$$\log i = \beta (E_F + V - E_+) / Rt + \log T \quad (18)$$

donde i es la densidad de corriente. Esta es la primera vez que se obtuvo, a partir de un modelo teórico, una dependencia lineal del logaritmo de la corriente con el sobrepotencial (representado en este caso por V).

A pesar de tratarse de un modelo sumamente simple al que se le pueden señalar imperfecciones (sobre todo a la luz de resultados posteriores), debe reconocerse que el planteo de Gurney tiene un gran valor para el desarrollo de las teorías de los procesos electroquímicos por las siguientes razones:

- a) Es el primer intento claro de enfocar los fenómenos que ocurren en los electrodos desde un punto de vista fundamental, mecanístico, no termodinámico.
- b) Es la primera referencia a la posibilidad de que ocurran

transferencias de carga por efecto túnel en procesos de electrodo.

c) Pone en evidencia la importancia de la solvatación en la energética del proceso.

d) Puntualiza cuantitativamente el efecto de un cambio de material en el electrodo, siendo la primera teoría que señala la necesidad de estudiar el proceso de electrodo a un mismo tiempo desde la solución y desde el sólido.

La teoría de Gurney presenta dos dificultades fundamentales. La primera de ellas no fue señalada sino mucho tiempo después^(12,13) y radica en que no es en realidad válido suponer una distribución continua de energías en el ion hidratado, independientemente de la distancia al electrodo. La segunda, inmediatamente puntualizada por Butler⁽¹⁴⁾ es la suposición de que el producto de la reacción de electrodo, en el caso de la r.d.h., sería un átomo de hidrógeno en el solvente antes que un átomo de hidrógeno adsorbido por el metal, vale decir, se omiten las fuerzas químicas existentes entre el metal y el átomo de hidrógeno.

Butler construyó las curvas de energía potencial para el estado final y el estado inicial, de acuerdo con la teoría de Gurney y encontró que los valores numéricos de la energía de activación que se determinaban de esa manera eran demasiado altos^(14,15). Empleando, para el estado final la curva correspondiente al hidrógeno adsorbido sobre el metal se obtuvieron valores mucho más aceptables de la energía de activación. Este hecho llevó a Butler a una apreciación errónea cuando señaló que esto se debía a que "...en la teoría de Gurney el proceso determinante es la transferencia del electrón desde el metal hacia los iones hidrógeno en solución." y que "...Horiuti y Polanyi⁽¹⁶⁾ han sugerido un mecanismo alternativo en el cual el proce

so fundamental es la transferencia de iones hidrógeno a si tios de adsorción sobre el metal y durante ese proceso ocurre la neutralización...".

Un análisis cuidadoso nos muestra que en realidad esta apreciación es falsa por dos razones: primero, Gurney no es establece en ningún momento que la transferencia del electrón sea el paso determinante, como lo señalara Butler y otros autores^(15,17). Segundo, la posibilidad de considerar la transferencia del protón como el paso determinante, a través del estiramiento de la unión hidrógeno oxígeno en el ion hidratado es una posibilidad que la teoría deja abierta.

Por último, como comentario sobre el modo que el modelo in cluye la función trabajo del metal, debe decirse que, por la omisión de las fuerzas de adsorción esta inclusión es demasiado simplista⁽¹⁸⁾. En efecto, de acuerdo con los re sultados del modelo de Gurney, a medida que aumenta el va lor de la función trabajo debería disminuir la densidad de corriente para un dado sobrepotencial. Esto no se cumple en forma general debido, precisamente, a que la función trabajo a través del fenómeno de adsorción, afecta el proceso de electrodo en más de un sentido⁽¹⁹⁾.

1.2.- La teoría clásica del estado de transición

Si se considera un proceso de electrodo desde el punto de vista de la teoría del estado de transición, debe tomarse en cuenta que el proceso completo puede considerarse constituido por tres etapas consecutivas que, a su vez, pueden considerarse formadas por distintos procesos elementales. Estas tres etapas son⁽²⁰⁾:

i) Difusión de la especie reaccionante (que en general estará solvatada) hacia una posición de reacción sobre el electrodo.

ii) Reacción electrónica a través de un complejo activado de tipo químico.

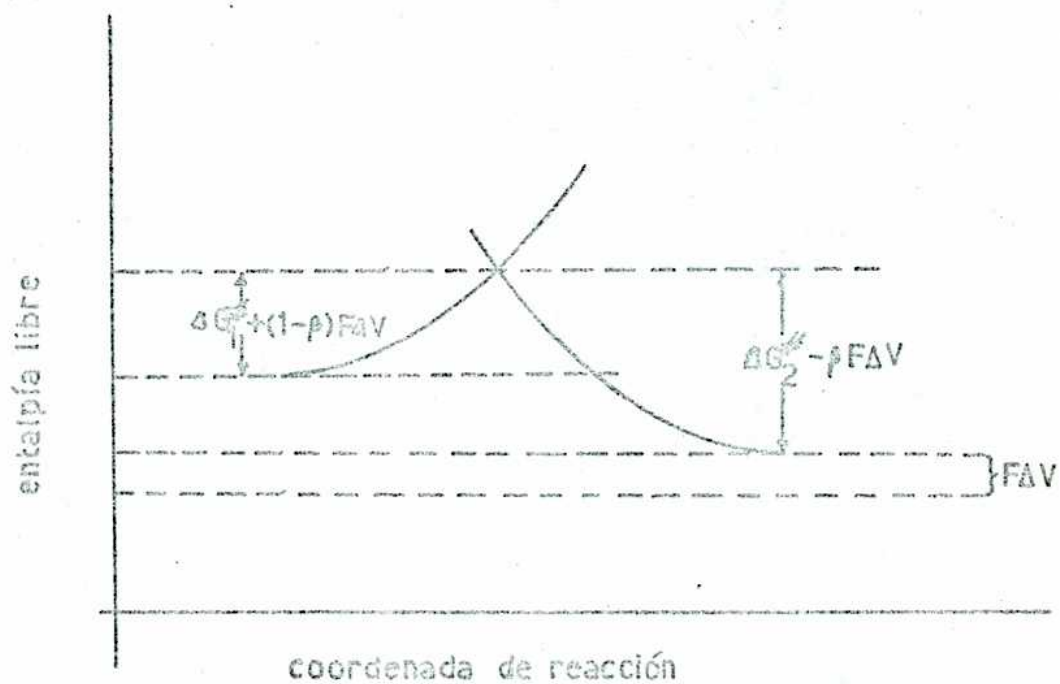
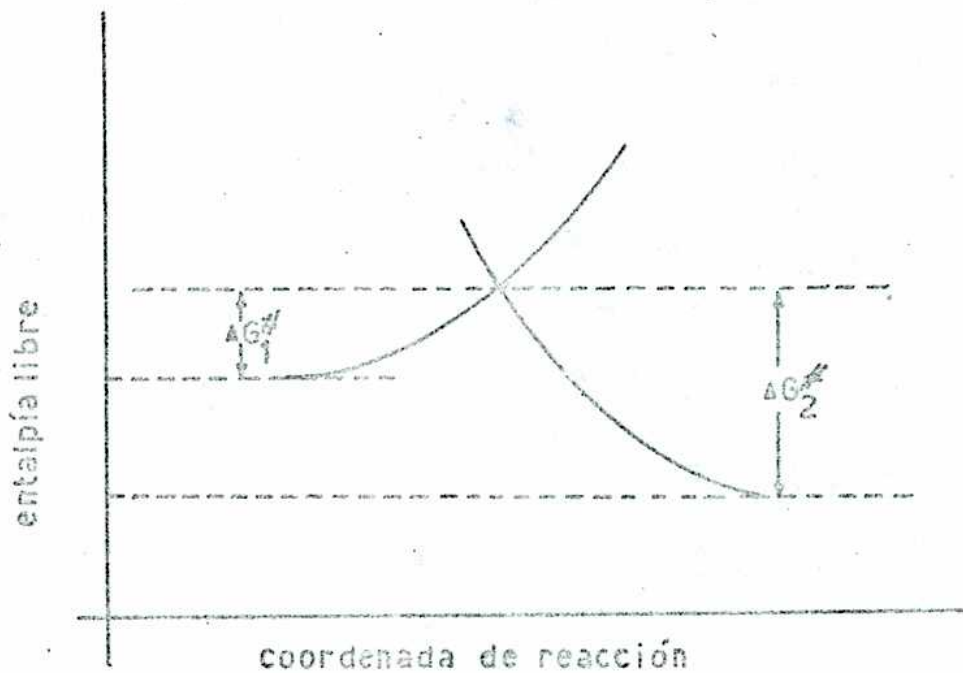
iii) Difusión de la especie producida hacia el seno de la solución o eliminación de la misma por algún otro medio, p.ej. formación de burbujas de gas.

Dado que en este trabajo nos interesará el estudio de los procesos que se producen sobre el electrodo, supondremos en nuestro análisis que los procesos de difusión hacia y desde el electrodo son muy rápidos si se los compara con el proceso de electrodo en sí y, por lo tanto, nos remitiremos a considerar las predicciones de la teoría del estado de transición para esta etapa del proceso total.

En ausencia de potenciales aplicados, la curva de energía potencial será del tipo de la que aparece en la Figura(4) Para el proceso de descarga la teoría de las velocidades absolutas, o teoría del estado de transición, predice una velocidad específica:

$$k_1 = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) \quad (21)$$

y, para la reacción inversa:



FIGURAS 4 y 5: Acción de la diferencia de potencial aplicada sobre la entalpía libre de activación, despreciando el efecto de resonancia.

$$k_2 = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G_2^\# / RT) \quad (22)$$

donde k es la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta y $\Delta G_1^\#$ y $\Delta G_2^\#$ representan las diferencias de ental \underline{p} ía libre entre el estado activado y el estado inicial y entre el estado activado y el estado final, respectivamente.

Si se considera ahora el caso en el que se aplica un potencial externo ΔV al electrodo, veremos que como consecuencia una de las curvas se desplazará, respecto de la otra en la cantidad⁽⁶⁾

$$F \Delta V$$

donde F es la constante de Faraday. Este desplazamiento aparece representado en la Figura (5), de la cual se ve que debido a este desplazamiento la energía de activación del proceso de descarga se reduce en una cantidad $\beta F \Delta V$, en tanto que la energía de activación del proceso inverso aumenta en $(1 - \beta) F \Delta V$. Por lo tanto, las velocidades espe \underline{c} íficas de cada uno de los procesos resultarán:

$$k_1^i = k_1 \exp(\beta F \Delta V / RT) \quad (23)$$

y

$$k_2^i = k_2 \exp(-(1 - \beta) F \Delta V / RT) \quad (24)$$

Si, como se ha supuesto, la difusión es suficientemente rápida, la corriente que circulará a través del electrodo será:

$$i = e_0 \left[a_0 k_1 \exp(\beta F \Delta V / RT) - k_2 \exp(-(1 - \beta) F \Delta V / RT) \right] \quad (25)$$

donde i es, como antes, la densidad de corriente, a_0 es la actividad de los iones que se descargan, medida en el seno de la solución, y e_0 es la carga del electrón. El factor lo podemos llamar factor de simetría ya que, de acuerdo a la gráfica de la Figura (5), β se puede aproximar a:

$$\beta \approx \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad (26)$$

donde m_1 y m_2 son las pendientes de las curvas I y II consideradas lineales en la zona donde se cortan. Dado que en general estas curvas son bastante simétricas entre sí, el coeficiente de transferencia toma valores cercanos a 0,5. Cabe señalar que el potencial aplicado ΔV , es decir, la diferencia absoluta de potencial entre el electrodo y la solución, se puede escribir como la suma de dos términos:

$$\Delta V = \zeta + \eta \quad (27)$$

donde ζ es la diferencia de potencial absoluta que debe existir entre el electrodo y la solución para que no haya circulación de corriente (vale decir que ζ es el potencial de equilibrio del electrodo) y η es el sobrepotencial responsable del paso de la corriente. Las ecuaciones anteriores mantienen su forma si reemplazamos ΔV por η y k_1 por k_{10} , la velocidad específica cuando el electrodo está en equilibrio:

$$i = e_0 [a_0 k_{10} \exp(\beta F \eta / RT) - k_{20} \exp(-(1-\beta) F \eta / RT)] \quad (28)$$

Cuando el electrodo está en el potencial de equilibrio, es decir, cuando el sobrepotencial es nulo, la velocidad del proceso de descarga es igual a la velocidad del proceso o-

puesto. Por consecuencia, la corriente que circula será nula pero no serán nulas las corrientes que circulan en uno y otro sentido cuyo valor absoluto se conoce como corriente de intercambio. De acuerdo con la ecuación anterior la corriente de intercambio vale:

$$\begin{aligned} j_0 &= k_{20} = a_0 k_{10} = e_0 (a_0 kT/h) \exp(-\Delta G_1^\# / RT) = \\ &= e_0 a_0 (kT/h) \exp(\Delta S_1^\# / R) \exp(-\Delta H_1^\# / RT) = \\ &= B \exp(-\Delta H_1^\# / RT) \end{aligned} \quad (29)$$

si se supone que la variación de entropía de activación es aproximadamente constante.

Para potenciales apartados del equilibrio, y considerando que el sobrepotencial aplicado es suficientemente grande como para hacer despreciable la corriente debida al proceso opuesto se tendrá:

$$\begin{aligned} j &= e_0 a_0 (kT/h) \exp(\Delta S_1^\# / R) \exp(-\Delta H_1^\# / RT) \cdot \\ &\quad \cdot \exp(\beta n F / RT) \end{aligned} \quad (30)$$

El uso de la teoría de las velocidades absolutas para explicar procesos de electrodo se inició en 1935 con un trabajo de Horiuti y Polanyi⁽¹⁶⁾ sobre la reacción de desprendimiento de hidrógeno. En este trabajo se consideró que la transferencia del protón por encima de la barrera de potencial constituía el proceso determinante de la velocidad de reacción, siendo el estado final el átomo de hidrógeno dasorbido sobre el electrodo. El esquema correspondiente a las suposiciones de Horiuti y Polanyi es el que aparece en la Figura (6).

Sin embargo, y de acuerdo a lo señalado por Bockris y

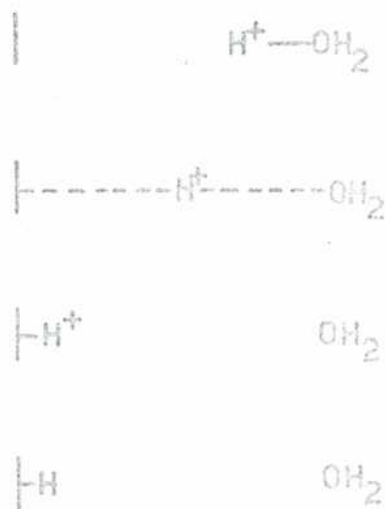


FIGURA 6: Esquema de la etapa determinante de la r.d.h. enunciado por Horvuti y Polanyi^(16,17)

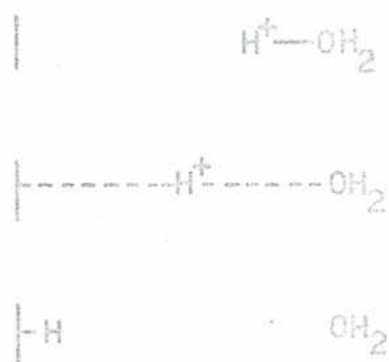


FIGURA 7: Esquema de la etapa determinante de la r.d.h. correspondiente a los cálculos realizados por Horvuti y Polanyi Ref: 16,17,18

Matthews⁽¹⁸⁾, el cálculo realizado por Horiuti y Polanyi se contradice con esta imagen del proceso. En efecto, las curvas de energía potencial en función de la distancia interatómica se construyeron superponiendo la curva correspondiente al estiramiento de la unión H^+-OH_2 con la curva correspondiente al estiramiento de la unión M-H que describe el comportamiento de un átomo de hidrógeno adsorbido sobre el metal. Evidentemente esa superposición de curvas lleva implícita la consideración de que la neutralización de la carga del ion se debe producir en el mismo complejo activado y no ulteriormente a él, de acuerdo con el esquema de la Figura (7).

El avance más importante que representa el modelo de Horiuti y Polanyi es la consideración de que el estado final se debe considerar como el de un átomo neutro de hidrógeno adsorbido sobre el electrodo. Tomando en cuenta esta consideración, la teoría del estado de transición permite explicar en forma cualitativa algunos de los resultados que se obtienen en relación a la influencia del calor de adsorción del hidrógeno sobre diversos metales. Así, por ejemplo, si se estudia cómo varía el sobrepotencial que debe aplicarse para que se produzca desprendimiento de hidrógeno sobre diversos electrodos y se construye en cada caso un diagrama de energía potencial (Ver Figura (8)) se ve que un aumento de la energía de adsorción del hidrógeno sobre el metal hará que la curva correspondiente al estado final se desplace verticalmente hacia abajo y, por lo tanto, disminuirá la energía de activación. Esta disminución de la energía de activación del proceso de descarga redundará, de acuerdo con la ecuación (30), en una disminución del sobrepotencial necesario para alcanzar una determinada corriente neta sobre el electrodo. En consecuencia, y en buen acuerdo con lo que se observa experimentalmente, la teoría del es-

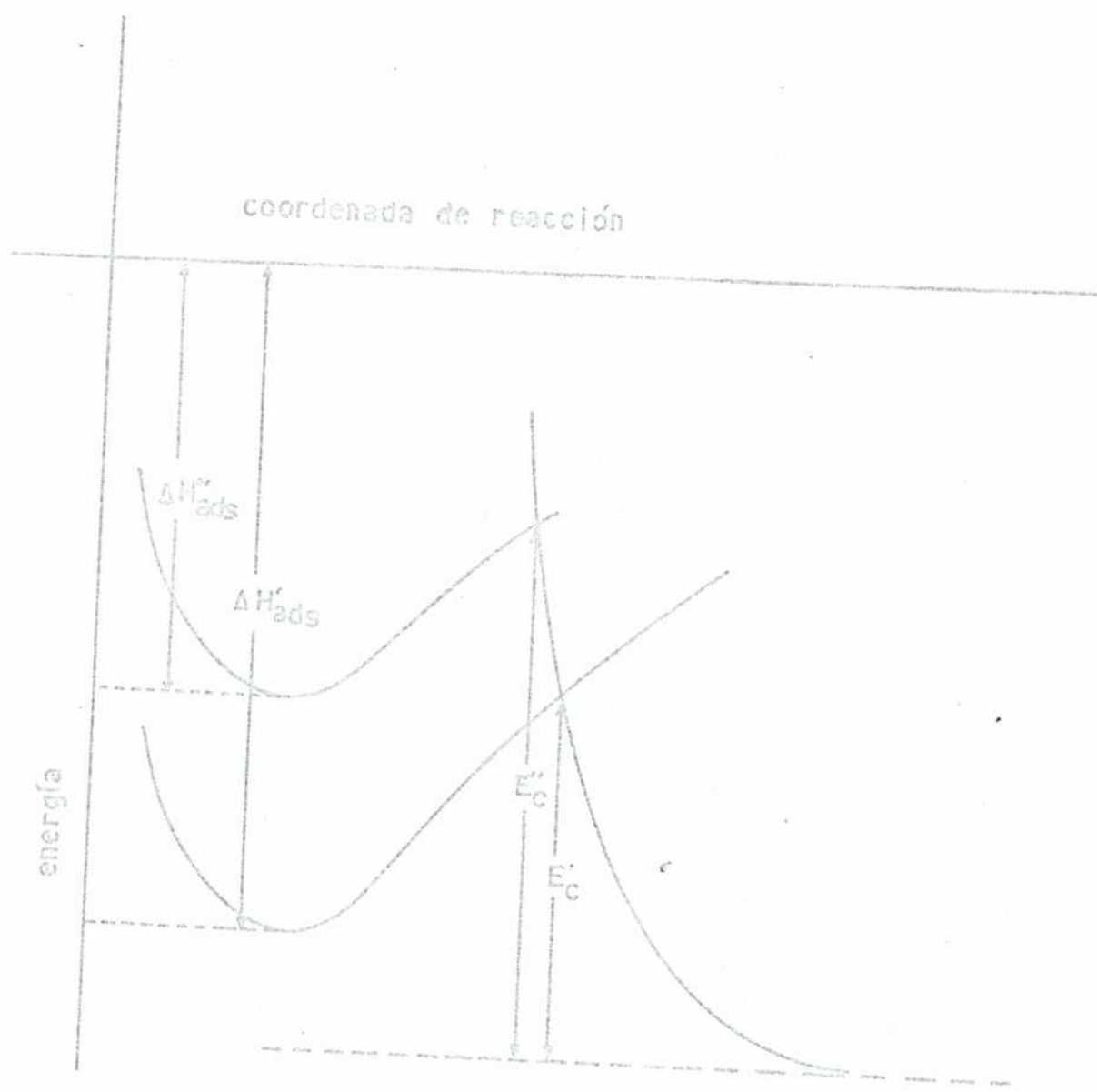


FIGURA 8: Influencia del calor de adsorción de hidrógeno sobre la energía de activación de la r.d.h.

tado de transición predice que los metales que adsorben con más intensidad al hidrógeno (p.ej. Pt, Pd, Cu, Ni) necesitarán menores sobrepotenciales que aquéllos que lo adsorben con mayor dificultad (p.ej. Hg, Pb, Zn, Cd).

Debe reconocerse que, como lo señalara la escuela de Bockris^(18,21), la mayor parte del desarrollo presentado por la teoría del complejo activado está contenido, en forma implícita a veces, en el modelo de Gurney que es, salvo por la omisión de la adsorción del producto de la descarga, un modelo más completo y sofisticado. Sin embargo, debe también reconocerse que el planteo de Horiuti y Polanyi tiene importantes contribuciones al estudio de los procesos de electrodo: aclaró el significado del parámetro o factor de simetría; introdujo el concepto de corriente de intercambio; especificó el papel del sobrepotencial en los procesos de electrodo y, sobre todo, señaló la necesidad de tomar en cuenta los fenómenos de adsorción al estudiar las reacciones en una superficie. Debe reconocerse también que el auge de la teoría del estado de transición tuvo sus desventajas, debidas especialmente a la falta de preocupación por los procesos elementales que ocurren en la reacción (como se evidencia en la contradicción en que incurrieron Horiuti y Polanyi), así como a una subconsideración de las condiciones que deben darse para que estos fenómenos se cumplan.

En la sección siguiente veremos como se ha intentado conjugar la teoría del estado de transición con aspectos más fundamentales del proceso, especialmente a través del trabajo realizado por la escuela de Bockris.

1.3.- Los planteos de Bockris y de su escuela

La reconsideración crítica del modelo propuesto por la teoría clásica del complejo activado recién comienza a producirse en 1951. Hasta ese momento los electroquímicos no habían reconocido explícitamente las limitaciones del modelo y, tácitamente, se pensaba que era cuestión de mejorar los métodos de cálculo de curvas de energía potencial para obtener resultados correctos sin realizar modificaciones a los lineamientos generales de la teoría.

Es en ese año que J.O'M. Bockris y R. Parsons⁽²²⁾ publican un trabajo que resulta el punto de partida para un análisis más concienzudo y más real de la situación en el electrodo. A partir de este trabajo comienza a hacerse clara la noción de que las aproximaciones que involucra la teoría de las velocidades absolutas y la construcción de superficies de energía potencial son demasiado gruesas como para ser utilizadas en el análisis de los procesos de electrodo sin una modificación del método. Es también a partir de entonces que comienzan a buscarse nuevas maneras de construir esas superficies y a hacerse patente la necesidad de replantear el problema con una base teórica más sólida y más fundamental (sobre todo en cuanto a los procesos elementales que ocurren y a su secuencia) que la que empleara la teoría de las velocidades absolutas.

En esta línea de reconsideración del modelo de la teoría de las velocidades absolutas son sumamente importantes, prácticamente decisivos, los trabajos desarrollados por Bockris y por algunos de sus discípulos, en particular Conway; de allí el título de esta sección aunque en ella se incluirán consideraciones sobre contribuciones realizadas por investigadores que no han pertenecido a la escuela de Bockris.

Para mejor considerar las distintas etapas alcanzadas en el planteo del problema dividiremos la sección en cuatro partes. En la primera analizaremos brevemente los métodos desarrollados sin tomar en cuenta la posibilidad de transferencia de carga por efecto túnel; en la segunda estudiaremos las contribuciones realizadas en el sentido de considerar la posibilidad de que exista transmisión de partículas pesadas, particularmente protones y deuterones, por efecto túnel. En la tercera analizaremos el modelo propuesto por Bockris y Matthews^(18,23-25) y en la cuarta consideraremos las proposiciones debidas a Conway y Salomon⁽²⁶⁻³⁰⁾

Sin embargo, y antes de entrar en la discusión de los diferentes modelos, conviene decir algunas palabras sobre dos tópicos que nos interesarán al estudiar varios de ellos: el concepto de reacciones adiabáticas y no adiabáticas y su vinculación con el coeficiente de transferencia.

El concepto de fenómeno adiabático y no adiabático ha sido frecuentemente mal interpretado cuando se lo aplicó al estudio de reacciones químicas. A pesar de que actualmente existen varias revisiones en las que es posible encontrar aclarado este aspecto del problema^(18,31,32) es conveniente puntualizar algunos tópicos con referencia a estos conceptos. El principio adiabático en mecánica cuántica⁽³³⁾ establece que un sistema que sufre una modificación permanecerá en un estado cuántico definido si ese cambio se produce con suficiente lentitud. De acuerdo con este principio sería posible pasar de un sistema químico a otro, p. ej. de $\text{Fe}^{+3} + e^{-}$ a Fe^{++} , aplicando una perturbación continua y, así, cada autoestado del sistema inicial estará relacionado con un autoestado del sistema final.

Un ejemplo de perturbación a la que es posible considerar como adiabática es el siguiente⁽³⁴⁾: sea una molécula dia

tómica rotante AB. Los electrones en los átomos A y B están ubicados en orbitales descritas por funciones de onda que, a su vez, dependen de las distancias interatómicas de la molécula. A medida que la molécula vibra y rota las fun ciones de onda de los electrones se deben modificar. Dado que la masa nuclear es mucho mayor que la del electrón, el período de los movimientos nucleares será mucho mayor que el de los movimientos electrónicos y, por lo tanto, la per turbación del movimiento electrónico debida a los movimien tos nucleares se podrá tratar dentro de la aproximación a adiabática. Como consecuencia se podrá hablar de que los e lectrones están en un determinado autoestado a pesar del movimiento de los núcleos.

En el caso de reacciones químicas se ha definido como un cambio adiabático a aquél que implica una continuidad en el equilibrio entre electrones y núcleos⁽²⁰⁾, no habiendo un reajuste electrónico brusco, lo que equivale a decir que el proceso se puede describir con una única autofunción y, por lo tanto, con una única superficie de energía.

Al describir, de acuerdo con la teoría de las velocidades absolutas, el curso de una reacción química, ésta se representará por el movimiento de una masa puntual sobre una hipersuperficie de energía potencial. Esta hipersuperficie se puede obtener representando la energía potencial del sistema en función de las diversas coordenadas que se requieren para dar una descripción completa del mismo. Al construir este tipo de superficies para una reacci ón química se encuentra que en general hay dos superficies, una correspondiente a las especies del estado inicial (p.ej. el ion Fe^{+++} y un electrón) y la otra correspondiente al estado final (el ion Fe^{++}). Si se construyen estas super-

ficies en forma independiente, es decir como si no existiera el otro estado, se encuentra que ambas se cortan. Si, en cambio se tiene en cuenta la posibilidad de existencia de ambos estados aparece, al realizar el cálculo cuántico, un término de resonancia en la matriz del sistema que lleva a que ambas superficies se desdoblen definiendo una hipersuperficie inferior y otra superior como se muestra en la Figura (9).

La magnitud de este desdoblamiento dependerá de la importancia que tenga el término de resonancia. Si ambas superficies corresponden a estados del mismo tipo, lo que significa que tienen el mismo valor para los números cuánticos \mathcal{A} y S y poseen las mismas propiedades de simetría, la integral de resonancia será importante, la separación entre las superficies será grande y, por lo tanto, la probabilidad de que el sistema pase de la superficie inferior a la superior será pequeña. Físicamente esto quiere decir que la perturbación es pequeña, el cambio lento y por lo tanto la reacción se dice adiabática y tiene un coeficiente de transferencia cercano a uno. El coeficiente de transferencia mide en este caso la probabilidad de que un sistema en el estado final al sufrir la perturbación pase efectivamente al estado final. El caso que hemos descrito aparece representado gráficamente en la Figura (10).

Cuando los estados inicial y final no tienen las mismas propiedades de simetría ni los mismos valores de \mathcal{A} y S la integral de resonancia es pequeña, la separación entre la superficie superior y la inferior será también pequeña y la probabilidad de que el sistema permanezca en la superficie inferior dando lugar a la formación de productos será baja. Este caso aparece representado en la

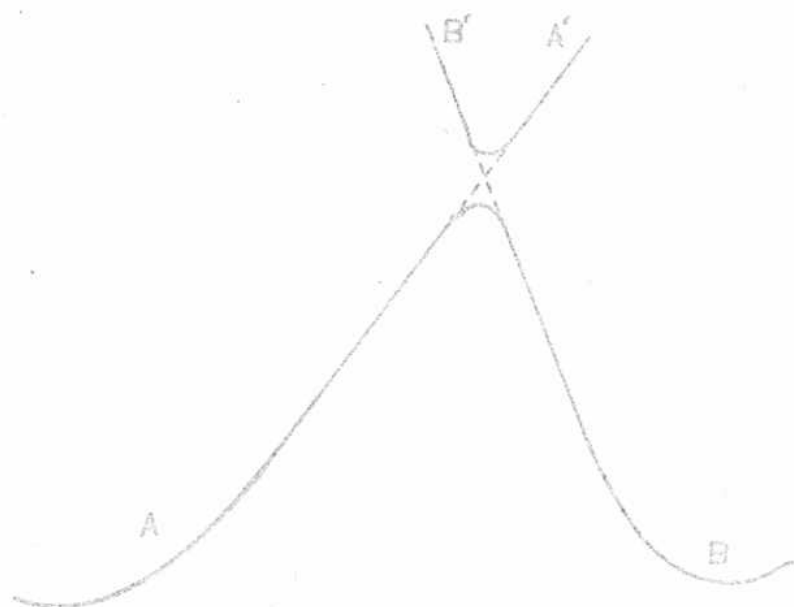


FIGURA 9: Desdoblamiento de las curvas de energía potencial

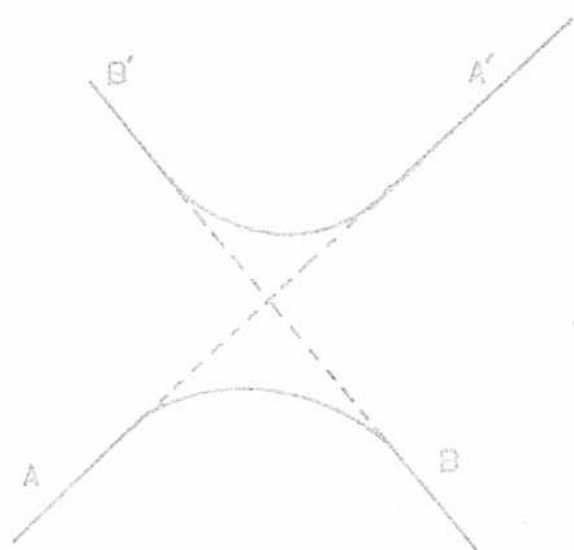


FIGURA 10: Caso adiabático



FIGURA 11: Caso no adiabático

Figura (11).

Vale la pena recalcar que el coeficiente de transferencia del cual se habla no debe ser confundido con el coeficiente electroquímico de transferencia. El que nos interesa a hora es el que mide la probabilidad de que el sistema permanezca en la superficie inferior, es decir, que dé productos.

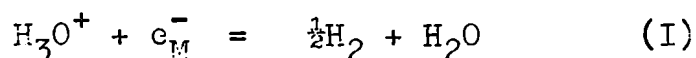
No existe tratamiento cuantitativo para el cálculo del coeficiente de transferencia en el caso adiabático⁽³⁵⁾ y al respecto sólo se puede decir que el mismo es muy cercano a uno. Para el caso no adiabático, la probabilidad de que el sistema pase a la superficie superior fue calculada, a partir de un modelo simplificado, por Landau^(36,37) y Zener^(38,39). Este resultado, según lo demostraron hace algunos años Bates⁽⁴⁰⁾ y Coulson y Zalewski⁽⁴¹⁾, sólo tiene un valor cualitativo.

1.3.1.- Métodos de curvas de energía construídas sin tomar en cuenta el efecto túnel

Como ya se ha dicho, el primer intento de modificar la teoría del complejo activado se debe a Parsons y Bockris⁽²²⁾ quienes señalaron que la consideración, típica del método de considerar válido el cálculo de diferencias de energía entre el estado final y el estado inicial a partir de medidas termodinámicas implicaba un error en el caso electroquímico, ya que no se puede evitar la dificultad impuesta por la imposibilidad de medir los potenciales de superficie⁽⁴²⁾. Además, reconociendo que la construcción de un diagrama de energía potencial debe depender críticamente del mecanismo a través del cual se produce la reacción, el análisis se circunscribió al caso de la reacción de desprendimiento de hidrógeno cuando el paso determinante es el de

descarga. El método propuesto sugiere calcular el potencial electroquímico en el máximo electrocapilar, lo que, a su vez, permitiría calcular la entalpía standard de activación a ese potencial.

El razonamiento empleado es el siguiente: considerando la reacción de descarga:



se tiene que:

$$\tilde{\mu}_{\text{H}_3\text{O}^+} + \tilde{\mu}_{e^-} = \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{H}_2\text{O}} \quad (31)$$

donde $\tilde{\mu}_i$ representa el potencial electroquímico de la especie indicada por el subíndice. Dado que el potencial electroquímico está definido por:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i(\psi_i + \chi_i)F \quad (32)$$

donde z_i representa la carga del ion, ψ_i es el potencial externo o potencial de Volta^(42,43) y χ_i es el potencial de superficie correspondiente a la fase en la que se encuentra la especie i . Reemplazando la ecuación (32) en (31) se obtiene:

$$\begin{aligned} (\mu_o)_r - F\Delta\psi + RT\ln a_{\text{H}_3\text{O}^+} &= \frac{1}{2}(\mu_o)_{\text{H}_2} + \frac{1}{2}RT\ln p_{\text{H}_2} + \\ &+ (\mu_o)_{\text{H}_2\text{O}} + RT\ln a_{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned} \quad (33)$$

donde

$$(\mu_o)_r = (\mu_o)_{\text{H}_3\text{O}^+} + \mu_e + F\Delta\chi \quad (34)$$

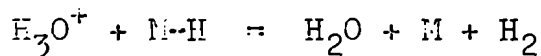
En el máximo electrocapilar se debe cumplir^(44,45):

$$\Delta\psi = 0 \quad (35)$$

y, por lo tanto, si se establece la actividad de los iones hidronio en el valor de equilibrio correspondiente a una presión de hidrógeno de una atmósfera y un valor del potencial de electrodo igual al del máximo electrocapilar se puede calcular $(j'_0)_r$ a partir de la ecuación (33) si se acepta la suposición adicional de que no hay adsorción específica.

A partir de este resultado y considerando que las entalpías de los estados inicial y final son aproximadamente iguales a las energías potenciales correspondientes, se pueden construir las curvas para el estado final y para el estado inicial empleando funciones de Morse, cuyos parámetros se pueden calcular a partir de datos de energía de unión y de las constantes de fuerza de las distintas especies que participan en el proceso. Con esta construcción es posible calcular la entalpía de activación y el factor de simetría.

Conway y Bockris⁽⁴⁶⁾ aplicaron el mismo método termodinámico al cálculo de las energías de activación en la reacción de desprendimiento de hidrógeno para el caso en que el paso determinante es el paso "ion + átomo":



En este caso el cálculo se complica ya que deben estimarse una serie de parámetros moleculares (p.ej. el diámetro del hidrógeno adsorbido, la energía de unión del hidrógeno con el metal, el diámetro del hidrógeno en el ion hidronio, etc.) que, con los datos con que se contaba en ese momento sólo eran asequibles con una muy grande indeterminación.

Para ambos casos los resultados cuantitativos obtenidos son bastante poco alentadores y esto se debe, además de

a las estimaciones mencionadas y a los problemas propios del uso indiscriminado de las curvas de energía potencial a los errores que existen en la determinación de los potenciales de carga cero y a la suposición de que no existe adsorción específica de los iones sobre el electrodo, cosa que en soluciones de HCl está bastante alejada del comportamiento observado^(47,48).

1.3.2.- La posibilidad de descarga del protón por un mecanismo que involucre efecto túnel

Topley y Eyring⁽⁴⁹⁾ fueron quienes primero señalaron la posibilidad de que hubiera una contribución a la descarga de hidrógeno debida al pasaje de protones hacia el electrodo por efecto túnel. El modelo planteado y resuelto numéricamente por estos investigadores (una barrera parabólica de 1,5 Å de ancho y 5 kcal de alto) llevó a la conclusión de que la contribución era sumamente pequeña. De cualquier manera señalaron que el análisis de la contribución debida a efecto túnel podía tener importancia en la interpretación de discrepancias en la descarga de hidrógeno y de deuterio, ya que el comportamiento de estas partículas frente a una misma barrera será bastante diferente debido a que el deuterón tiene una masa doble de la del protón.

Por otra parte, Bawn y Ogden⁽⁵⁰⁾, usando un modelo de barrera debido a Eckart⁽⁵¹⁾ del mismo ancho que la anterior pero con una altura de 15 kcal/mol encontraron que la contribución debida a procesos de efecto túnel debía ser importante en la reacción de desprendimiento de hidrógeno, para el paso de descarga.

Evidentemente, los modelos utilizados por Topley y Eyring y por Bawn y Ogden corresponden a situaciones físicas muy

diferentes. Sin duda, la definición de la condición física del problema tiene importancia crucial en el estudio de la influencia del efecto túnel en la r.d.h. Por esta razón, la mayoría de los autores que han estudiado el problema han preferido considerar varios modelos superpuestos con parámetros variables en lugar de intentar establecer un modelo único; variando estos parámetros se trata de ajustar el valor calculado al dato experimental.

Entre las contribuciones al planteo del problema del efecto túnel en la r.d.h. deben destacarse los trabajos de S. Christov⁽⁵²⁻⁵⁷⁾ y, posteriormente, los de Conway^(26,27) y Bockris y Matthews⁽²⁴⁾. Analizaremos por separado cada una de estas contribuciones.

i) Los trabajos de Christov: Este investigador estudió inicialmente⁽⁵²⁾ varios modelos de barrera de potencial. Entre ellos tiene especial interés el tratamiento realizado sobre una barrera construída superponiendo una barrera simétrica de Eckart con el potencial correspondiente a un campo lineal:

$$U(x) = B \kappa / (1 + \kappa)^2 + Ax/2d + A/2 \quad (36)$$

donde:

$$\kappa = \exp(2\pi x/d) \quad A = e_0 \eta \quad (37)$$

$2d$ es el ancho de la barrera y B es una constante. El interés de este tipo de barrera es la inclusión de un término lineal que representa el efecto debido al potencial del electrodo. La barrera en cuestión se representa en forma esquemática en la Figura (12).

Para calcular la intensidad de la corriente se emplea la ecuación:

$$i = k e_0 c (1 - \theta) \int_0^{\infty} W_p(E, \eta) w(E, T) dE \quad (38)$$

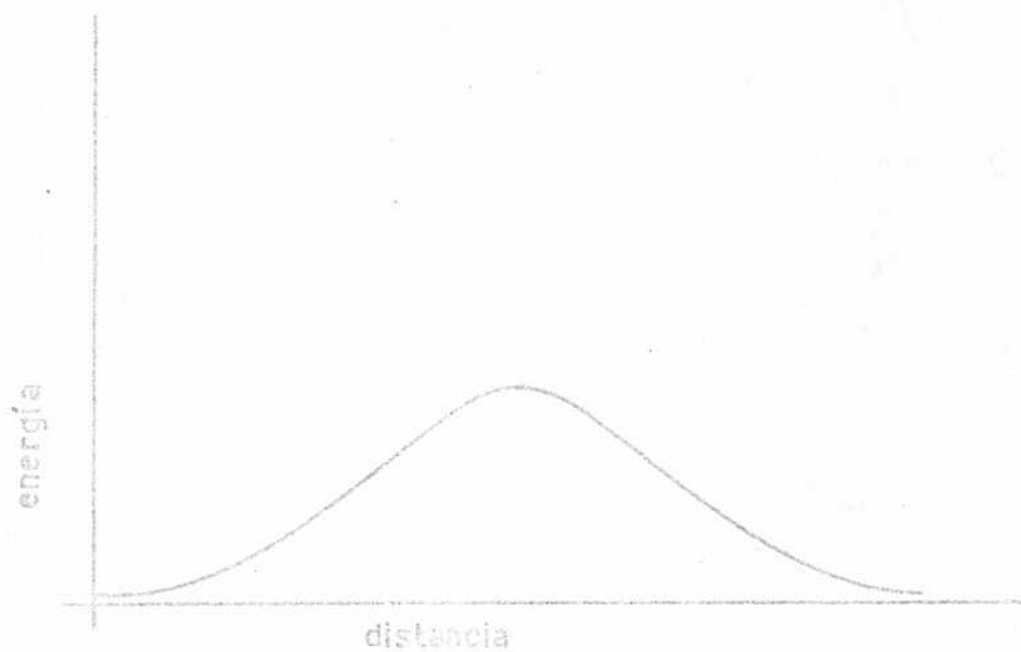


FIGURA 12: Barrera de potencial de Eckart

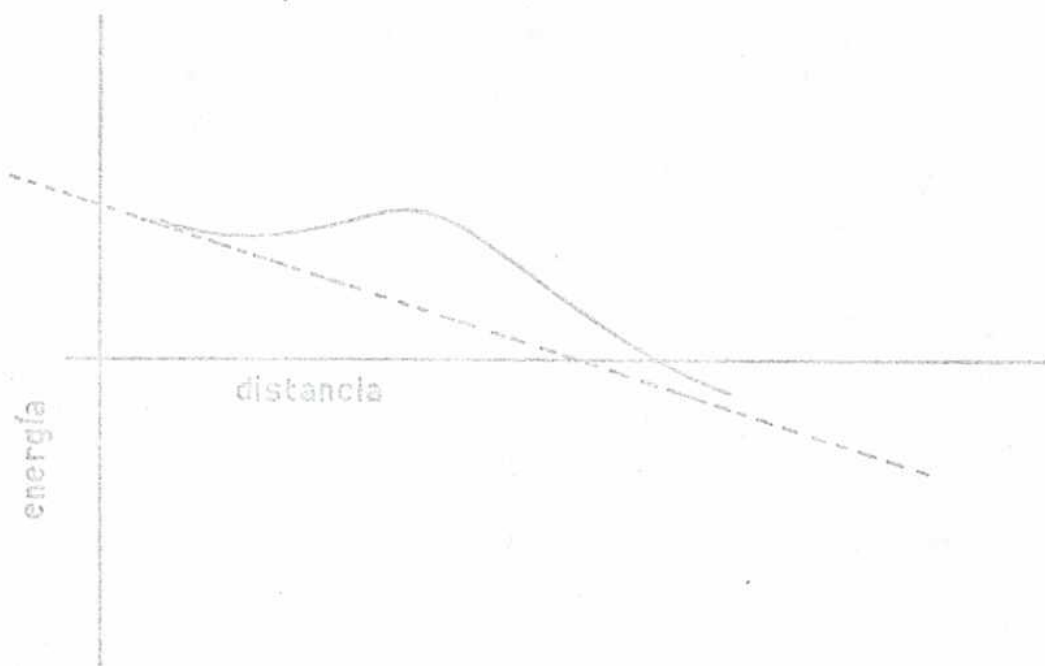


FIGURA 13: Barrera de potencial de Eckart superpuesta a un potencial lineal

donde i es la densidad de corriente calculada para la reacción en el sentido de los productos, c es la concentración de protones por centímetro cuadrado de la doble capa y e_0 es la carga del electrón. Los términos $W_p(E, \eta)$ y $w(E, T)$ representan, respectivamente, la probabilidad de transferencia de un protón en el nivel de energía E cuando el sobrepotencial vale η y la probabilidad de que el estado inicial tenga la energía E . Este cálculo de la corriente implica que se considera que la probabilidad de que el sistema como un todo alcance el estado final por efecto túnel se puede reemplazar por la probabilidad de que el protón se transfiera por efecto túnel, vale decir, se considera que el paso determinante es la transferencia del protón y que mientras esto sucede, el resto de las partículas permanece inmóvil, en una suerte de extensión del principio de Born-Oppenheimer.

Calculando $W_p(E, \eta)$ a través de la aproximación de WKB, Christov obtuvo una dependencia lineal del logaritmo de la corriente con el sobrepotencial. Para valores de sobrepotencial comprendidos entre $-0,31$ Volt y 0 Volt la pendiente vale 106 mV suponiendo $2d = 2 \text{ \AA}$ y $T = 273$ °K y considerando la altura de la barrera igual a $14,4$ kcal/mol. Con estas condiciones la corriente conducida cuánticamente resulta ser unas 300 veces mayor que la corriente que se puede conducir clásicamente por paso del protón sobre la barrera. Este resultado muestra que la linealidad de las curvas de Tafel no se puede utilizar como criterio de que exista o no transferencia de protones por efecto túnel ya que la curva puede seguir siendo lineal aún cuando haya una contribución muy alta debida al efecto túnel.

Si se divide la corriente total calculada de acuerdo con la ecuación (38) en dos partes tendremos:

$$i = i_p + i_r \quad (39)$$

donde i_p corresponde a la fracción de corriente obtenida por pasaje de iones por efecto túnel en tanto que i_r corresponde a los que pasan por encima de la barrera. Por simplicidad se iguala i_r a la intensidad que debería pasar clásicamente, despreciando entonces el efecto de reflexión cuántica. Definiendo

$$\chi = E^\# / kT \quad (40)$$

y

$$\delta = 2 \pi d (2mE^\#)^{\frac{1}{2}} \quad (41)$$

se puede resolver gráficamente la ec. (38) como función de χ y δ , empleando la aproximación de Wentzel Kramer-Brillouin para W . Usando una barrera asimétrica de Eckart Christov^(53,56) demostró que a medida que δ crece aumenta la extensión de validez de la región de Tafel. Del mismo modo, un aumento de la masa o del ancho de la barrera lleva a una disminución de la conducción por efecto túnel y una mejor aproximación al comportamiento clásico de Tafel.

El valor de la pendiente de Tafel coincide con el valor clásico cuando $\chi = 26,5$ y $\delta = 24$ para $T = 273^\circ K$ y $E^\# = 14,4$ kcal/mol. El valor corresponde a un ancho de la barrera de Eckart de $2,7 \text{ \AA}$. En cálculos similares realizados por Christov⁽⁵⁷⁾ para un modelo de barrera parabólica con un campo lineal superpuesto se encontró también que la relación entre el valor clásico y el valor calculado de la pendiente de Tafel sólo depende del co-

cienta δ/γ . En ambos casos se encontró que al aumentar la temperatura la pendiente de Tafel tiende al valor clásico, vale decir, la influencia de la descarga por tunneling disminuye.

Christov intentó obtener los parámetros de las barreras usando los datos experimentales de Post y Hiskey^(58,59) para la r.d.h. y para la reacción de desprendimiento de deuterio. En sus cálculos consideró despreciable la contribución de las energías de punto cero para el estado inicial y para el estado activado y, además, comparó el resultado experimental para i_0 , la corriente de intercambio con el obtenido según la ecuación (38) para sobrepotencial cero. Con estas suposiciones los cálculos de Christov dieron un valor de la energía de activación sobre Hg de 23 kcal (respecto de 20 kcal que es el valor experimental) y un valor de 4,7 Å para el ancho de la barrera de Eckart y 1,65 Å para una barrera parabólica usando un valor de $A = 0$. Con estos resultados para las barreras se encuentra una relación de tipo Arrhenius para el rango de temperaturas 220 - 300°K y una contribución de i_p importante a la corriente total.

Los resultados de Christov son cuantitativamente erróneos ya que se ha demostrado⁽¹⁸⁾ que las energías de punto cero contribuyen en forma importante a los efectos isotópicos. Además, el hecho de considerar válida la ec.(38) y compararla con el valor experimental de i_0 no es justificable, ya que i_0 se obtiene por extrapolación y la altura de la barrera y, por lo tanto, la probabilidad de que haya tunneling, depende del sobrepotencial⁽²⁴⁾. Estos dos errores son los que hacen que los resultados cuantitativos obtenidos por Christov no sean confiables haciendo que la contribución del efecto túnel resulte mucho más alta de -

lo que en realidad puede llegar a ser.

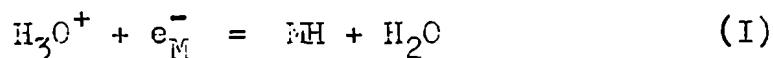
El trabajo de Christov debe reconocerse por ser el primer trabajo sistemático sobre la posibilidad de contribución de efecto túnel del protón al mecanismo de descarga en la r.d.h. Aunque los errores señalados dejan dudas acerca de si existe o no tal contribución, el desarrollo teórico realizado permite determinar algunos criterios para señalar si puede o no considerarse la posibilidad de que exista efecto túnel. Así Christov ha señalado tres posibles criterios para determinarlo:

a) Medida de las pendientes de Tafel a bajas temperaturas, ya que si existe efecto túnel y no hay cambio de mecanismo, la pendiente debe cambiar.

b) Medida de la intensidad de corriente como función de la temperatura a bajas temperaturas, ya que si hay contribución no clásica habrá un cambio en la energía de activación.

c) Medida del factor de separación isotópica a bajas temperaturas, ya que el efecto debido a la diferencia de masa entre el deuterio y el hidrógeno se hará más notable y denunciará, si existe, la contribución no clásica.

ii) La contribución de Bockris y Matthews: Estos autores reexaminaron el problema del efecto túnel del protón en la r.d.h.⁽²⁴⁾. En este trabajo plantearon la posibilidad del efecto para el caso en que la r.d.h. tenga, como paso determinante el de descarga:



Escribiendo la velocidad de reacción como⁽²³⁾

$$i = k_1 C_{H^+} \int_{E_0}^{\infty} W(E) \exp \left[-(E-E_0)/kT \right] dE \quad (42)$$

donde k_1 es un factor de frecuencia, $W(E)$ es la probabilidad de transferencia del protón al nivel E y E_0 es la energía del punto cero para el estiramiento de la unión $H^+ - OH_2$. La expresión obtenida por estos autores para la energía se reduce a la expresión clásica en el límite de barreras bajas y anchas:

$$i_{cl} = k_1 C_{H^+} \int_0^{\infty} \exp \left[-(E - E_0)/kT \right] dE \quad (43)$$

Resolviendo la integral resulta:

$$i_{cl} = k_1 C_{H^+} kT \exp \left[-(E^* - E_0)/kT \right] \quad (44)$$

donde E^* es la energía del máximo de la barrera. Definiendo el coeficiente cuántico de transmisión, τ , por la expresión:

$$\tau = i_q/i_{cl} \quad (45)$$

de las ecuaciones (42), (44) y (45) se obtiene:

$$\tau = (kT)^{-1} \exp \left[(E^* - E_0)/kT \right] \int_0^{\infty} \exp \left[-(E - E_0)/kT \right] W(E) dE \quad (46)$$

se puede reescribir, por conveniencia, como

$$(kT)^{-1} \exp \left[(E^* - E_0)/kT \right] J \quad (47)$$

donde

$$J = \int_{E_0}^{\infty} \exp \left[-(E - E_0)/kT \right] W(E) dE \quad (48)$$

Si se considera ahora el factor de separación entre dos isótopos del hidrógeno en la r.d.h., por ejemplo, hidrógeno y tritio:

$$S_{H,T} = (C_H/C_T)_{\text{gas}} / (C_H/C_T)_{\text{sol}} \quad (49)$$

donde los términos encerrados en paréntesis son, respectivamente, las relaciones de concentración de hidrógeno a tritio en el gas y en la solución, se puede definir el factor de corrección cuántico al factor de separación - como:

$$\Gamma = S/S_{c1} \quad (50)$$

donde S_{c1} es el valor que se obtendría clásicamente. Suponiendo que la velocidad de la reacción no varía con el tiempo el factor de separación se puede escribir^(18,25):

$$S_{H,T} = (i_H/i_T) \times (C_T/C_H)_{\text{sol}} \quad (51)$$

donde i_H e i_T representan las densidades de corriente - debidas a descarga de hidrógeno y a descarga de tritio, respectivamente. Teniendo en cuenta la ecuación (45) podemos expresar el factor de separación experimental como:

$$S_{H,T} = (\tau_H/\tau_T) (i_{c,H}/i_{c,T}) (C_T/C_H) \quad (52)$$

$$S_{H,T} = (\tau_H/\tau_T) S_c \quad (53)$$

y entonces se tiene, de (50):

$$\Gamma_{H,T} = \tau_H / \tau_T \quad (54)$$

que, considerando la ec.(46) se puede escribir:

$$\Gamma_{H,T} = \exp \left[(E_{O,T} - E_{O,H}) / kT \right] J_H / J_T \quad (55)$$

El cálculo de este factor de corrección dependerá entonces de la posibilidad de calcular τ y W .

Bockris y Matthews⁽²⁴⁾ utilizaron una barrera asimétrica de Eckart:

$$V(x) = A \exp(2\pi x/d) / [1 + \exp(2\pi x/d)] + B \exp(2\pi x/d) / [1 + \exp(2\pi x/d)]^2 \quad (56)$$

donde, a diferencia de Christov, definieron:

$$A = A_0 + e_0 \eta \quad (57)$$

y

$$E^* = B/4 = E_0^* + \beta e_0 \eta \quad (58)$$

Para esta barrera la expresión encontrada para W fue:

$$W = \frac{\cosh 2\pi(\lambda + u) - \cosh 2\pi(\lambda - u)}{\cosh 2\pi(\lambda + u) + \cosh 2\pi u} \quad (59)$$

donde:

$$\lambda = (d/h)(2mE)^{\frac{1}{2}} \quad (60)$$

$$u = (d/h) [2m(E - A)]^{\frac{1}{2}} \quad (61)$$

$$\Gamma = \frac{1}{2} [(8md^2B/h^2) - 1]^{\frac{1}{2}} \quad (62)$$

Ahora bien, dada la incertidumbre que existe respecto del verdadero valor de \underline{d} los autores que comentamos emplearon un método de prueba y error. Calcularon valores de J para la descarga del protón, deuterio y tritio para diversas temperaturas, alturas de la barrera, valores de A_0 y diversos sobrepotenciales. Los valores numéricos de J así obtenidos se graficaron en función del sobrepotencial a T , E_0^* , A_0 y d constantes. A partir de esta representación se obtuvieron diversas pendientes de Tafel y valores correspondientes de J_0 . También se obtuvieron valores de la energía de activación graficando J_0 en función de la temperatura y se calcularon los factores de corrección Γ y su dependencia con el potencial.

Estos cálculos numéricos dan alguna información acerca de los criterios que se pueden adoptar respecto a la identificación del tunneling del protón en el caso de una barrera Eckart asimétrica. En efecto, se ve que la pendiente de Tafel se hace menos sensible a la temperatura a medida que aumenta la probabilidad de transferencia del protón por efecto túnel, es decir, a medida que disminuye el ancho de la barrera. Del mismo modo los valores de $\log J_0$ tienden a hacerse independientes de T (y por lo tanto disminuye la energía de activación) a medida que aumenta la influencia del tunneling (barreras angostas o temperaturas bajas). Estos efectos, que ya habían sido señalados por Christov son, sin embargo, de dudosa utilidad como diagnósticos para determinar si hay o no un grado de tunneling apreciable, puesto que, para el caso de barreras cuya pendiente de Tafel -

esté dentro de los 10 mv del valor clásico hay sólo una desviación muy pequeña de la dependencia lineal de \underline{b} con la temperatura. Del mismo modo la falta de precisión en el cálculo y la determinación experimental de energías de activación hace que este criterio tampoco sea de utilidad.

En el caso del factor de corrección Γ y de su derivada respecto del potencial Bockris y Matthews concluyen que las desviaciones de estas variables respecto del valor clásico son suficientemente sensibles como para poder tomarse como criterio determinante de si existe o no en grado apreciable efecto túnel.

El criterio adoptado por Bockris y Matthews para decidir si el modelo propuesto puede ser considerado como correcto se basa en el siguiente razonamiento: empleando los valores experimentales del factor de separación⁽⁶⁰⁾ es posible calcular los parámetros que tendría que tener la barrera para reproducir este valor y para obtener igual dependencia con el potencial y la temperatura. Estos valores a los que los autores llaman los "parámetros más probables de la barrera" se comparan entonces con datos experimentales y teóricos provenientes de la teoría de la doble capa. Así, se analizó el caso de la r.d.h. sobre Hg en HCl 7,5 N. El valor de la energía de activación experimental es 20,3 kcal/mol⁽⁶¹⁾. De acuerdo con los cálculos de Bockris y Srinivasan⁽⁶²⁾ la frecuencia de vibración para el modo simétrico del complejo activado vale aproximadamente 3000 cm⁻¹ y, por lo tanto, la energía de punto cero del complejo activado contribuye con unas 4 kcal/mol a la energía de activación a través del modo antisimétrico. Si se toma en cuenta que el modo degenerado de bending tiene una frecuencia de 800 cm⁻¹⁽⁶³⁾ ten -

dremos una contribución de 2 kcal/mol a la energía de activación por bending. En consecuencia, la barrera de por sí contribuye con unas 14 kcal/mol a la energía de activación. Para tener una orientación acerca de los valores que puede tomar el parámetro A_0 hay que tener en cuenta que de los resultados de Parsons y Bockris⁽²²⁾ se obtiene un valor de 7 ± 13 kcal/mol. Trabajos más recientes promediando el valor de la energía de solvatación del protón⁽⁶⁴⁾ y la energía de disociación del Hg - H⁽⁴⁶⁾ dan para A_0 un valor de -6 ± 12 kcal/mol.

Trabajando por prueba y error según las líneas de cálculo descritas se obtienen como parámetros más probables para la barrera en el caso de la r.d.h. sobre Hg los siguientes:

$$E_0^* = 22,5 \text{ kcal/mol}$$

$$2d = 4,0 \text{ \AA}$$

$$A_0 = -9,0 \text{ kcal/mol}$$

Para estos parámetros a 27°C y un sobrepotencial catódico de 1 V, el grado de contribución por efecto túnel es, al menos, de 68,7%, según los cálculos anteriores. La plausibilidad de estos resultados se basa en que, dado que el ancho de la barrera real es aproximadamente la mitad del de la barrera de Eckart⁽⁶⁵⁾, la distancia entre el protón del hidronio y el electrodo será de aproximadamente 2 Å cosa que está en muy buen acuerdo con las actuales teorías de la doble capa⁽⁶⁶⁾.

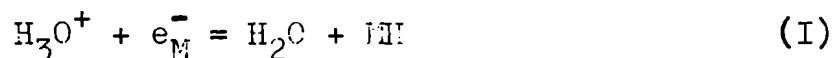
Los resultados obtenidos en este trabajo son criticables: en primer lugar no hay ninguna justificación para la afir-

mación de que "La barrera de Eckart se asemeja fuertemente a la barrera real". De hecho, en el mismo trabajo se señala que el ancho de la barrera de Eckart es aproximadamente el doble del ancho de la barrera real. En segundo lugar, deben tenerse en cuenta los resultados obtenidos por Johns-ton^(67,68,69) quien demostró que el retener una coordenada de reacción unidimensional en la representación de la teoría de las velocidades absolutas lleva a predicciones de tunneling mayores que las reales. Por último, debe señalarse que los cálculos realizados para ajustar el valor de la barrera a los datos experimentales se basan en valores en su mayoría estimados con un serio error (con respecto a las frecuencias, hay gran variedad de opiniones acerca de los valores que se deben considerar como correctos y sobre este tema volveremos luego), lo que hace que la coincidencia de la distancia de la barrera real con la distancia estimada según el modelo de DBM para la doble capa sea de poco valor en cuanto a decidir si las suposiciones que llevaron a ese resultado son o no correctas.

En resumen, los dos intentos de decidir si existe o no efecto túnel importante en la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre Hg no aportan suficientes elementos de juicio como para tomar una posición definida. Por otra parte si se añade a esto la existencia de evidencia experimental aparentemente contradictoria respecto a la existencia o no de efecto túnel^(25,27,28,70) se tendrá claro el hecho de que no hay todavía consenso definido acerca del papel de este efecto en la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Esto fue admitido por los mismos Bockris y Matthews como veremos enseguida.

1.3.3.- La teoría de Bockris y Matthews para el paso de
descarga en la r.d.h.

En este tratamiento se estudian varios posibles mecanismos de transferencia de carga en la reacción:



i) Transferencia clásica de un electrón: Si se supone que la transferencia del electrón es el paso determinante de la reacción y que dicha transferencia ocurre clásicamente, se deben construir las curvas de energía potencial en función de la distancia para el electrón alejándose del metal y para el electrón acercándose al ion hidronio. De este modo, los estados inicial y final que se deben considerar para esta transferencia son:

Estado inicial: $(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{dc}} + e_{\text{M}}^-$, o sea, el ion hidronio ubicado en la doble capa y el electrón en el metal.

Estado final: $(\text{M} - - - \text{H} - - - \text{OH}_2)_{\text{dc}}$ o sea el sistema inmediatamente después de la transferencia del electrón, es decir, antes de que los átomos y moléculas se relajen a sus estados vibracionales fundamentales.

Considerando estos estados inicial y final, las fuerzas responsables de la transferencia del protón serán la atracción entre el metal y el átomo de hidrógeno, y la repulsión entre el átomo de hidrógeno y la molécula de agua. La variación de la energía de atracción entre el metal y el hidrógeno se puede describir⁽²²⁾ por una función de Morse:

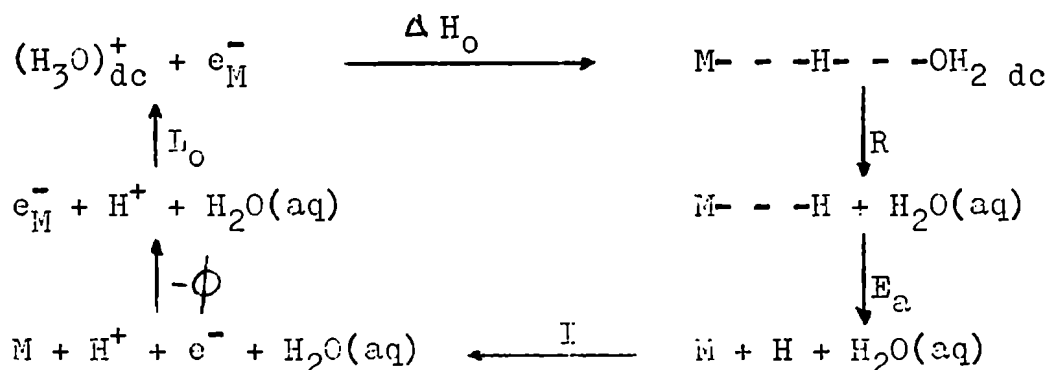
$$E_a = E_a^0 \left\{ 2 \exp \left[- a (x - x_e) \right] - \exp \left[- 2 a (x - x_e) \right] \right\} \quad (63)$$

donde E_a^0 es el valor de la energía de atracción para la distancia de equilibrio, vale decir, la energía de unión a es la constante de Morse y $(x - x_e)$ es la diferencia entre la distancia interatómica y la distancia de equilibrio. El valor de la energía de repulsión entre H y H₂O se aproxima por la expresión⁽⁷⁰⁾:

$$R = 14,4 \left[56,7 \exp(-24,9r^2) + 21,5r \exp(-2,4r^2) \right] \text{ kcal/mol}$$

donde r es la distancia oxígeno-protón.

Para calcular la diferencia de energía entre el estado inicial y el final, es decir la variación de entalpía standard para la transferencia del electrón desde el nivel de Fermi en el electrodo hasta el complejo activado, se construye un ciclo termodinámico:



donde los valores usados son los siguientes: $I = 313 \text{ kcal/mol}^{(11)}$; $I_0 = -269 \text{ kcal/mol}^{(64)}$, $\phi = 104 \text{ kcal/mol}^{(71)}$; R se calcula para una distancia de 1,05 Å, obtenida suponiendo que la distancia entre H y O es la del equilibrio en el ion hidronio⁽⁷²⁾; $E_a^0 = 59 \text{ kcal/mol}^{(22)}$ de este modo se tiene que el valor calculado para ΔH_0 es $83 - E_a \text{ kcal/mol}$. Para calcular E_a es necesario determinar $x - x_e$, y

por lo tanto, suponer alguna estructura para la doble capa. Tomando en cuenta el modelo de DBM y suponiendo que el protón a descargarse llega por un mecanismo de Grotthuss hasta la penúltima capa de moléculas de solvente se obtiene - para $x - x_e$ el valor de $2,4 \overset{0}{\text{Å}}$. Usando este valor de distancia y a partir de la ecuación (63) se obtiene para E_a el valor de 7 kcal/mol . Por lo tanto, el valor de ΔH_0 es 76 kcal/mol . Ahora bien, esta variación de entalpía es la que corresponde a la transferencia del electrón desde el estado inicial al estado final, supuesto este último en el nivel fundamental para sus vibraciones. Por lo tanto, la energía de activación de este proceso deberá ser, por lo menos, igual a 76 kcal/mol . Hay algunas inexactitudes en el cálculo: se considera que no hay interacción entre el protón y el metal, se supone que no ha adsorción específica (cosa que, como ya hemos señalado se sabe que existe en el caso del Hg/HCl , se usan valores poco exactos para la energía de unión M-H (73,74). Sin embargo el hecho de que las incorrecciones apuntadas lleven, en todos los casos a suponer más favorable el proceso de transferencia del electrón muestra que el valor obtenido es, todavía, demasiado bajo respecto del valor real y, por lo tanto, siendo la energía de activación experimental para la r.d.h. sobre Hg del orden de 20 kcal/mol , debe descartarse el mecanismo de transferencia clásica del electrón como posible en esta reacción. Del mismo modo, dado que el máximo de la barrera para la transferencia electrónica será sumamente alto, la contribución por posible transmisión de electrones por efecto túnel debe descartarse.

ii) Combinación de una transferencia clásica del protón con transmisión del electrón por efecto túnel: La condición para que pueda existir transmisión del electrón des

de el metal hasta el ion es, como ya lo señalara Gurney⁽¹⁰⁾ que la energía del nivel del electrón en el ion fuera i gual a la energía del nivel del electrón en el metal. Si se considera una curva de energía potencial en función de la distancia del protón a la superficie del metal tendremos un gráfico como el de la figura 14, donde el proceso de transferencia del electrón a coordenadas fijas para los núcleos se representa por la línea vertical AB y corresponde a llevar un electrón desde el nivel de Fermi en el metal hasta un ion hidronio que está en su estado fundamental de vibración sin cambio en la coordenada del protón. La variación de energía para ese proceso será la calculada en la sección anterior, ΔH_0 . Si dicha transición vertical se produce sobre un ion hidronio que no está en su estado fundamental, la variación de energía será ΔH y, como se ve del gráfico, un estiramiento de la unión $H^+ - OH_2$ resultará en una disminución de esta energía. Por lo tanto, en el punto de cruce entre ambas curvas la transmisión del electrón tendrá una variación de entalpía nula y, por lo tanto será factible de realizarse por efecto túnel. La curva muestra también que el cambio $d(\Delta H)$ que se produce por un cambio en la energía total del sistema es mayor que dH . Por lo tanto se puede escribir:

$$dH = - \beta d \Delta H \quad (65)$$

donde β es un número comprendido entre 0 y 1.

Siguiendo el tratamiento desarrollado por Gurney se encuentra que la velocidad de descarga del protón viene dada por:

$$i = c_{H^+} (\pi r_H^2 / 3) \bar{w}_e \left[4 \pi m_e e_0 (kT)^2 / h^3 (1 - \beta) \right] \cdot \exp[-\beta (E_2 - E_1)] \quad (66)$$

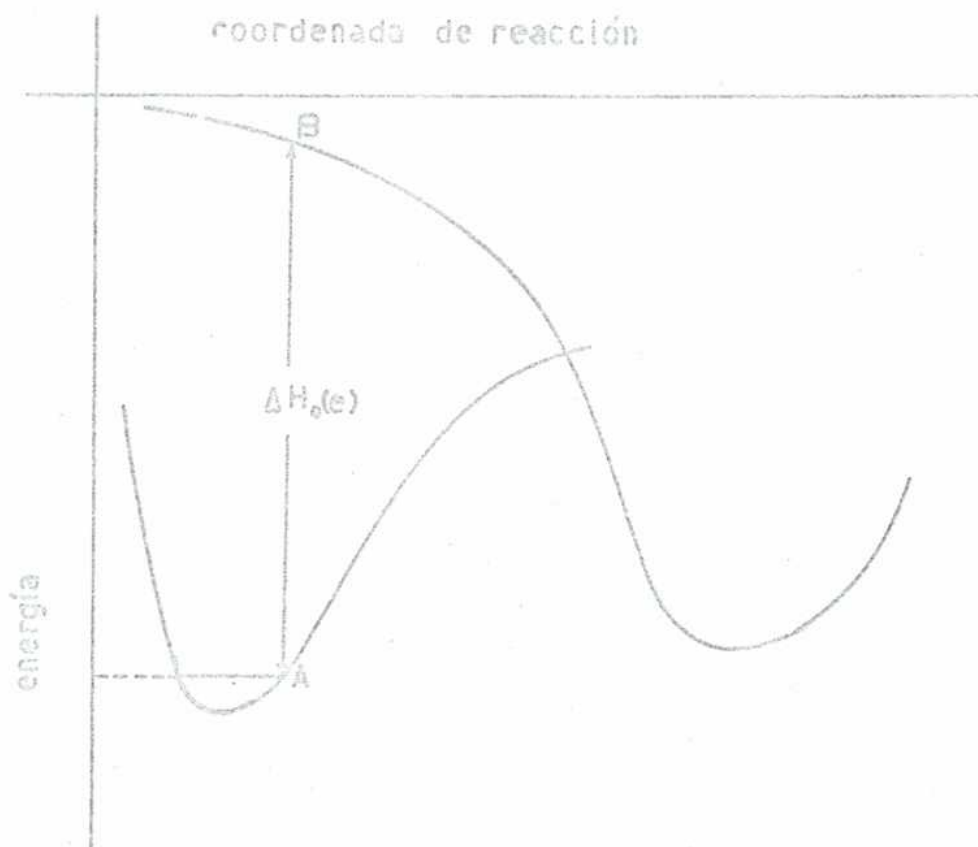
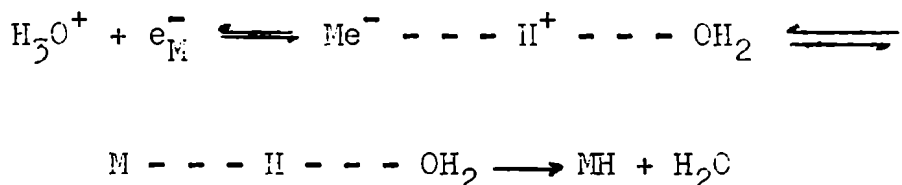


FIGURA 14: Diagrama de energías para el paso de descarga, produciendo excitación del modo de activamiento del ion hidrógeno en el modelo de Vozzaris y Botthorn (18)

donde C_{H^+} es la concentración superficial de protones en la interfase, r_H es el radio del átomo de hidrógeno, \bar{W}_e es el promedio de las probabilidades de tunneling para los electrones del metal y $\bar{\beta}$ es el promedio de los factores de simetría. La expresión (66) sólo contiene un término de energía de activación, el que corresponde al estiramiento de la unión $H^+ - OH_2$ y, por lo tanto, es este proceso el que controlará la velocidad de la reacción. De acuerdo con este planteo, el paso de descarga se puede escribir como:



y, por lo tanto, el estado activado se compone de dos estados resonantes. La transición de uno de ellos al otro se produce por efecto túnel. De acuerdo con la aproximación WKB la probabilidad de efecto túnel es una función de la altura de la barrera. Dado que en el modelo esta transición debe producirse sobre niveles isoenergéticos, la probabilidad de tunneling es la misma para ambas formas resonantes y, por lo tanto, ambos estados son igualmente probables, o lo que es lo mismo, las cargas efectivas sobre el metal y el átomo de hidrógeno serán de signo opuesto e igual valor absoluto: la mitad de la carga elemental.

La teoría considera todavía el factor de simetría. La entalpía libre standard de activación para la reacción de descarga cuando se produce a la diferencia de potencial $\Delta \varphi$ entre el electrodo y la solución vale:

$$\Delta \tilde{G}_0^\# = \Delta G_0^\# + \beta F \Delta \psi \quad (67)$$

donde $\Delta G_0^\#$ es la entalpía libre de activación standard cuando la diferencia de potencial es nula.

Si se analiza la energía del estado activado en términos de componentes químicas y eléctricas se encuentra que ambas son función de la diferencia de potencial del electrodo con la solución. Esto se debe al cambio de configuración que se produce en el estado activado al variar la diferencia de potencial. En efecto, si se considera la región de intersección de las curvas de energía potencial a $\Delta \psi = 0$ y al potencial $-\Delta \psi$ se ve que cuando la diferencia de potencial es nula ambas curvas se cortan como se muestra en la figura 15, y resulta:

$$G^\#(\Delta \psi = 0) = G_c^\#(\Delta \psi = 0) = G_{c,1}^\#(\Delta \psi = 0) = G_{c,2}^\#(\Delta \psi = 0) \quad (68)$$

donde el subíndice c se refiere a la parte química de la entalpía libre y el subíndice 1 o 2 indica si se refiere al estado $H_3O^+ + e^-$ o al estado $MH + H_2O$.

Cuando el electrodo tiene un potencial $-\Delta \psi$ respecto de la solución, la curva correspondiente al estado 1 se mueve verticalmente en $-F \Delta \psi$ produciendo la nueva intersección en B. La entalpía libre del nuevo complejo activado es ahora eléctrica además de química y se tiene:

$$G_1^\#(\Delta \psi) = G_{c,1}^\#(\Delta \psi) - F \Delta \psi \quad (69)$$

y

$$G_2^\#(\Delta \psi) = G_{c,2}^\#(\Delta \psi) \quad (70)$$

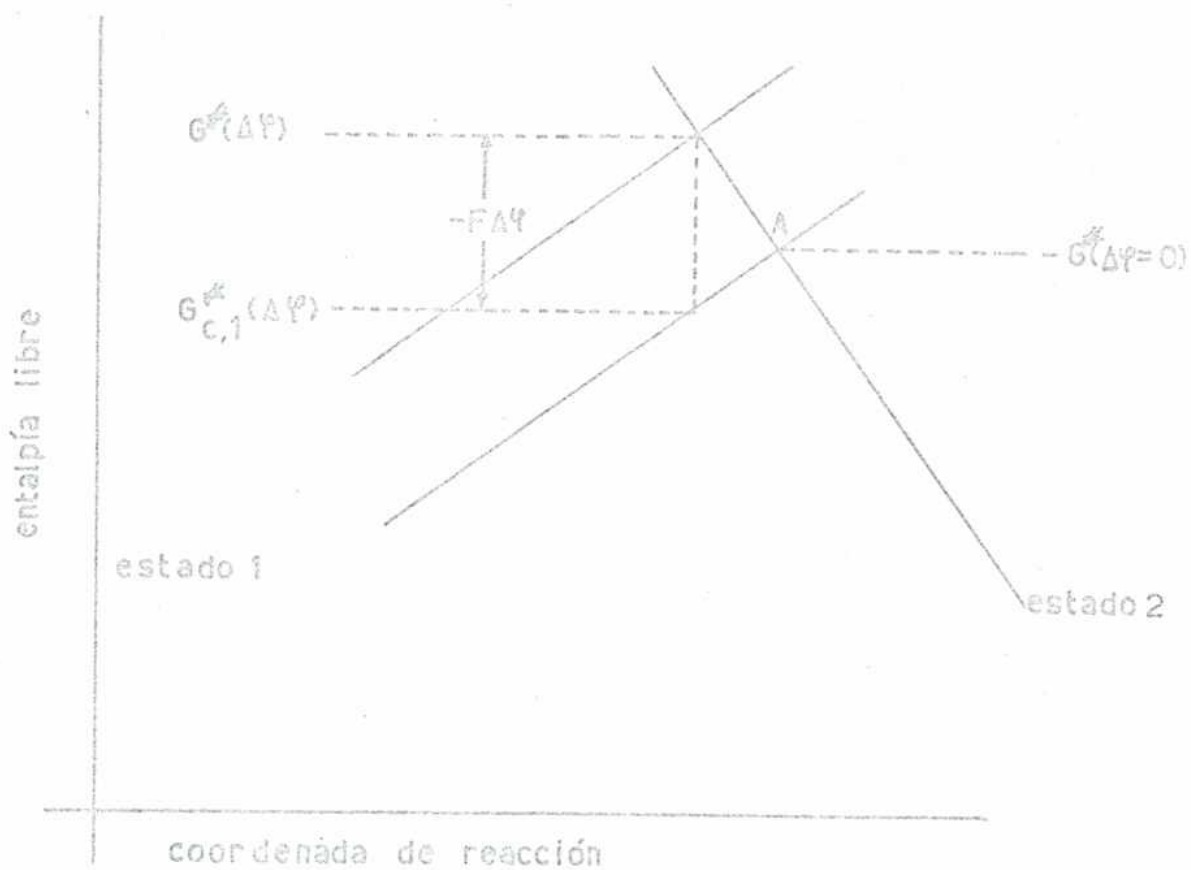


Figura 15: Variación de la entalpía libre del estado activado con el potencial de electrolito según el modelo de la Teoría y Potencia (13)

En consecuencia, para $\Delta\psi = 0$ la entalpía libre de activación se puede escribir:

$$G^\#(\Delta\psi = 0) = G_{c,1}^\#(\Delta\psi = 0) + G_{c,2}^\#(\Delta\psi = 0) / 2 \quad (71)$$

$$= G_{c,1}^\#(\Delta\psi = 0) \quad (72)$$

y cuando la diferencia de potencial vale $\Delta\psi$, la entalpía libre del estado activado resulta:

$$G^\#(\Delta\psi) = [G_1^\#(\Delta\psi) + G_2^\#(\Delta\psi)] / 2 \quad (73)$$

$$= [G_{c,1}^\#(\Delta\psi) + G_{c,2}^\#(\Delta\psi) - F\Delta\psi] / 2 \quad (74)$$

Si restamos miembro a miembro las ecuaciones (74) y (72), obtenemos:

$$\begin{aligned} \Delta G^\# &= G^\#(\Delta\psi) - G^\#(\Delta\psi = 0) = \\ &= [G_{c,1}^\#(\Delta\psi) + G_{c,2}^\#(\Delta\psi) - \\ &\quad - 2G_{c,1}^\#(\Delta\psi = 0) - F\Delta\psi] / 2 \end{aligned} \quad (75)$$

de donde resulta que, en general, la diferencia entre la parte química de la entalpía libre del complejo activado a un potencial y a otro no será independiente de esa diferencia de potencial, cosa que ocurrirá solamente si las curvas para los estados 1 y 2 tienen igual pendiente en las proximidades del punto de cruce.

Ahora estamos en situación de calcular la energía libre de activación en función del potencial del electrodo; en efecto, cuando $\Delta\psi = 0$ es:

$$\Delta G^\#(\Delta\psi = 0) = G_{c,1}^\#(\Delta\psi = 0) - G_{1,c} \quad (76)$$

y en consecuencia, considerando que:

$$\begin{aligned} \Delta G^\#(\Delta\psi) &= G^\#(\Delta\psi) - G_1(\Delta\psi) = \\ &= [G_{c,1}^\#(\Delta\psi) + G_{c,2}^\#(\Delta\psi)]/2 - \\ &\quad - G_{1,c} + F\Delta\psi/2 \end{aligned} \quad (77)$$

se obtiene:

$$\Delta G^\# = \Delta G^\#(\Delta\psi = 0) + \beta F\Delta\psi \quad (78)$$

donde el factor de simetría, β , está dado por la expresión

$$\beta = \left\{ \frac{d[\Delta G^\#(\Delta\psi)]}{d(\Delta\psi)} \right\} \cdot F^{-1} \quad (79)$$

que se puede escribir también como:

$$\beta = [d(\Delta G_c^\#)/d(F\Delta\psi)] + 1/2 \quad (80)$$

De esta manera el modelo predice un valor del coeficiente de transferencia cercano a 0,5 y, además, muestra que el mismo debe depender del potencial.

No resulta tan clara, sin embargo cuál es la dependencia efectiva de la energía de activación con el potencial. Dentro de la estructura del modelo de Bockris y Matthews no hay una indicación de cuál debe ser la forma de la función que liga los diversos términos de entalpía libre con el potencial verdadero del electrodo.

Un resultado adicional que da el planteo de este modelo y que merece destacarse es que introduciendo parámetros para las pendientes de las curvas de energía potencial se encuentra que el factor de simetría es independiente de la distribución de carga en el complejo activado⁽¹⁸⁾.

Este modelo representa un avance considerable sobre la teoría de las velocidades absolutas en cuanto a que considera, con mucho más detalle el papel del metal y reconoce la necesidad de definir una estructura para el complejo activado, para la solución y para la doble capa. Permite además justificar el valor del coeficiente de transferencia así como la existencia de una dependencia de éste con el potencial aún cuando no es explícito en la forma que debe tener esta dependencia. Deben señalarse, empero sus limitaciones: en primer lugar, el análisis de los posibles mecanismos de transferencia de carga no es completo, habiéndose omitido dos posibilidades importantes. La primera de ellas es que la transferencia del protón sea el evento determinante de la velocidad del proceso, pero que la transferencia del electrón se produzca a posteriori. En segundo término, no se ha considerado la posibilidad de transferencia del protón por efecto túnel, que, según estos mismos autores⁽²⁴⁾ es de fundamental importancia en la r.d.h. sobre Hg. Por otra parte la teoría presentada, al menos hasta lo que nosotros sabemos, no ha sido empleada para calcular el valor numérico de ningún parámetro característico de la reacción: corriente de intercambio, energía de activación.

Desde un punto de vista más fundamental debe decirse que no es muy correcta la utilización de curvas de energía potencial con la suposición implícita de que los niveles vibracionales del estado inicial forman un continuo, inclusi
ve en las proximidades del complejo activado, y donde se
considera que el orden de la unión del protón con la molécula de agua no varía hasta llegar al complejo activado^(12,13)
Por otra parte la teoría ha omitido completamente cualquier consideración respecto del efecto electrostático cooperativo que debe forzosamente ejercer la superficie -

metálica sobre una partícula cargada que está muy próxima. Dado que las distancias entre la partícula cargada y el metal son muy pequeñas, del orden de un diámetro molecular - de agua, las fuerzas que se pondrán en juego en virtud de esta interacción serán muy grandes y su no consideración - representa una aproximación bastante gruesa.

1.3.4.- El aporte de Conway y sus colaboradores: La contribución al problema de una mejor comprensión de los mecanismos fundamentales en la r.d.h. dada por el laboratorio de Electroquímica de la Universidad de Ottawa se manifiesta - en tres áreas específicas: estudios experimentales respecto de la importancia del efecto túnel en la descarga del protón y sus isótopos^(27,29,75); interpretación de factores de separación y pendientes de Tafel que dependen anómalamente de la temperatura^(27,75) y, por último, la introducción del método empírico B.E.B.O. en el cálculo de parámetros característicos de la reacción⁽⁷⁶⁾.

La influencia del efecto túnel en la descarga del protón - se estudió particularmente en el trabajo realizado por Conway y Salomon⁽²⁷⁾ en soluciones alcohólicas sobre cátodos de Hg y Pt. Estos autores trabajaron con soluciones sobreenfriadas hasta temperaturas de -150°C . Poniendo especial cuidado en asegurar la pureza de las soluciones y de los electrodos y los resultados obtenidos son sumamente interesantes. En las figuras 16 y 17 reproducimos las gráficas de Arrhenius obtenidas para la descarga de hidrógeno y deuterio sobre Hg y para la descarga de H sobre Pt.

Los resultados muestran que no hay variación de la energía de activación con la temperatura para la r.d.h. sobre Pt y Hg. Si bien los autores dan como constante la energía de activación sobre Hg, puede observarse fácilmente que hay -

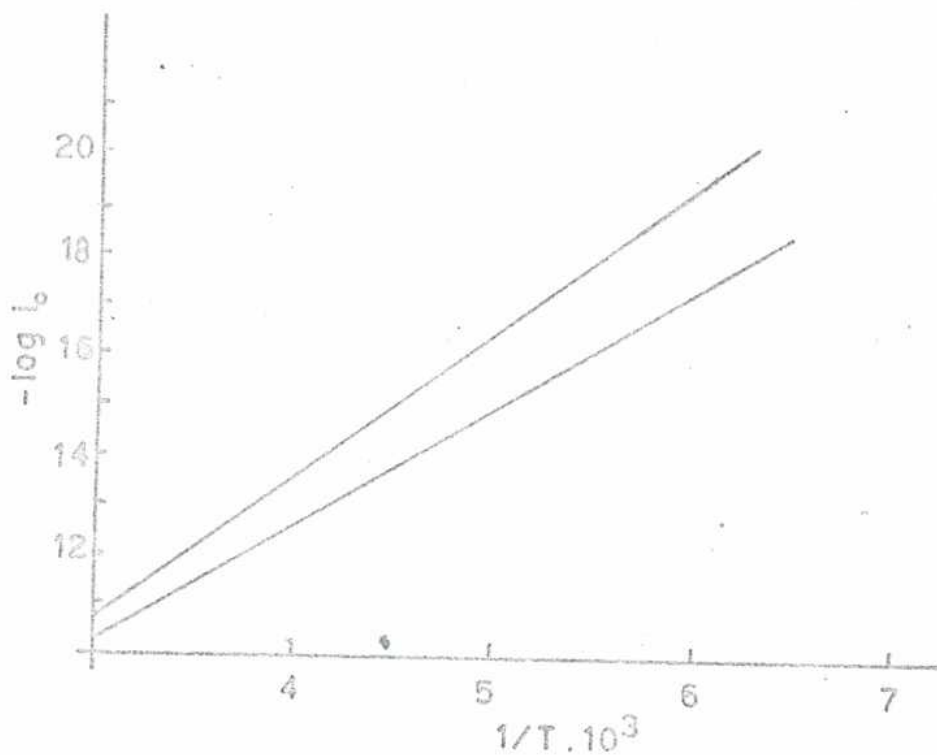


FIGURA 16: Gráfico de Arrhenius para la r.d.h. (recta inferior) y para la r.d.d. sobre Pt en soluciones alcohólicas, según los datos de Conway y Salomon⁽²⁷⁾.

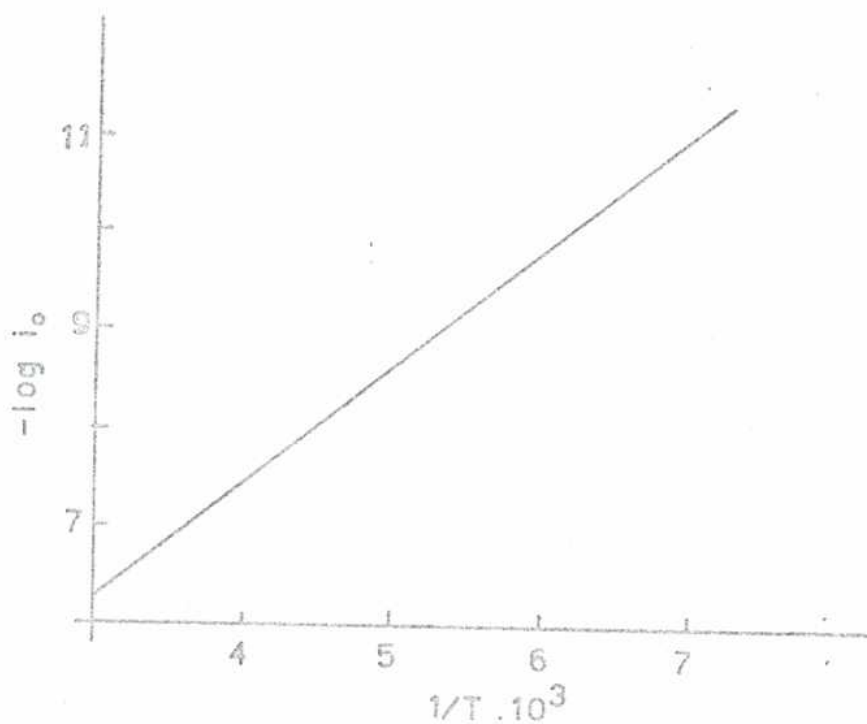


FIGURA 17: Gráfico de Arrhenius para la r.d.h. sobre Pt a partir de los datos de Conway y Salomon⁽²⁷⁾.

un cambio de pendiente cerca de la temperatura de fusión del Hg ($1/T = 4,2 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Este cambio de pendiente no es muy pronunciado y puede justificarse por el cambio de condición física del electrodo. Dado que el rango de temperaturas es suficientemente grande, puede decirse, con cierta seguridad, que el efecto túnel del protón debe jugar un papel menor en la r.d.h. en estos metales, a pesar de la objeción señalada por Bockris y Matthews ^(18,24) respecto del uso de la invariabilidad de la energía de activación con la temperatura como criterio para determinar si hay o no contribución de efecto túnel.

Esta observación concuerda con la que se puede extraer de las pendientes de Tafel obtenidas en el mismo trabajo. En las determinaciones a distintas temperaturas se encontró que los valores de las pendientes de las representaciones de $\log i$ vs η no son consistentes con los valores predichos clásicamente:

$$b = 2,3 RT / \beta F \quad (81)$$

En el caso del Hg, si bien los valores disminuyen con la temperatura, no lo hacen a la misma velocidad que deberían si el comportamiento fuera el clásico con $\beta = 0,5$ y constante. En las experiencias realizadas sobre Pt se encontró que la pendiente de Tafel crece al disminuir la temperatura, es decir, presenta un efecto opuesto al que se debiera encontrar clásicamente. En la figura 18 se grafica la variación de la pendiente de Tafel con la temperatura comparada con el comportamiento clásico.

Si se intenta explicar estos fenómenos con la hipótesis de que hay una participación importante del tunneling del protón surgen las siguientes incongruencias: i) De existir efecto túnel, la pendiente de Tafel tendería a independizarse de la temperatura a medida que ésta desciende. En -

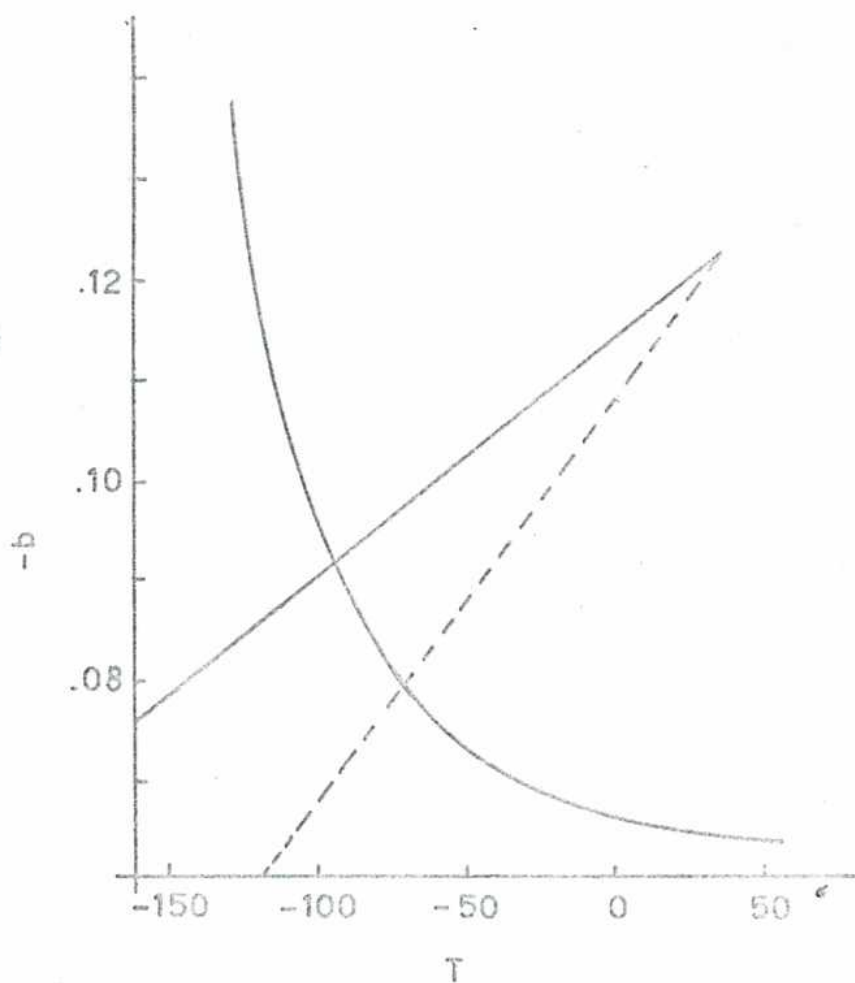


FIGURA 18: Dependencia de la pendiente de fase, con la temperatura para la r.s.h. sobre I_t (línea curva) y sobre T_c (línea recta) en soluciones alcohólicas, de acuerdo con los datos de Conway y Salomon⁽²⁷⁾. La línea cortada muestra el comportamiento clásico.

cuyo caso sería posible explicar el comportamiento observado para el caso del Hg pero no para el del Pt; ii) Si existiera efecto túnel apreciable debería haber una diferencia sensible entre las pendientes correspondientes a la reacción de desprendimiento de hidrógeno y a la de desprendimiento de deuterio. Como se ve del gráfico de la figura 16 no existe tal diferencia. Por lo tanto, la conclusión que obtuvieron Conway y Salomon fue que el comportamiento anormal de la pendiente de Tafel con la temperatura debe explicarse como una sobresimplificación de la teoría al suponer que el coeficiente de transferencia es una constante independiente de la temperatura.

Estas conclusiones fueron rebatidas, especialmente por Boc-kris, en varios trabajos. Sin embargo en 1969 Conway y MacKinnon⁽⁷⁵⁾ publicaron datos obtenidos sobre la dependencia de la energía de activación con la temperatura para la r.d. h. sobre Hg, Pt, Cd, Pb y Ni. Nuevamente los resultados experimentales de las pendientes de Tafel como función de la temperatura mostraron anomalías respecto del comportamiento clásico, que no podían explicarse en base al efecto túnel. Un estudio cuidadoso de estas desviaciones llevó a la conclusión de que debían considerarse dos tipos de pendientes de Tafel de dependencia anómala con T:

$$b = RT/\beta F + c \quad \text{con } \beta \neq f(T)$$

y

$$b = RT/\beta F \quad \text{con } \beta = f(T)$$

Estos resultados constituyen una clara advertencia acerca de que las teorías de corte clásico que hemos considerado hasta aquí son demasiado simples en cuanto a su plantea -

miento fundamental. En particular la explicación geométrica del coeficiente de transferencia resulta poco convincente, sobre todo a la luz de los resultados de teorías más desarrolladas que discutiremos en la siguiente sección. Esta falta de profundidad se manifiesta en varios aspectos, uno de ellos es el uso básicamente del método semi-empírico de Eyring et al.⁽²⁰⁾ para el cálculo de parámetros fundamentales. Además, los trabajos de Johnston demostraron que el método no sólo es cuantitativamente incorrecto sino que puede llevar a obtener resultados que son cualitativamente erróneos^(67,69). Por otra parte, la influencia del metal sobre las partículas cargadas que se aproximan a él para formar el complejo activado es ignorada sistemáticamente. Salomon, Enke y Conway⁽⁷⁶⁾ propusieron la utilización de un método empírico desarrollado por Johnston para reacciones de transferencia de hidrógeno, el método BEBO^(67,77), para estudiar la reacción de descarga de hidrógeno y calcular algunos parámetros característicos de la misma. Usando este método, adaptado al caso de la reacción de descarga, y suponiendo que en este proceso el evento determinante es la transferencia del protón desde el ion hidronio hacia el metal (sin condición alguna sobre el momento en que se produce la transferencia del electrón), pudieron calcular valores aceptables para la energía de activación de la r.d.h. sobre Hg y luego sobre cobre. A pesar de algunos errores cometidos en la aplicación del método y en los cálculos, la idea desarrollada por estos autores no debe ser descartada. Volveremos a analizar más exhaustivamente este trabajo en la segunda parte.

1.4.- Modelos electrostáticos para el estudio de reacciones de transferencia de carga

Las teorías y modelos desarrollados hasta aquí, excepto - la que se basa en la utilización del método BEBO y que discutiremos más adelante, presentan cuatro características - comunes:

i) Suponen implícitamente que la energía absorbida por los reactantes y que da lugar al proceso de activación, es de origen térmico.

ii) Se usa como aproximación aceptable las curvas unidimensionales de energía potencial en lugar de las superficies equipotenciales.

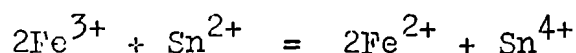
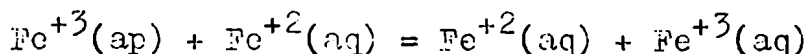
iii) Se supone que los niveles vibracionales de las moléculas de reactivos forman un cuasi continuo, inclusive en los niveles fundamentales.

iv) Se asume que el orden de las uniones que se van a romper se mantiene constante desde el estado inicial hasta - alcanzar el estado activado.

Una posible alternativa al planteo térmico de la energía de activación está dada por los llamados modelos electrostáticos que estudian el fenómeno de activación como originado por interacciones electrostáticas de largo alcance. Si bien estas teorías se desarrollaron en un principio como posible solución para los problemas planteados por las reacciones de transferencia de electrones en solución, se ha intentado y es actualmente un campo sumamente activo - de investigación en electroquímica básica, extender estas teorías al caso de procesos que ocurren sobre los electrodos. Por esta razón es conveniente, antes de discutir las extensiones aplicadas a procesos de electrodo, resumir - brevemente las etapas iniciales del modelo.

1.4.1.- Primeras teorías electrostáticas

El problema que originalmente quiere resolver este tipo de teorías es el de las reacciones en solución del tipo:



que se conocen con el nombre de reacciones de transferencia de electrones. Dado que estas reacciones ocurren entre especies hidratadas es evidente que el papel del solvente en el modelo debe ser preponderante y mucho más denunciado que en el caso de las reacciones de electrodo.

El primer enfoque claro al problema de las reacciones de transferencia electrónica en solución se debe a Libby⁽⁷⁸⁾. El trabajo de Libby está generalmente reconocido como el originador del modelo electrostático y la idea esencial del mismo es la consideración de que las esferas de hidratación (o en general de solvatación) de los iones están prácticamente inmóviles durante el tiempo en el que se produce la transferencia del electrón, vale decir, supone la validez del principio de Franck-Condon. En consecuencia, si se produce la transferencia del electrón, en el instante final de ese proceso la atmósfera del ion que ha recibido el electrón estará todavía en su estado inicial y, por lo tanto, habrá un exceso de energía de hidratación en una de las especies y un defecto en la otra. Este exceso de energía de hidratación se irá disipando por un mecanismo térmico, de colisiones, mucho más lento que el proceso de transferencia del electrón y es justamente debido a esta diferencia en las velocidades de los procesos que el electrón

deberá superar, para transferirse, una barrera de energía cuya magnitud será comparable a la energía involucrada en el proceso de reorganización de la capa de hidratación. - Libby calcula esta energía a partir de la ecuación de Born:

$$G = \frac{e^2}{2\epsilon_{st}} \left(\frac{z_1^2}{r_1} - \frac{z_2^2}{r_2} \right) \quad (82)$$

donde z_1 y z_2 son las cargas del ion antes y después de la transferencia, r_1 y r_2 son los radios de los iones y ϵ_{st} es la constante dieléctrica estática del solvente. El modelo de Libby es bastante elemental y en él deben señalarse, fundamentalmente, dos aproximaciones muy gruesas: el hecho de que no calcula la energía de activación del proceso sino que la estima como aproximadamente del orden de la diferencia de energías del estado inicial y final del ion y la no consideración de la constante dieléctrica óptica del solvente siendo que, para la época en que Libby planteó su modelo se sabía que la fórmula de Born da un resultado que corresponde sólo a una parte de la energía de solvatación del ion.

Poco tiempo después del trabajo de Libby, Weiss⁽⁷⁹⁾ presenta una teoría mucho más elaborada para abordar el problema de las reacciones de transferencia de electrones en solución. En su trabajo Weiss reconoce la necesidad de estudiar más de cerca las características de la transferencia del electrón y distingue claramente entre dos formas según las cuales se puede efectuar la transferencia del electrón: a) El sistema puede pasar por encima de una barrera de energía potencial cuya cima se encuentra en el punto de cruce de dos superficies de energía potencial que corresponden a los estados inicial y final o bien, b) El

proceso puede producirse por efecto túnel atravesando el electrón la barrera de potencial.

Para ambas posibilidades calcula Weiss expresiones de la velocidad sin decidir cuál de las dos es la que realmente ocurre. Para el caso de transmisión clásica obtuvo una relación para la sección eficaz basada en la fórmula de Landau-Zener^(36,39). Para calcular la probabilidad de transición por efecto túnel, empleó una fórmula debida a Gamow⁽⁸⁰⁾. En ambos casos es necesario calcular la energía libre de aproximación de los iones, para lo cual se debe obtener previamente su energía de hidratación. En el cálculo de esta magnitud Weiss reconoce la necesidad de considerar la polarización electrónica del solvente a demás de la polarización de orientación y, por lo tanto, modifica la fórmula sencilla de Born estableciendo que la energía de hidratación de un ion se debe calcular por la relación:

$$G = z^2 e^2 / 2r_i (1/n^2 - 1/\epsilon_{st}) \quad (83)$$

donde n es el índice de refracción correspondiente a la frecuencia electrónica que se considere. Weiss introduce además en sus cálculos efectos de doble capa dentro de la esfera de hidratación. Entre los problemas de la teoría de Weiss podemos señalar que el uso de la ecuación (83) es introducido por razones de analogía y no por un razonamiento físico que obligue a ello y que, además, sigue siendo una aproximación poco precisa al problema pues da sólo una estimación muy gruesa de la energía. Así, por ejemplo para la reacción ferroso/férrico el valor de energía de activación predicho por la teoría es mayor en un factor dos al valor experimental.

Otras aproximaciones al problema que se pueden mencionar son las de Marcus, Zwolinsky y Eyring^(81,82) que plantean como determinante de la energía de activación, no la reorganización de la capa de hidratación sino la reacomodación electrónica. La teoría de Laidler y de Laidler y Sacher^(83,84) en las que se supone que la velocidad de la reacción está controlada difusionalmente. No discutiremos estas teorías pues no han sido extendidas al caso electrónico.

1.4.2.- La teoría de Hush

El modelo presentado por Hush fue concebido, originalmente, para reacciones de transferencia de electrones en fase homogénea⁽⁸⁵⁾ y posteriormente fue extendido al caso de reacciones de electrodo⁽⁸⁶⁾.

Las suposiciones fundamentales que esta teoría utiliza son las siguientes:

- 1.- La interacción de los orbitales electrónicos de los reactivos es nula, salvo para configuraciones vecinas a la del complejo activado.
- 2.- La carga sobre las especies varía a lo largo de la coordenada de reacción. La carga sobre cada especie se puede vincular con un parámetro de densidad electrónica, λ , que da también la probabilidad de encontrar el electrón en una de las especies.
- 3.- Las configuraciones de las capas de hidratación están en equilibrio con la carga sobre los reactivos a través de toda la reacción de intercambio electrónico.
- 4.- El medio es un dieléctrico continuo no saturado.
- 5.- No es necesario formular un mecanismo detallado acerca de cómo se produce la transferencia.

6.- La reacción es adiabática en el caso de reacción homogénea.

Para calcular la energía potencial de la capa interna de hidratación del ion Hush utiliza una función de la forma:

$$U = - \frac{n |z| e_0 \mu}{d^2} + \frac{e}{d^m} \quad (84)$$

donde n es el número de moléculas de agua en la capa, |z| e₀ es la carga del ion, μ el momento dipolar de la molécula de agua, d la distancia ion - oxígeno y m es una constante. Usando esta forma de la energía potencial Hush obtuvo la entalpía libre de reorganización de la capa interna:

$$\Delta G_1^* = \frac{n e_0}{4(m-2)} \cdot \frac{1}{z d_{z e_0}^2} - \frac{1}{(z-1) (d_{(z-1) e_0})^2} \quad (85)$$

La energía de solvatación de cada ion se consideró como la suma de la contribución debida a la respuesta del medio a través de la polarización electrónica más la contribución debida a la orientación de las moléculas a través de un término semejante al empleado por Weiss. Así, para el caso de dos iones de carga z_A y z_B con probabilidad λ de tener el electrón sobre el ion A, la contribución a la entalpía libre debida a la variación de solvatación al pasar de los iones separados al complejo activado con distancia R entre los iones resulta:

$$\Delta G_s^* = - \left(\frac{1}{2r_A} + \frac{1}{2r_B} - \frac{1}{R} \right) \lambda (1 - \lambda) e_0^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{E_{st}} \right) + \frac{\lambda e_0^2}{R E_{st}} (z_A - z_B - 1) \quad (86)$$

y la energía de activación queda expresada por:

$$\Delta G^{\#} = \Delta G_i^* + \Delta G_{si}^* + \lambda \Delta G^0 \quad (87)$$

donde el asterisco simboliza la configuración del complejo activado.

La comparación de los resultados experimentales con los calculados por Hush es relativamente satisfactoria en el caso de reacciones de transferencia de electrones que se realizan en forma homogénea⁽⁸⁶⁾.

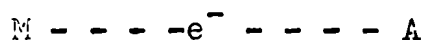
Al extender la teoría al caso de reacciones de electrodo se buscó explicar reacciones del tipo



Para este caso el modelo propuesto por Hush es el mismo que para el caso homogéneo con la salvedad de que la suposición 6.- se reemplaza por:

6'.- La reacción es no adiabática y sucede con energía de resonancia lo suficientemente pequeña como para que el coeficiente de transmisión de Landau-Zener sea aproximadamente 1.-

Para calcular las energías de los diversos estados, la energía del sistema



se divide en: i) Energía de unión del electrón; ii) Energía de interacción del complejo $M \text{ --- } e^- \text{ --- } A$ con su medio. Así, para cualquier estado s , caracterizado por un valor λ^s del parámetro de densidad electrónica se podrá escribir:

$$\mu^s = \mu_{env.}^s + \mu_{union}^s \quad (88)$$

y

$$\mu_{union}^s = \lambda^s \mu_{union}^f + (1 - \lambda^s) \mu_{union}^i \quad (89)$$

donde μ indica la entalpía libre standard y los supra-índices i y f indican, respectivamente, los estados inicial y final en los cuales la separación M-A es infinita. Para el cálculo se indican dos estados p y q que preceden y suceden, respectiva e inmediatamente, al estado activado t.

La entalpía libre de activación se puede calcular entonces como:

$$\Delta G_o^\# = i \Delta^p \mu_o + p \Delta^t \mu_{env} + p \Delta^t \mu_{union} \quad (90)$$

donde el primer sumando en el segundo término de la igualdad se refiere al cambio de entalpía libre cuando los reactantes se acercan hasta la distancia de separación M-A correspondiente al estado p. Los términos siguientes corresponden al cambio en la energía de interacción con el medio ambiente y al cambio en las entalpías libres de unión al pasar de p a q. De (89) y (90) se obtiene:

$$\begin{aligned} \Delta G_o^\# = & i \Delta^p \mu_o + (p \Delta^t \mu_{env} - \lambda^\# i \Delta^f \mu_{env}) + \\ & + \lambda^\# i \Delta^f \mu_o \end{aligned} \quad (91)$$

Los términos de interacción con el medio ambiente están constituidos esencialmente por la entalpía libre de solvatación de los iones. Utilizando las aproximaciones antedichas, es decir, calculando la contribución dieléctrica y la energía potencial del ion solvatado como contribuciones a la entalpía libre, y empleando el potencial de la ecuación (84), Hush obtuvo, la siguiente expresión:

$$\Delta G_o^\# = i \Delta^p \mu_o + \frac{1}{2} (i \Delta^f \mu_o) + (i \Delta^f \mu_o)^2 / 4c + \frac{1}{2} c \quad (92)$$

donde

$$c = \frac{e_o^2 [\epsilon_o^{-1} - \epsilon^{-1}]}{2(r_A + 2r_W)} + \frac{n_A e_o J_m}{d_{ze_o}^2 (m - 2)^2} \quad (93)$$

reemplazando en la expresión de la constante de velocidad se puede obtener una expresión para la velocidad de reacción:

$$k = \kappa \tau (kT/h) \exp (- \Delta G_o^\# / RT) \quad (94)$$

Dado que el factor de transferencia electroquímico es, de acuerdo con los resultados de Temkin⁽⁸⁷⁾ una forma especial del coeficiente de Brönsted⁽³²⁾ podemos obtenerlo derivando $\Delta G_o^\#$ respecto de $i \Delta^f \mu_o$:

$$\beta = \frac{1}{2} + f (\eta) \quad (95)$$

donde la función del sobrepotencial tendrá la forma^(18,86);

$$\eta = F/8 \Delta G_0^\ddagger (\eta = 0) \quad (96)$$

A pesar de que la teoría de Hush da valores del coeficiente de transferencia relativamente próximos a $\frac{1}{2}$ y una dependencia lineal del mismo con el sobrepotencial (que fuera observada para la reacción Cr(II)/Cr(III) sobre Hg⁽⁸⁸⁾), la teoría de Hush predice valores de la energía de activación que no se ajustan a los observados, y, además, presenta divergencias en el comportamiento de la constante de velocidad. Por otra parte resulta difícil extender la teoría al caso de más interés en los procesos de electrodo, es decir - a la transferencia de partículas pesadas. Las divergencias de esta teoría respecto del comportamiento experimental se deben, fundamentalmente, a que varias de las suposiciones constituyen aproximaciones demasiado gruesas; la consideración de que el medio es un dieléctrico continuo no saturado, suposición común a casi todas las teorías de transferencia electrónica está bastante lejos de la realidad; la asunción de que las configuraciones de las capas de hidratación están constantemente en equilibrio con la carga de los iones a lo largo de todo el proceso de reacción es también bastante poco probable y, por último, la suposición implícita en los cálculos desarrollados por Hush de que el tamaño de todos los iones hidratados es el mismo, es también una aproximación bastante drástica.

1.4.3.- La teoría de Marcus:

La teoría de R.A. Marcus es una de las teorías más importantes entre las que estudian el problema de trans-

ferencia de electrones no sólo porque la misma constituye un enfoque fundamental del problema, realizado con bastante rigor, sino también por los frutos que la misma ha tenido. Así, indudablemente, el trabajo de Levich, Dogonadze y colaboradores y las presentaciones más recientes de Schmidt deben buena parte de su estructura a las ideas fundamentales de Marcus⁽⁸⁹⁻⁹⁷⁾.

La teoría de Marcus constituye el primer intento riguroso y fundamental de comprender el problema de la transferencia de carga en su doble aspecto cuántico y estadístico. En ella, como en todas las teorías de transferencia de electrones, el solvente juega un papel sumamente importante, tanto en la formulación original, para reacciones en fase homogénea como en la extensión al caso de reacciones de electrodo. El modelo tiene como fin calcular la energía de activación de las reacciones de transferencia de electrones y, además, el coeficiente de transferencia en el caso electroquímico.

Dos fueron las aproximaciones por las que Marcus obtuvo estos resultados; la primera⁽⁸⁹⁻⁹³⁾ se basa en la minimización de la entalpía libre a través de las condiciones de equilibrio de Gibbs⁽⁹⁸⁾; la segunda⁽⁹⁵⁻⁹⁶⁾ en calcular la media-estadística sobre todas las configuraciones posibles del complejo activado. Antes de describir con algún detalle los métodos empleados y los resultados obtenidos conviene señalar las más importantes de las suposiciones, explícitas o implícitas de la teoría:

- 1.- La reacción de transferencia de carga se considera como la única etapa limitante de la velocidad del proceso global.
- 2.- El equilibrio termodinámico de los microestados que constituyen el sistema no se ve perturbado por la transferencia de carga, de modo que se podrá utilizar la estadística de Maxwell-Boltzmann para calcular todas las magnitudes macros

cópicas.

- 3.- Un estado microscópico del sistema que ha sufrido la transferencia de carga no vuelve, en general, al estado inicial y da los productos de la reacción (vale decir que la reacción es aproximadamente adiabática).
- 4.- Es posible separar el movimiento de los electrones del de los núcleos por medio de la aproximación de Born-Oppenheimer, en particular cuando se produce la transferencia del electrón (principio de Franck-Condon).
- 5.- Las transiciones electrónicas son no radiativas, lo que implica la conservación de la energía electrónica en el proceso.
- 6.- El acto elemental de activación resulta, fundamentalmente, de las fluctuaciones térmicas de la polarización del solvente así como de las fluctuaciones en las distancias y ángulos de unión en la esfera interna de solvatación.
- 7.- En el caso de una reacción de electrodo se supone que el campo aplicado no provoca la transición per se, sino que desplaza los niveles de energía de las partículas cargadas respecto del electrodo. Este desplazamiento relativo de los niveles facilitará la igualación de los niveles de energía de las partículas, favoreciendo la transferencia de carga.
- 8.- La interacción entre iones, o entre un ion y el electrodo, se supone pequeña y, además, en el caso electroódico, la interacción del electrolito con el electrodo se considera despreciable.
- 9.- El electrodo sólido utilizado se supone descrito por la teoría de bandas; la densidad de estados electrónicos en una banda permitida viene dada por la expresión deducida para electrones cuasi-libres⁽⁹⁹⁾

$$\rho(E) = \frac{m^* \delta}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m^* (E - E^0)} \quad (97)$$

donde $\rho(E)$ es la densidad de estados correspondientes a la energía E , m^* es la masa efectiva del electrón, E^0 es la energía del nivel más bajo de la banda de conducción, V es el volumen del cristal. La distribución de los electrones en los diferentes niveles se supone que responde a la estadística de Fermi-Dirac.

10.- El solvente se supone que responde al modelo del dieléctrico continuo no saturado. Cada ion está rodeado por una capa de hidratación en la cual el medio dieléctrico está completamente saturado.

El modelo del solvente, bastante similar como veremos al que utiliza la teoría de Levich, implica que el estado del mismo queda completamente caracterizado por un conocimiento, en todo punto \vec{r} del campo eléctrico $\vec{E}(\vec{r})$, del vector desplazamiento eléctrico $\vec{D}(\vec{r})$ y de la polarización dieléctrica $\vec{P}(\vec{r})$. Para un sistema en equilibrio estos parámetros están vinculados por:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} = \epsilon \vec{E} \quad (98)$$

que define la constante dieléctrica del medio. En un medio isotrópico la polarización vale:

$$\vec{P}(\vec{r}) = \alpha \vec{E}(\vec{r}) \quad (99)$$

donde α es la polarizabilidad.

De (98) y (99) se obtiene:

$$\vec{P}(\vec{r}) = \frac{(\epsilon_0)^{-1}}{4\pi} \vec{E}(\vec{r}) = (1 - 1/\epsilon_0) \vec{D}(\vec{r})/4\pi \quad (100)$$

donde ϵ_0 es la constante dieléctrica estática. La polarización total puede, por otra parte, descomponerse en dos partes, una electrónica $\vec{P}_e(\vec{r})$ y otra orientacional⁽¹⁰⁰⁾ que depende de los movimientos de los átomos y moléculas. La po

larización electrónica, que es la que hay que tener en cuenta cuando se está en presencia de movimientos electrónicos o variaciones de campo muy rápidas se puede calcular, reemplazando la constante dieléctrica por la óptica en la expresión (100)

La energía electrostática de interacción del medio se puede calcular mediante:

$$1/4 \pi \int \vec{E} \cdot d\vec{D} \, d\tau \quad (101)$$

incluso para sistemas en los que la polarización dieléctrica está en desequilibrio con las cargas⁽¹⁰¹⁾.

En el primer intento realizado por Marcus para calcular la energía de activación de una reacción de transferencia de electrones se considera que en R^\ddagger , el punto de intersección de las superficies de energía potencial, la polarización dieléctrica \vec{P} del solvente contiene una parte \vec{P}_a debida al movimiento de partículas pesadas, que estará en desequilibrio con el campo eléctrico producido por la distribución de cargas luego de la transferencia del electrón. Por lo tanto es necesario calcular la entalpía libre de una distribución de carga en interacción con una polarización dieléctrica que está en desequilibrio con esta distribución. En su análisis original⁽⁸⁹⁻⁹¹⁾, Marcus utiliza el modelo del continuo dieléctrico y analiza las contribuciones que aparecen a la energía libre. Entre ellas, la única que no se puede calcular clásicamente es la energía de interacción electrostática entre los distintos elementos del medio: G_{el} . Para calcularla se considera la existencia de una distribución de carga de densidad en volumen $\rho(\vec{r})$ y densidad superficial $\sigma(\vec{r})$ que se construye en dos etapas: una primera en la cual se construye de modo reversible el estado de carga (ρ^0, σ^0) al cual corresponde la polarización

$$\vec{P}^0 = \vec{P}_a + \vec{P}_e \quad (102)$$

en equilibrio con la distribución de cargas y, luego, una e tapa en la cual se pasa de ese estado I al estado final (ρ, σ) manteniendo fija la polarización orientacional de modo que se obtiene la polarización total:

$$\vec{P} = \vec{P}_a + \vec{P}_e \quad (103)$$

Por lo tanto, de acuerdo con la ecuación (101), la entalpía libre electrostática en la primera etapa será:

$$G_{el}^{(1)} = \frac{1}{4\pi} \int \int_0^D \vec{E} \cdot d\vec{D} \cdot d\gamma = \frac{1}{8\pi} \int \vec{E}_0 \cdot \vec{D}_0 \cdot d\gamma \quad (104)$$

Análogamente, en la segunda etapa se tendrá:

$$G_{el}^{(2)} = \frac{1}{4\pi} \int \int_{D_0}^D \vec{E} \cdot d\vec{D} \cdot d\gamma = \frac{1}{8\pi} \int (\vec{E} + \vec{E}_0) \cdot (\vec{D} - \vec{D}_0) \cdot d\gamma \quad (105)$$

Sumando ambas tendremos la entalpía libre buscada:

$$G_{el} = \frac{1}{8\pi} \int (\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{E}_0 \cdot \vec{D} - \vec{E} \cdot \vec{D}_0) \cdot d\gamma \quad (106)$$

Reemplazando los vectores desplazamiento se tiene:

$$G_{el} = \frac{1}{2} \int \left[\frac{D^2}{4\pi} - \vec{P} \cdot \vec{D} + \vec{P}_a \cdot (\vec{E}_0 - \vec{E}) + (\vec{E}_0 \cdot \vec{P}_e - \vec{E} \cdot \vec{P}_e^0) \right] \cdot d\gamma \quad (107)$$

lo que lleva, teniendo en cuenta la ec. (100) y la relación de la polarización con el campo a:

$$G_{el} = \frac{1}{2} \int \left[\frac{D^2}{4\pi} - \vec{P} \cdot \vec{D} + \vec{P}_a \cdot \left(\frac{\vec{P}_a}{\alpha_a} - \vec{E} \right) \right] \cdot d\gamma \quad (108)$$

Además, en la configuración del estado activado $R^\#$ las entalpías libres de los reactivos son iguales a las de los productos:

$$G^i(\vec{R}^\#) = G^f(\vec{R}^\#) = G^\# \quad (109)$$

y, por lo tanto, empleando la condición de estabilidad de Gibbs⁽⁹⁸⁾ deberá ser:

$$\delta G^\#(\delta \vec{P}_e) = 0 \quad (110)$$

Como lo que se debe obtener es la variación de la ental -
pía libre ante una modificación virtual de la polarización
que debe hacerse a distribución de cargas constante, es de
cir, a \vec{D} constante. A partir de la ecuación (108) se obtie
ne:

$$\begin{aligned} \delta G^\# = & \left(\frac{\vec{P}_a^\#}{\alpha_a} - \vec{E}^\# \right) \cdot \delta \vec{P}_a d\gamma - \frac{1}{2} \int [4\pi \vec{P}^\# \cdot \delta \vec{P}_a + \\ & + (\alpha_e \vec{D}^\# + \vec{P}_a^\#) \cdot \delta \vec{E}] d\gamma \end{aligned} \quad (111)$$

En esta expresión la segunda integral es nula, ya que a par
tir de la ecuación (98) resulta:

$$\vec{E} = \vec{D} - 4\pi \vec{P} \quad (112)$$

y \vec{D} es constante; por lo tanto:

$$\delta G^\# = \int \left(\frac{\vec{P}_a^\#}{\alpha_a} - \vec{E}^\# \right) \cdot \delta \vec{P}_a d\gamma \quad (113)$$

Por otra parte, teniendo en cuenta que la polarización de
orientación es la misma en los estados i y f para la confi
guración $\vec{R}^\#$ tendremos:

$$\delta G^i(\vec{R}^\#) - \delta G^f(\vec{R}^\#) = \int [\vec{E}^f(\vec{R}^\#) - \vec{E}^i(\vec{R}^\#)] \delta \vec{P}_a d\gamma \quad (114)$$

La condición de extremo se verificará entonces si se cumple:

$$\int \left\{ \frac{\vec{P}_a}{\alpha_a} - \vec{E}^i(\vec{R}^\#) + m \left[\vec{E}^f(\vec{R}^\#) - \vec{E}^i(\vec{R}^\#) \right] \right\} \cdot \vec{P}_a d\mathcal{V} = 0 \quad (115)$$

para cualquier variación arbitraria de \vec{P}_a en cada elemento de volumen. Surge entonces inmediatamente que el valor de la polarización de orientación en el estado activado es:

$$\vec{P}_a^\# = \alpha_a \left\{ \vec{E}^i(\vec{R}^\#) + m \left[\vec{E}^f(\vec{R}^\#) - \vec{E}^i(\vec{R}^\#) \right] \right\} \quad (116)$$

Reemplazando este valor en la expresión (108) tendremos:

$$G_{el}^i(\vec{R}^\#) = \frac{1}{8\pi} \int \left\{ \frac{[\vec{D}^i(\vec{R}^\#)]^2}{\epsilon_0} + m^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \left[\vec{D}^i(\vec{R}^\#) - \vec{D}^f(\vec{R}^\#) \right]^2 \right\} d\mathcal{V} \quad (117)$$

Por lo tanto la entalpía libre total del estado activado será:

$$G^i(\vec{R}^\#) = G_0^i + W^i + m^2 \lambda \quad (118)$$

donde G_0^i representa la entalpía libre total de los iones infinitamente alejados en el continuo dieléctrico; W^i es la energía necesaria para acercar las especies a la distancia $R^\#$ y λ es la energía de interacción electrostática entre el solvente y la esfera externa de solvatación.

$$\lambda^\# = \frac{1}{8\pi} \int \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \left[\vec{D}^i(\vec{R}^\#) - \vec{D}^f(\vec{R}^\#) \right]^2 d\mathcal{V} \quad (119)$$

El parámetro de Lagrange, m , se obtiene a partir de (109), expresando la polarización \vec{P}_a por su valor y usando la ecuación (108)

$$G^i(\vec{R}^\#) - G^f(\vec{R}^\#) = G_0^i - G_0^f + W^i - W^f - (2m+1) \lambda \quad (120)$$

donde G_0^f es la energía total de los productos de reacción a

distancia infinita y W^f es la entalpía libre necesaria para acercarlos a la distancia R^\ddagger . De aquí resulta:

$$m = - \left(1 + \frac{\Delta G^0 + W^f - W^i}{\lambda} \right) \quad (121)$$

donde $\Delta G^0 = G_0^f - G_0^i$. Así la entalpía libre de activación queda expresada por:

$$\Delta G^\ddagger = W^i + \frac{(\Delta G^0 + W^f - W^i + \lambda)^2}{4\lambda} \quad (122)$$

Si tenemos en cuenta que el término de reorganización del solvente es bastante grande comparado con los demás ($\lambda \sim 2$ ev) se puede desarrollar la expresión anterior en serie tomando los dos primeros términos:

$$E^\ddagger \approx \frac{\lambda}{4} + \frac{\Delta J}{2} \quad (123)$$

donde

$$\Delta J = \Delta G^0 + W^f - W^i \quad (124)$$

representa la diferencia de entalpía libre entre el estado final y el estado inicial. Considerando que este valor es aproximadamente igual al calor de reacción, el cual en una reacción electroquímica depende del potencial aplicado, será:

$$\Delta J = -\Delta J^0 + e_0 \eta \approx -Q \quad (125)$$

y se puede obtener el coeficiente de transferencia derivando la energía de activación respecto del calor de reacción⁽³²⁾

$$\beta \approx \frac{1}{2} + \frac{\Delta J^0}{2\lambda} + \frac{e_0 \eta}{2\lambda} \quad (126)$$

de donde, para energías de reorganización relativamente altas resulta que $\beta = 0,5$. Es digno de notar que la expresión obtenida por la teoría de Marcus para el coeficiente de trans

ferencia es muy similar a la que obtuvo el modelo de Hush, incluyendo en ambos casos una dependencia lineal con el so brepotencial. Esto es particularmente notable si se tienen en cuenta las profundas diferencias que existen en los fun damentos de ambos modelos, en especial la oposición que existe entre la suposición de no adiabaticidad y equilibrio constante entre cargas y solvente realizada por Hush y la de adiabaticidad y desequilibrio electrostático entre cargas y solvente realizada por Marcus. Esta concordancia en los resultados muestra, como discutiremos más adelante, que la formulación precisa y completa del problema es sumamente complicada y requiere la utilización de muchos más efec tos que los que se toman en cuenta en estos modelos.

Con posterioridad a esta primera aproximación al problema Marcus^(95,96) replanteó la teoría sobre bases más generales e incluyendo también las interacciones existentes en la capa interna de solvatación. En este replanteo conside ró más de cerca la existencia de superficies equipotenciales y reemplazó el tratamiento termodinámico de tipo clásico empleado anteriormente por un tratamiento estadístico de todas las coordenadas que varían apreciablemente du rante el curso de la reacción.

Si se considera la energía potencial del sistema como fun ción de las coordenadas traslacionales, rotacionales y vi bracionales de las diferentes especies reactivas y de las moléculas de solvente la descripción de los sistemas inicial y final se conseguirá por medio de superficies en un espacio de n dimensiones que corresponderan a una distribución de las partículas pesadas con la configuración elec trónica de los reactivos y a una distribución de partícu las pesadas con la distribución electrónica de los produo tos que, en una proyección bidimensional, se reducirán a curvas del tipo de las mostradas en la figura 9.-

Como ya se ha señalado, debido al efecto de resonancia estas curvas se separarán en dos superficies y, si la interacción de resonancia es suficientemente alta el sistema permanecerá siempre en la superficie inferior, es decir, el proceso será adiabático. Nuestro interés fundamental será, obviamente, la caracterización de los estados que se encuentran con una distribución de coordenadas cercana a la que corresponde al estado de activación, es decir, cercana a la zona en que las superficies originales R y P se cortarían. El conjunto de configuraciones que describen puntos comunes a ambas curvas formará una hipersuperficie en el espacio de configuraciones y el movimiento que vaya a tener el sistema una vez que pase esta zona de intersección dependerá del punto a través del cual pase. En algunas partes cruzar la intersección implicará cambios en las distancias de unión de la esfera interna de hidratación, en otras cambios en la distancia de separación de los reactivos, etc. El mismo tipo de observaciones es aplicable al caso de reacciones de electrodo con la salvedad de que la zona de intersección es más complicada debido a la existencia de muchos niveles de energía en el metal. En la figura 19 podemos ver un esquema de lo que sería una representación de esta región.

Cada una de las superficies corresponde a un estado de todo el sistema. Todas las superficies son paralelas ya que difieren sólo en la distribución de electrones en los estados del metal. Dado que las energías involucradas en el proceso son del orden de kT los electrones que se transfieran desde o hacia el metal estarán en algún nivel del metal que estará a menos de kT de un cierto nivel medio y, por lo tanto, se podrán considerar prácticamente iguales a éste. Por lo tanto, la situación será muy similar al caso en que hay una sola superficie.

Con la suposición habitual de que se puede aplicar el concept

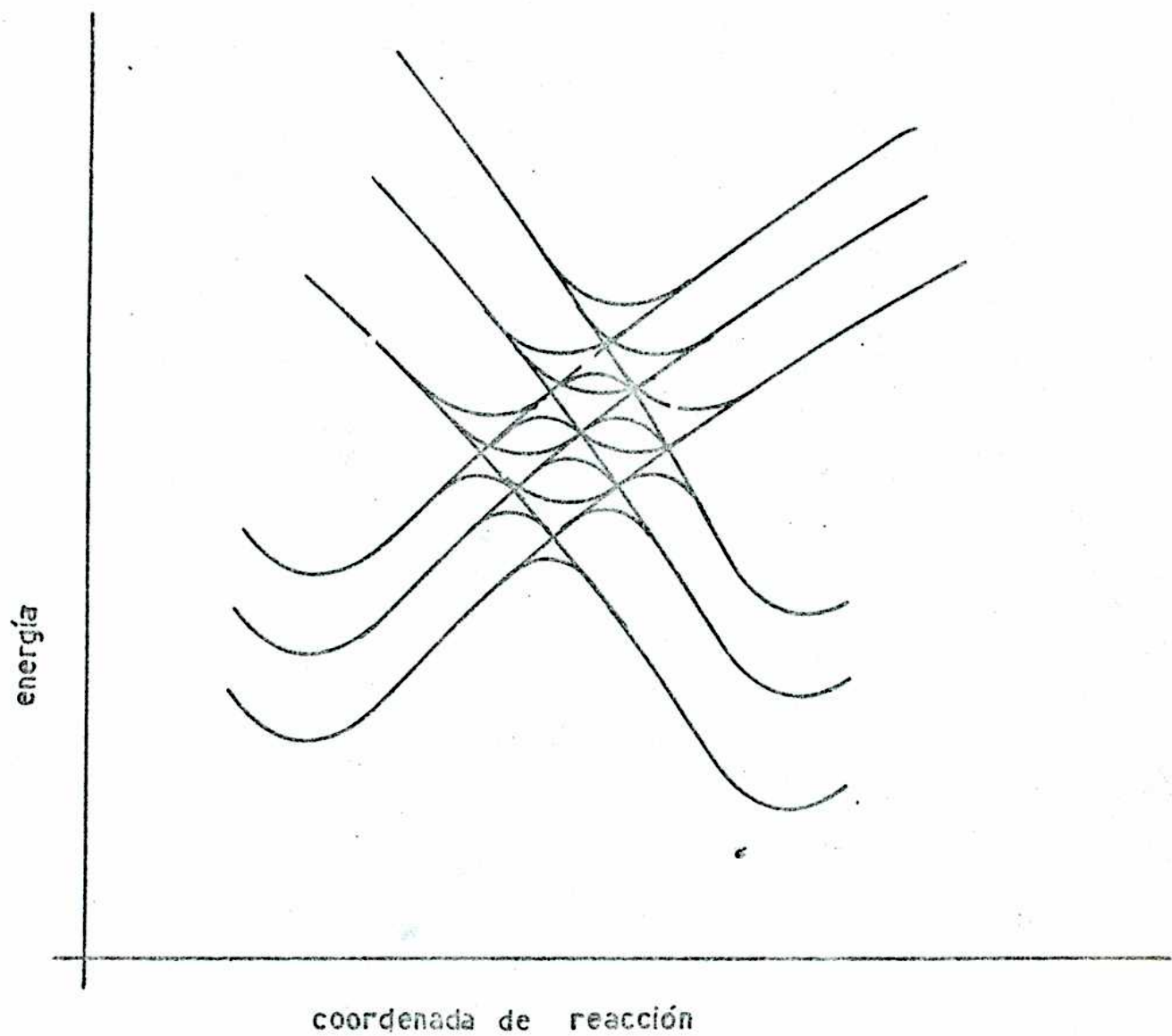


FIGURA 19: Perfil de energía potencial para una reacción de electrodo según Marcus⁽⁹⁶⁾

to de equilibrio al complejo activado, es posible calcular en forma muy general⁽⁹⁵⁾ las velocidades específicas de una reacción homogénea bimolecular y de una reacción heterogénea. Luego de integrar sobre las coordenadas que dejan invariable la energía potencial se obtiene, para ambos casos;

$$k_{\text{homog}} = (8\pi kT)^{\frac{1}{2}} \int_S \frac{\exp(-U/kT) R^2 m^{\# \frac{1}{2}} dS}{Q} \quad (127)$$

y

$$k_{\text{heter.}} = \left(\frac{kT}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \int_S \frac{\exp(-U/kT) m^{\# \frac{1}{2}} dS}{Q} \quad (128)$$

donde $m^{\#}$ es la masa efectiva para el movimiento en dirección normal a la hipersuperficie de intersección, S ; R es la distancia entre reactivos considerados puntos ubicados en sus centros de masa; Q es la integral de configuraciones para los reactivos. Debe notarse que la superficie S corresponde sólo a coordenadas internas pues se ha integrado sobre las coordenadas que no modifican la energía potencial.

A pesar de que pueden realizarse algunas deducciones a partir de las expresiones anteriores para las constantes de equilibrio es conveniente transformar las integrales en integrales de volumen⁽⁹⁶⁾. Sea U^R la función de energía potencial para los reactivos y U^P la correspondiente a los productos. La hipersuperficie de reacción, donde se cortan las curvas R y P quedará definida entonces por la ecuación:

$$U^R - U^P = 0 \quad (129)$$

Considerando que una de las coordenadas empleada en las in

tegrales (127) y (128) es q^N tal que es nula sobre la hipersuperficie de reacción, y escribiendo dS como $dS'dR$ las integrales anteriores se pueden expresar por:

$$\int_{S'} \int_{R'} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) m^{f/2} dS' dR \quad (130)$$

donde α es 2 para la reacción homogénea y 0 para la heterogénea. Esta integral, para ser calculada, puede escribirse como:

$$\int_{V'} \exp\left(-U^*/kT\right) dV' \quad (130)$$

donde

$$U^* = U^r + m(U^r - U^p) \quad (131)$$

Ahora $dV'.R^\alpha$ es un elemento de volumen del espacio de coordenadas internas y m es un parámetro que varía con R . Utilizando los resultados obtenidos por Marcus para el caso general⁽⁹⁵⁾ se obtiene, finalmente:

$$k \rho R^\alpha m^{f/2} \exp\left[-G^*(R)/kT\right] \quad (132)$$

donde k es el coeficiente de transmisión (que se considera en general igual a uno), $G^*(R)$ es la entalpía libre configuracional de un sistema que tiene la energía potencial U^* a la distancia de separación R , ρ^2 es el cociente de la desviación cuadrática media en el valor de R y dividida por la desviación cuadrática media de la distancia normal a la hipersuperficie de reacción. ρ se puede calcular para un modelo específico.

El tratamiento desarrollado por Marcus permite entonces expresar la constante de la reacción en términos de una entalpía libre de activación. Veamos ahora cómo se puede transformar esta relación de modo de vincular la constante de

reacción con la energía de activación medible y cómo puede calcularse esta última.

Sea G^{\ddagger} la entalpía libre configuracional asociada con el término Q , o sea la contribución a la entalpía libre cuando los reactivos están a separación infinita:

$$G^{\ddagger} = kT \ln Q \quad (133)$$

sea $G^{\ddagger}(R)$ la cantidad correspondiente cuando los reactivos se encuentran a una distancia R , entonces:

$$W^{\ddagger} = G^{\ddagger}(R) - G^{\ddagger} \quad (134)$$

donde W^{\ddagger} es el trabajo reversible necesario para llevar los reactantes a esa configuración desde separación infinita. Introduciendo el símbolo $\Delta G^{\ddagger}(R)$:

$$\Delta G^{\ddagger}(R) = G^{\ddagger}(R) - G^{\ddagger} \quad (135)$$

las expresiones para las constantes de velocidad son ahora:

$$k_{\text{hom.}} = \kappa \rho Z_{\text{bi}} \exp(-W^{\ddagger}/kT) \exp[-\Delta G^{\ddagger}(R)/kT] \quad (136)$$

$$k_{\text{het}} = \kappa \rho Z_{\text{het}} \exp(-W^{\ddagger}/kT) \exp[-\Delta G^{\ddagger}(R)/kT] \quad (137)$$

donde Z_{bi} es el número de choques de dos especies no cargadas en solución y Z_{het} es el número de choques de especies descargadas por unidad de área del electrodo a concentración unitaria.

Definiendo f^{\ddagger} como:

$$f^{\ddagger} = \exp(-U^{\ddagger}/kT) / \int \exp(-U^{\ddagger}/kT) dV' \quad (138)$$

y considerando que, para que el sistema esté centrado en S' debe ser:

$$\langle U^R \rangle = \langle U^D \rangle \quad (139)$$

donde $\langle \rangle$ indica el promedio con respecto a la función de distribución f^{*} , se puede escribir $G^*(R)$ como:

$$G^*(R) = \langle U^R \rangle + kT \langle \ln f^{*} \rangle \quad (140)$$

donde:

$$\langle U^R \rangle = \int U^R f^{*} dv' \quad \langle \ln f^{*} \rangle = \int (\ln f^{*}) f^{*} dv' \quad (141)$$

Dado que $-k \langle \ln f^{*} \rangle$ es la entropía configuracional para un sistema con función de distribución f^{*} y como $\langle U^R \rangle$ es la energía potencial media de un sistema en no-equilibrio con la función de energía potencial U^R teniendo una función de distribución f^{*} que no corresponde a esa energía potencial resulta que $G^*(R)$ es también igual a la entalpía libre configuracional del sistema de no equilibrio. Para obtener una expresión de $G^*(R)$ es conveniente dividir las coordenadas internas en dos grupos: V_i' , para las coordenadas que describen la posición de los átomos en las esferas internas de coordinación, y V_o' para las coordenadas que describen las posiciones de los átomos del medio en relación a sus propias posiciones y a las de los átomos en las esferas de coordinación interna. También se puede dividir U en:

$$U = U_i(V_i') + U_o(V_o', V_i') \quad (142)$$

Gracias a esta separación se puede calcular $\Delta G^{\#}$ como suma de una contribución vibracional y una contribución de tipo-orientacional que incluirá todas las interacciones con las moléculas fuera de la capa de hidratación. Para calcular la

energía potencial de vibración de la capa de coordinación interna se supone, como primera aproximación, que las interacciones en juego allí son de tipo armónico y que las constantes de fuerza son aproximadamente las mismas para reactivos y productos. Con esta aproximación se obtiene una expresión sencilla para $\Delta G_i^\ddagger (R)$:

$$\Delta G_i^\ddagger (R) = \frac{1}{2} m^2 \sum k_s (\Delta d_e)^2 \quad (143)$$

donde los k_s son las constantes de fuerza reducidas en el caso en que sólo se toman en cuenta las contribuciones de la diagonal en la matriz de las constantes de fuerza a la energía potencial, es decir:

$$k_s = 2 k_s^p k_s^q / (k_s^p + k_s^q) \quad (144)$$

y los Δd_e son las diferencias con los valores de equilibrio de las longitudes de unión para los términos diagonales, y m es el parámetro introducido en la ecuación (131). Definiendo λ_i como:

$$\lambda_i = \frac{1}{2} \sum k_s (\Delta d_e)^2 \quad (145)$$

se puede escribir:

$$\Delta G_i^\ddagger (R) = m^2 \lambda_i \quad (146)$$

Queda por calcular la energía debida a la interacción con el medio, a la que hay que agregar la energía potencial propia que cada partícula tiene. Marcus considera entonces la energía potencial como la suma de un término intramolecular (o intra-atómico) y un término intermolecular (o interatómico) El término intramolecular contendrá la energía potencial y la energía electrónica de los iones y del medio. El término intermolecular será en primera aproximación

y a menos de contribuciones vibracionales, la suma de términos polares y de términos de correlación electrónica (vale decir, fuerzas de dispersión, repulsión de intercambio, etc.) Por lo tanto este último término se podrá desarrollar en serie de potencias de la densidad de carga permanente ρ_i^0 de los reactivos. De acuerdo con los símbolos introducidos antes tendremos que U_i estará formado por los términos intraparticulares más las vibraciones y U_0 tendrá la forma:

$$U_0 = U(0) + U(1) + U(2), \quad (147)$$

donde el número encerrado en paréntesis indica el orden del término respecto de ρ_i^0 la densidad de carga permanente de los reactivos y ρ_n^0 la densidad de carga permanente del medio. Además, $U(0)$ contiene el término intraparticular para el medio y los términos de correlación electrónica. U_i y ρ_i^0 dependen sólo de las coordenadas intraparticulares $V_i^!$ de los reactivos y ρ_n^0 depende sólo de las del medio $V_0^!$.

Para cada término en la ecuación (147) se podrán escribir relaciones similares a la ecuación (131). En particular:

$$U^{\#}(1) = U^R(1) + m (U^R(1) - U^P(1)) \quad (148)$$

y, dado que $U(1)$ es lineal en ρ_i^0 se tiene:

$$\rho_i^{0\#} = \rho_r^0 + m(\rho_r^0 - \rho_p^0) \quad (149)$$

Considerando que $\Delta G_0^{\#}(R)$, la contribución a la entalpía libre de activación debida al desequilibrio entre la distribución del solvente (las coordenadas $V_0^!$) y la carga se puede calcular como⁽⁹⁴⁾:

$$\Delta G_0^{\#}(R) = \Delta G_{opt} - \Delta G_m \quad (150)$$

donde ΔG_{opt} y ΔG_m indican las contribuciones polares de dos sistemas hipotéticos dieléctricamente no saturados y en-

equilibrio teniendo, en cada caso, la densidad de carga $-m(\rho_i^o - \rho_f^o)$ sobre cada reactante. El primer sistema es un sistema de polarización óptica, es decir, que responde a las cargas por la polarización electrónica en tanto que el segundo responde por medio de todos los términos de polarización. Como ambos términos son funciones cuadráticas de la distribución permanente de carga de los reactivos, podremos escribir la dependencia de esta parte de la entalpía libre de activación como:

$$\Delta G_o^\ddagger = m^2 \lambda^o \quad (151)$$

donde

$$\lambda^o = \left\langle \left[U_o^R(1) - U_o^P(1) - \left\langle U_o^R(1) - U_o^P(1) \right\rangle \right]^2 \right\rangle / kT \quad (152)$$

Antes de pasar a estudiar las consecuencias de esta derivación señalemos que la diferencia

$$G^P - G^R = \Delta G^o, \quad (153)$$

se puede identificar con la entalpía libre "standard" para la reacción en el medio ambiente en que sucede y que esta diferencia, en el caso de un electrodo dependerá del potencial de la hemi-pila: \bar{V} . La dependencia con el potencial será lineal, de acuerdo a lo señalado al discutir la forma de las curvas de energía potencial en el caso electrodo- Figura 20, de modo que tendremos:

$$G^P - G^R = \Delta G^o + ne_o \bar{V} \quad (154)$$

Cuando el sistema está en equilibrio, la diferencia se debe anular entonces el potencial debe alcanzar su valor de equilibrio $V_o^!$, de modo que:

$$G^P - G^R = ne_o (\bar{V} - V_o^!) \quad (155)$$

Así, para el caso homogéneo, $\Delta G^{\circ'}$ se puede escribir como la suma algebraica de los siguientes términos: la variación de entalpía libre de los reactivos cuando se los acerca hasta la distancia R: W^R más la entalpía libre de reorganización del sistema a esta distancia más la entalpía libre de los productos en este estado reorganizado - menos la de los reactivos: $\Delta G^{\ddagger}(R)$

$$\begin{aligned} & \langle U^P + kT \ln f^{\ddagger} \rangle - \langle U^R + kT \ln f^{\circ} \rangle + \\ & + \Delta G^{*R}(R) = \Delta G^{\ddagger}(R) \end{aligned} \quad (156)$$

menos la entalpía libre de reorganización de los productos: ΔG^{*P} y menos la variación de entalpía libre que se produce al acercar los productos a la distancia R: W^P . Entonces:

$$\Delta G^{\circ'} = W^R + \Delta G^{\ddagger}(R) - \Delta G^{*P}(R) - W^P \quad (157)$$

que, para el caso electroquímico resulta:

$$ne_0(V - V_0^{\ddagger}) = W^R + \Delta G^{\ddagger}(R) - W^P - \Delta G^{*P}(R) \quad (158)$$

Reemplazando en esta ecuación los términos calculables y recordando la ec.(151) se puede encontrar la expresión para el parámetro m. Conociendo el valor de m es posible obtener las expresiones de la entalpía libre de activación:

$$\Delta G^{\ddagger} = \frac{W^R + W^P}{2} + \frac{\lambda}{4} + \frac{\Delta G^{\circ'}}{2} + \frac{(\Delta G^{\circ'} + W^P - W^R)^2}{4\lambda} \quad (159)$$

para la reacción homogénea y

$$\Delta G^{\ddagger} = \frac{W^R + W^P}{2} + \frac{\lambda}{4} + \frac{ne_0(V - V_0^{\ddagger})}{2} + \frac{(ne_0(V - V_0^{\ddagger}) + W^P - W^R)^2}{4\lambda} \quad (160)$$

para el caso electroquímico, donde

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o \quad (161)$$

De acuerdo con este resultado la derivada de la entalpía libre de activación (que se puede considerar aproximadamente igual a la energía de activación) con respecto al calor de reacción será, en el caso homogéneo:

$$\frac{1}{2} + \frac{\Delta G^{\circ} + W^p - W^r + \frac{1}{2} \lambda_i \langle 1_s \rangle}{2 \lambda} \quad (162)$$

y en el caso heterogéneo:

$$\frac{1}{2} + \frac{n e_0 \eta + W^p - W^r + \frac{1}{2} \lambda_i \langle 1_s \rangle}{2 \lambda} \quad (163)$$

Estas derivadas son los coeficientes de transferencia. Dado que el segundo término es pequeño en general, puesto que es relativamente grande, los coeficientes de transferencia serán aproximadamente 0,5.

La obtención de estos coeficientes de transferencia está basada en la posibilidad de desprestigiar las constantes de fuerza de acoplamiento, en la consideración de armonicidad para las vibraciones y la posibilidad de desarrollar en serie hasta términos de segundo orden. La consideración de términos de acoplamiento y de anarmonicidad de las vibraciones haría que no fuera 0,5 el término independiente. Hay, nuevamente, una dependencia lineal del coeficiente de transferencia con el sobrepotencial.

El mérito de la teoría de Marcus consiste en haber incluido el efecto del solvente polar en las reacciones de transferencia de electrones, y haber intentado la extensión de esas ideas al caso de las reacciones de electrodo, abriendo así la posibilidad de contemplar a las mismas de un modo más fun

damental, menos fenomenológico que el empleado en las teorías clásicas, de tipo térmico. Entre las principales modificaciones que habría que introducir a esta teoría deben señalarse - principalmente las siguientes:

- 1.- Una mejora del modelo empleado para describir el electrolito: la aproximación del dieléctrico continuo no saturado constituye, como lo señalaran Bockris et al.^(21,102) una aproximación demasiado drástica pues no toma en cuenta el aspecto cuántico de la interacción a distancias relativamente cortas ni la variación efectiva de la constante dieléctrica con la distancia.
- 2.- También debe mejorarse la imagen elegida para describir al electrodo: la utilización de la teoría de bandas aplicada a electrones libres no es válida para metales de transición, que constituyen la mayor parte de los electrodos de interés electroquímico.
- 3.- La teoría no considera ningún tipo de interacción específica entre iones ni, lo que es más grave, entre iones y electrodo; así como no toma en cuenta la existencia de fuerzas imagen de tipo eléctrico sobre el metal.
- 4.- Debe tomarse en cuenta, especialmente en reacciones de transferencia de electrones, la posibilidad de que la transmisión de la carga se realice por efecto túnel.
- 5.- La suposición de que las reacciones son adiabáticas implica una fuerte limitación respecto del estudio de los casos reales.
- 6.- En el caso electroquímico debe tenerse en cuenta que el potencial de la hemipila se refiere a la diferencia absoluta de potencial entre el electrodo y la solución que no es medible ni siquiera dentro de una escala arbitraria⁽⁴⁵⁾

1.4.4.- La teoría de Levich, Dogonadze y colaboradores

i) Reacciones de transferencia de electrón.

El modelo de Levich y Dogonadze fue presentado originalmente para tratar las reacciones de oxidación-reducción que se producen en solución (103-106) y posteriormente se extendió al caso de reacciones redox que se producen en los electrodos con los trabajos de Dogonadze y Chizmadzhev (107,109). En etapas posteriores, Dogonadze, Kuznetsov y Levich han presentado un tratamiento derivado de la teoría original para interpretar reacciones con transferencia de protón (110).

Los modelos empleados en el desarrollo de la teoría de Levich-Dogonadze son muy similares a los que usó Marcus y por lo tanto no los repetiremos sino que nos limitaremos a señalar las diferencias que existen en ambos tratamientos.

En lo que hace a los postulados básicos de la teoría, podemos señalar que el tratamiento de Levich-Dogonadze difiere del de Marcus en dos puntos. El primero es que en la teoría de Levich-Dogonadze se requiere que la energía electrónica responsable de la transición debe ser del orden de kT (cosa que está implícita en la teoría de Marcus) y, además, debe ser muy pequeña respecto de la energía total del sistema. En segundo lugar, la teoría de Levich-Dogonadze no supone que el proceso de transferencia sea adiabático y considera la posibilidad de que ocurra la transferencia electrónica por efecto túnel. Es además mucho más explícita que la de Marcus respecto del mecanismo por el cual puede producirse la reacción: para ello se consideran lo que la escuela rusa llama "términos electrónicos" (33) y que corresponde a la energía potencial de las partículas pesadas luego de haberse efectuado la separación indicada por la aproximación de Born-Oppenheimer y haber resuelto la ecuación de Schrödinger para-

los electrones. Así, los "términos electrónicos" se referirán a la energía total del sistema (energía de los electrones, energía de interacción entre iones y energía del solvente polar, es decir, la energía total menos la energía cinética de las partículas pesadas.

Dado que la polarización del solvente entra en consideración los términos electrónicos de iones con carga diferente serán distintos. Si representamos esquemáticamente las coordenadas del solvente por una sola coordenada q y hacemos un corte en la hipersuperficie de reacción de modo de variar sólo q (es decir, trabajando a distancia constante entre reactivos, coordenadas internas de los reactivos constantes, etc.) tendremos, para el caso de la reacción:



una curva como la de la figura 20, donde q_A^0 corresponde al estado de equilibrio del solvente cerca del ion A^n y q_B^0 tiene el mismo significado para B^m . La transferencia del electrón corresponde, en esta sección de la hipersuperficie, al paso de estado de energía $U(q_A^0)$ al estado de energía $U(q_B^0)$. El punto de intersección de ambos términos corresponde a la coordenada q^* y a la energía U^* .

En principio la transición puede efectuarse sin emisión o absorción de radiación o por medio de una transición radiactiva. Considerando las transiciones que no implican radiación se puede probar⁽¹¹¹⁾ que existen dos posibilidades para su ocurrencia:

a) El sistema puede pasar del punto q_A^0 al punto q^* moviéndose continuamente a lo largo de la curva de potencial^(*). En el pun

^(*) Ver sin embargo la discusión de Levich a propósito de la cuantificación de niveles en las curvas de energía potencial.

to de intersección q^* el sistema pasa a la curva $U_B(q)$ y continúa su movimiento continuo hasta el punto q_B^0 . Esta posibilidad clásica, contemplada por la teoría del estado de transición, podría llevarse a cabo cuando el sistema absorbe una cantidad de energía externa igual a la energía de activación. Dado que el modo de recibir esta energía es a través de alguna fluctuación térmica del solvente circundante, este tipo de transiciones no radiativas se producirá a temperaturas relativamente altas, las cuales pueden estar, en muchos casos, cerca de los valores normales.

b) La segunda forma en la cual el sistema puede cumplir con la transferencia electrónica es la siguiente: el sistema pasa del punto q_A^0 al punto q^t moviéndose en forma continua sobre la curva $U_A(q)$. Luego sigue una línea horizontal pasando al término U_B , llegando directamente al punto q_B^0 . La sección horizontal de esta trayectoria no corresponde al movimiento a lo largo del término electrónico (Figura 21) y, por lo tanto, no se puede describir clásicamente. Físicamente esta forma de transferencia no radiativa da cuenta de la posibilidad de que el sistema atravesase, como un todo y por efecto túnel, la barrera que encuentra al estar en q^t , lo que corresponde cuánticamente a que la función de onda del sistema no se anula en el punto q_B^0 . Esta transición, que Levich y Dogonadze definen como transición del sistema por efecto túnel, no debe confundirse con la transmisión del electrón por efecto túnel a coordenadas de los núcleos fijas sino que supone no sólo la transferencia del electrón sino también la acomodación de las esferas de solvatación en forma simultánea. De acuerdo con esta imagen la energía de activación del proceso será:

$$U_A^t - U_A^0 < U^* - U_A^0 \quad (164)$$

En consecuencia estas transferencias necesitarán fluctuacio

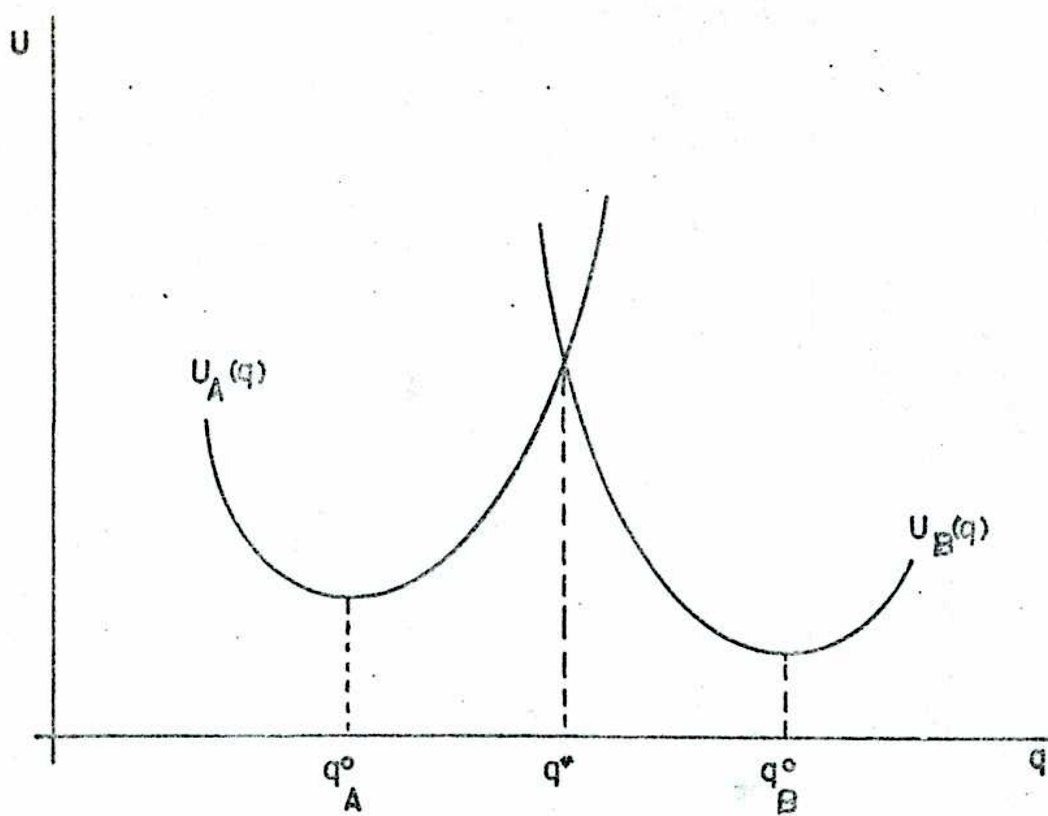


FIGURA 20: Dos términos electrónicos de un sistema de dos iones correspondiente a diferentes estados del solvente. U = energía de los términos electrónicos; q = coordenada generalizada

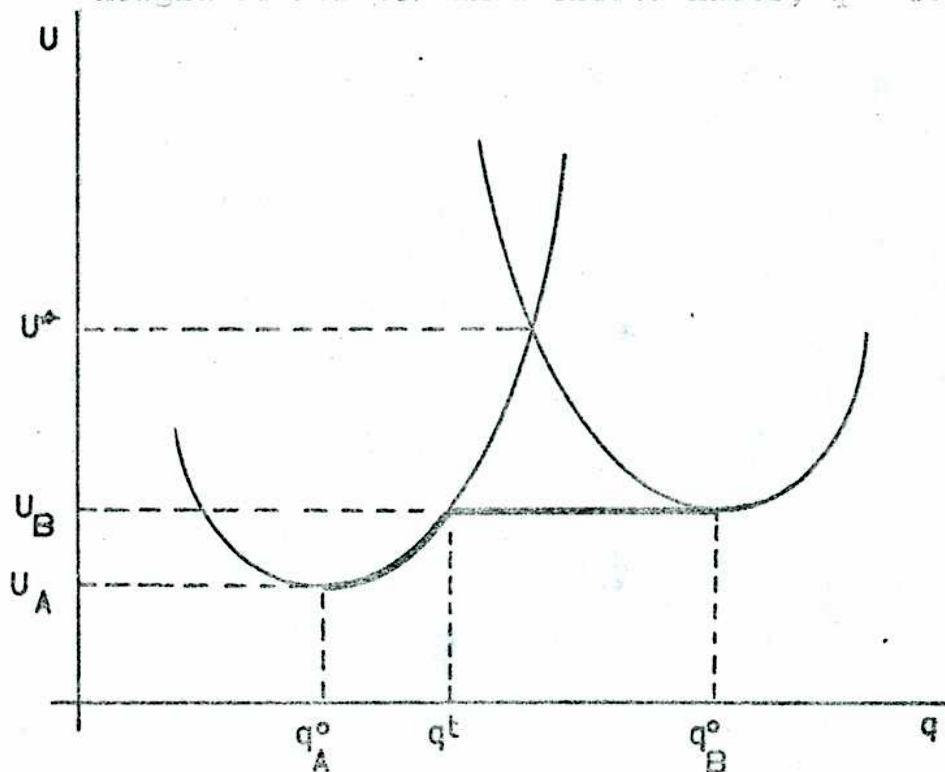


FIGURA 21: Esquema de la transición entre términos a baja temperatura según la teoría de Levich.

nes térmicas menores y, por lo tanto, menores temperaturas. Por supuesto que el número de configuraciones favorables será menor en este caso que en el anterior, pero de cualquier manera, Levich y Dogonadze sostienen que a temperaturas bajas este mecanismo puede tener importancia respecto del proceso clásico.

Pasemos ahora a considerar el enfoque de la teoría respecto del comportamiento del electrón en el proceso de transición. Para ello tendremos que considerar las curvas de energía electrónica en función de la distancia al núcleo del ion recordando que esta energía dependerá, lógicamente del estado de polarización del solvente. La figura 22 muestra la energía del electrón cerca de un ion que está rodeado por solvente; los niveles de energía señalados por las líneas $E(P_1)$ y $E(P_2)$ así como la forma de la curva $U_e(r)$ dependen de la polarización del solvente y, por lo tanto, cada curva corresponde a una determinada coordenada q del solvente. Teniendo en cuenta esta observación se puede representar la energía del electrón en el sistema formado por dos iones rodeados por el solvente polar (Ver figura 23)

En el gráfico $E(P_1)$ corresponde al valor $q_A^{(0)}$ de las coordenadas del solvente y $E(P_2)$ al estado $q_B^{(0)}$. La transición de $E(P_1)$ a $E(P_2)$ corresponde a la transición del sistema de $q_A^{(0)}$ a $q_B^{(0)}$, la cual no se debe confundir con una transición normal por efecto túnel. Para que exista transmisión del electrón por efecto túnel, los niveles deben coincidir puesto que en caso contrario debería haber emisión o absorción de radiación en el sistema. Es importante notar el modo en que se complementan estos gráficos; en el caso en que el sistema procede continuamente sobre la curva $U(q)$, el punto en el cual puede haber transferencia de electrones por efecto túnel es el punto q^* (Ver figura 24). Cuando el sistema se-

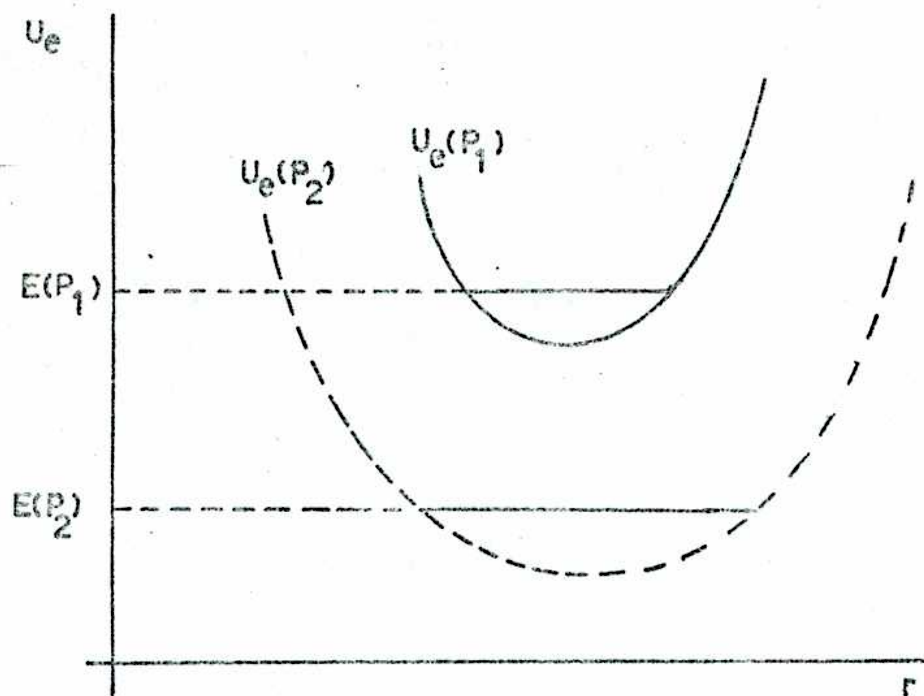


FIGURA 22: Energía electrónica como función de la distancia al núcleo para distintos valores de la polarización del solvente según Levich⁽¹¹¹⁾

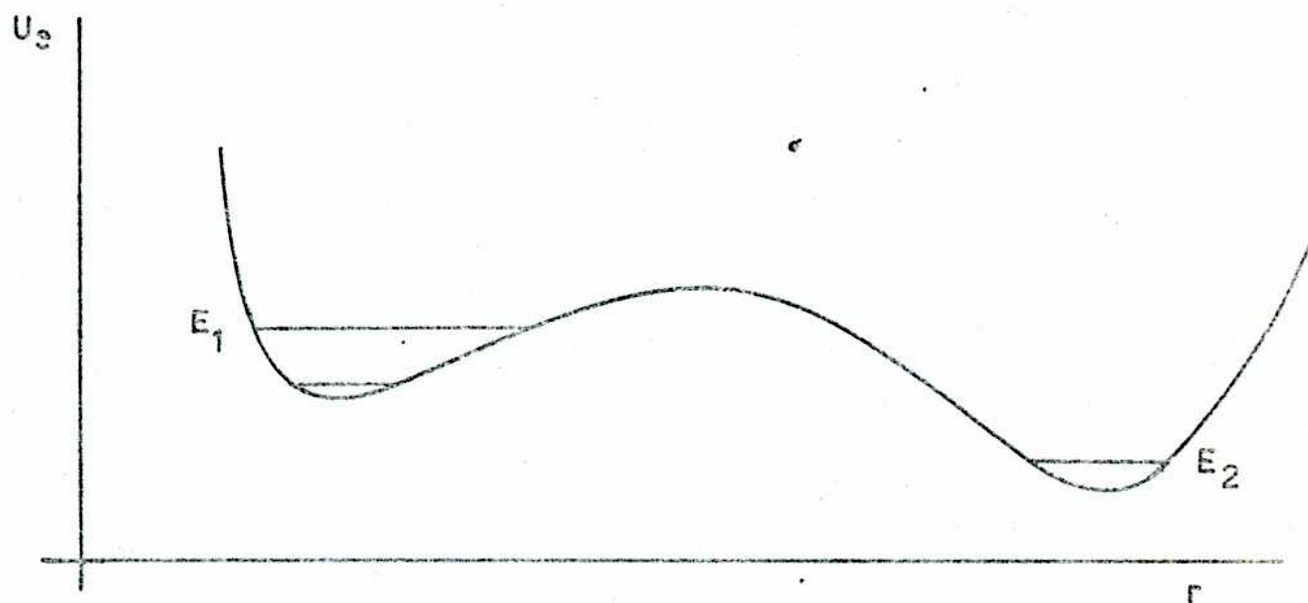


FIGURA 23: Energía electrónica en función de la distancia entre los núcleos de los iones, según Levich⁽¹¹¹⁾

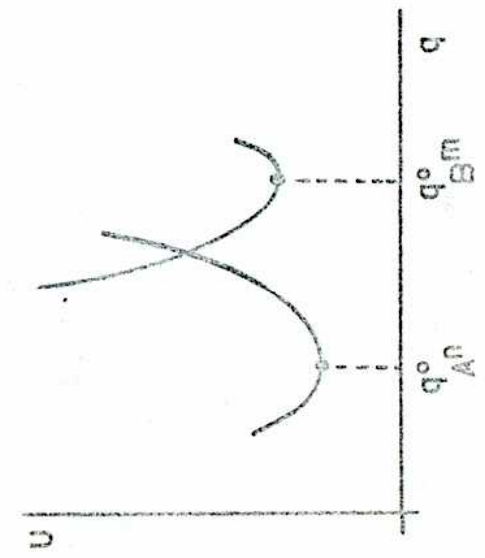
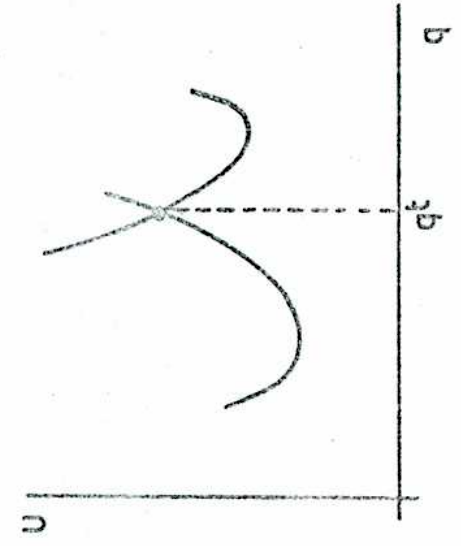
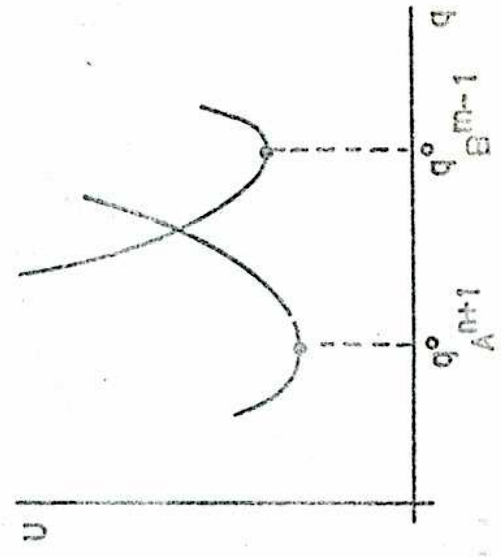
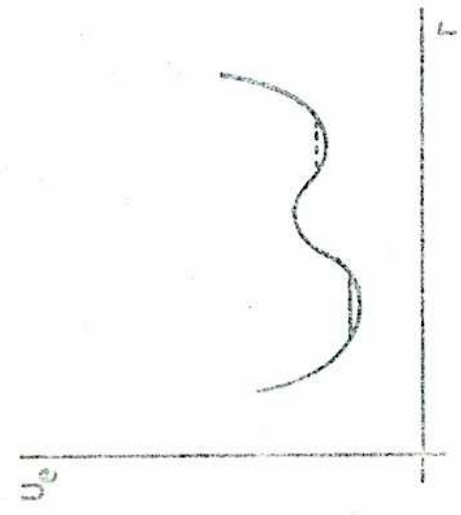
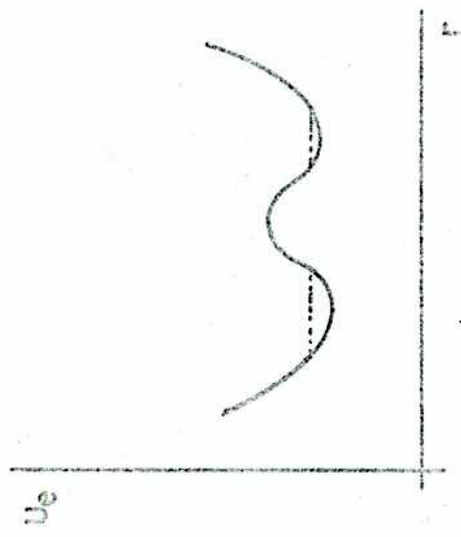
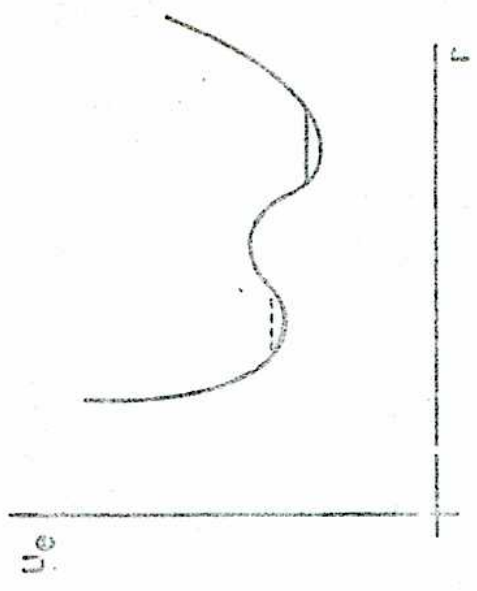


Fig. 1. 14: Diagrams illustrating the energy potential electron, in the transition state, in the electron transfer.

mueve sobre la sección horizontal en el caso de la transición por efecto túnel de todo el sistema es claro que no puede haber transmisión del electrón por efecto túnel puesto que los niveles electrónicos en el estado inicial y final no son iguales.

En el caso en que la transición fuera radiativa, la transferencia del electrón se realizaría a posiciones fijas de las partículas pesadas pasando el electrón al término final por una línea vertical (Ver figura 25) y luego llega a su estado final moviéndose en forma continua sobre la curva correspondiente al término electrónico. De cualquier manera los procesos de transferencia de electrones en solución debidos a absorción o emisión de radiación son muy poco probables y por lo tanto no se considerarán. La baja probabilidad de este proceso se debe a que las energías asociadas con las transiciones son del orden de los electron volts, de modo que para poder cumplir con la transición, se necesitaría la absorción o emisión de varios cientos de fonones de energía característica o la aparición o absorción de un fonón de energía cientos de veces mayor a la característica.

Es necesario, entonces, obtener los términos electrónicos. - Para ello debe resolverse la ecuación de Schrödinger para todo el sistema empleando la aproximación de Born-Oppenheimer. Sin embargo, estos cálculos, extremadamente complejos aún con las simplificaciones que supone el modelo, no se desarrollaron sino formalmente. La teoría emplea un desarrollo limitado a términos de segundo orden, es decir, considera los términos electrónicos dentro de una aproximación armónica.

La teoría calcula la constante de velocidad de las reacciones a partir de la probabilidad de transición entre el estado inicial y el estado final bajo el efecto de una perturbación dependiente del tiempo (las fluctuaciones térmicas del-

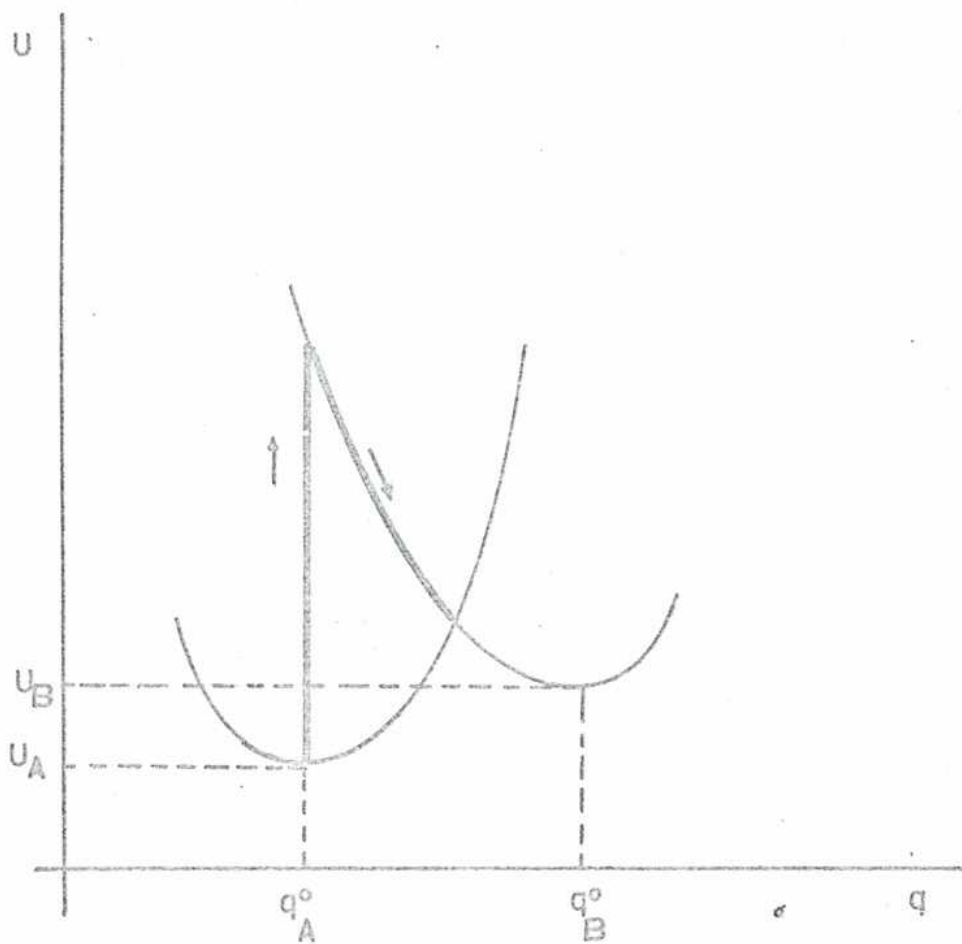


FIGURA 25: Representación de una transición radiativa del sistema.

solvente). Por lo tanto será necesario considerar, en el modelo del solvente, no sólo la energía que surge como consecuencia del desequilibrio entre cargas y polarización del solvente, sino también la energía cinética que resulta de las variaciones de la polarización del solvente con respecto al tiempo. De este modo, será posible expresar la energía total y, por lo tanto, el Hamiltoniano total del sistema, lo que permitirá que el método, a diferencia del de Marcus, sea fundamentalmente cuántico, y, por consecuencia, no hará ningún tipo de consideración sobre el término entrópico.

El cálculo de la probabilidad de transición $W_{i \rightarrow f}$ se obtiene empleando la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo⁽³³⁾:

$$W_{i \rightarrow f} = |\langle \Psi^f | \hat{V}_i | \Psi^i \rangle| \delta(E^i - E^f) \quad (165)$$

donde los estados inicial (Ψ^i , E^i) y final (Ψ^f , E^f) son soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el sistema no perturbado. Este cálculo supone que la energía de la perturbación, V_i sea mucho menor que la energía total del sistema no perturbado y que $W_{i \rightarrow f} \Delta t \ll 1$, donde Δt es el tiempo durante el cual actúa la perturbación. Para describir la solución electrolítica se emplea, como en la teoría de Marcus, el modelo del continuo dieléctrico. Sin embargo, dado que para resolver cuánticamente el problema es necesario tener una expresión del Hamiltoniano total, se debe considerar la energía cinética del solvente. El Hamiltoniano total del sistema se podrá escribir:

$$H = H_i + H_s + V_{is} + V_i \quad (166)$$

donde H_i es el Hamiltoniano de las especies iónicas en fase gaseosa sin interacción; H_s es el Hamiltoniano del solvente

puro y V_{is} es el Hamiltoniano de la interacción ion-solvente. V_i es la energía potencial de interacción de los iones.

Los estados estacionarios solución de la ecuación correspondiente a H_i se suponen conocidos (se pueden obtener por los métodos normales de la química cuántica: LCAO-MO, SCF, etc.) El término V_i es el responsable de las transiciones entre el estado inicial y final y es una interacción de tipo coulombico entre los reactivos.

Veamos cómo puede calcularse H_s a partir del modelo físico del solvente. Si se considera que los movimientos de las moléculas líquidas no difieren demasiado de los que cumplen los átomos en un cristal y que puede reducirse el problema al caso de pequeños desplazamientos y potenciales armónicos, se rá posible emplear algunos resultados obtenidos en la teoría de cristales polares⁽¹¹²⁾.

Para cristales polares se conocen dos clases de vibraciones: las acústicas y las ópticas. En el caso de las vibraciones acústicas las partículas cercanas vibran, en promedio, en una misma dirección; este tipo de vibraciones es la causa de variaciones en la densidad del cristal. Las vibraciones ópticas son vibraciones que envuelven un desplazamiento mutuo considerable en partículas contiguas, lo que causa variaciones en el momento dipolar local del cristal y que determinan el comportamiento óptico del cristal así como otros fenómenos asociados con la polarización eléctrica. Evidentemente, nuestro interés se centrará en las vibraciones de tipo óptico.

El problema es encontrar la función de Hamilton, y luego el hamiltoniano cuántico, para un sistema de ondas de polarización. Para ello debemos tener en cuenta que la polarización en un medio será una función continua de las coordenadas y del tiempo: $P = P(r,t)$. Asumiendo un comportamiento armónico se puede escribir la energía en la forma canónica:

$$E = \int \sum_k \alpha(\omega_k) (P_k^2 + \omega_k^{-2} \dot{P}_k^2) d\delta \quad (167)$$

donde la sumatoria se realiza sobre todas las vibraciones normales de frecuencia ω_k y la integración se realiza sobre todo el volumen. En general, las constantes $\alpha(\omega_k)$ tendrán valores diferentes para diferentes frecuencias, sin embargo, para que la fórmula tenga un significado concreto en nuestro caso es necesario considerar α como un valor constante. Esto equivale a pasar de un medio discreto a la hipótesis, ya señalada, de que el medio es un dieléctrico continuo, lo que implica considerar que las longitudes de onda son muy grandes comparadas con las distancias intermoleculares. Esta aproximación equivale a retener una sola de las frecuencias, ω_0 cuando la longitud de onda tiende a infinito⁽¹¹¹⁾. Tendremos entonces:

$$E = \alpha(\omega_0) \int (P^2 + \omega_0^2 \dot{P}^2) d\delta \quad (168)$$

Debemos calcular ahora la energía potencial macroscópica; sea P_u el valor de la polarización en un punto determinado del medio. Esta polarización se puede alcanzar también por medio de la aplicación de un campo eléctrico externo. Para los fines del cálculo consideremos entonces que se lleva cuasi-estáticamente el campo externo desde el valor $\vec{D} = 0$ hasta el valor final $\vec{D} = \vec{D}_0$. En este caso el campo orientará los dipolos y al mismo tiempo polarizará los electrones. Dado que nuestro fin es obtener la energía potencial para partículas pesadas se lleva ahora el campo al valor cero, inicial, en forma sumamente rápida: los electrones seguirán al campo pero los iones pesados quedarán en un arreglo dipolar que no corresponde con el campo y en el cual no habrá polarización electrónica. Este será un estado análogo al creado por la onda de polarización. En base a este proceso obtenemos:

$$\vec{P}_u = \left[(1/n^2) - (1/\epsilon_0) \right] (\vec{D}_0/4\pi) \quad (169)$$

y la energía potencial correspondiente resulta:

$$\begin{aligned} u &= \int \left[\int_0^{D_0} \vec{D} \delta \vec{F} + \int_{D_0}^0 \vec{D} \delta \vec{F} \right] d\mathcal{V} = \\ &= \frac{1}{8\pi} \int \left[(1/n^2) - (1/\epsilon_0) \right] D_0^2 d\mathcal{V}' \end{aligned} \quad (170)$$

Para escribir el Hamiltoniano se puede desarrollar en serie de Fourier la polarización y su derivada con respecto al tiempo:

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \sum_k \left[\vec{P}_k e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \vec{P}_{-k}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right] \\ \dot{\vec{P}} &= \sum_k \left[\dot{\vec{P}}_k e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \dot{\vec{P}}_{-k}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right] \end{aligned} \quad (171)$$

donde, debido a que se trata de magnitudes reales debe ser:

$$\vec{P}_k = \vec{P}_{-k}^* \quad \dot{\vec{P}}_k = \dot{\vec{P}}_{-k}^* \quad (172)$$

Haciendo un cambio de variables y definiendo dos magnitudes adimensionales p_k y q_k por las fórmulas:

$$\begin{aligned} \vec{P}_k &= (\hbar \omega_0/4L^3)^{\frac{1}{2}} (i\vec{q}_k + \vec{p}_{-k}) \\ \dot{\vec{P}}_k &= (\hbar \omega_0^3/4L^3)^{\frac{1}{2}} (i\vec{p}_k + \vec{P}_{-k}) \end{aligned} \quad (173)$$

es posible escribir la energía sobre todo el volumen como:

$$E = \sum_k (\hbar \omega_0/2) (p_k^2 + q_k^2) \quad (174)$$

Las magnitudes introducidas juegan el papel de momentos y coordenadas normales de un oscilador armónico. De acuerdo con esto el hamiltoniano del sistema se escribirá:

$$\hat{H} = \sum_k \frac{\hbar \omega_0}{2} (q_k^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_k^2}) \quad (175)$$

Comparando la energía potencial del Hamiltoniano con el valor obtenido en (170) tenemos la siguiente relación entre magnitudes macroscópicas y microscópicas⁽¹³⁾:

$$\frac{1}{8\pi} \int \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) D^2 d\mathcal{V} = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \sum_k q_k^2 \quad (176)$$

Para obtener la energía de interacción ion-solvente, V_{is} se procede a través de un proceso de polarización semejante al descrito pero en la segunda etapa el valor del desplazamiento eléctrico se lleva bruscamente al valor \vec{D}_i creado por los iones⁽¹¹¹⁾, de donde resulta:

$$V_{is} = \frac{1}{8\pi} \int \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) D^2 d\mathcal{V} - \frac{1}{8\pi} \int \frac{D_i}{n^2} d\mathcal{V} \quad (177)$$

Dada la similitud de este término con el obtenido para el solvente puro Levich define la energía de reorganización del solvente E_s luego de la transferencia de carga por:

$$E_s = \frac{1}{8\pi} \int \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \left[\vec{D}^f(\vec{r}) - \vec{D}^i(\vec{r}) \right]^2 d\mathcal{V} = \quad (178)$$

$$= \hbar \omega_0 / 2 \sum_k (q_f^{o2} - q_i^{o2})^2$$

donde \vec{D}^i y \vec{D}^f se refieren al vector desplazamiento eléctrico antes y después de la transferencia electrónica y q_i^o y q_f^o a las coordenadas del solvente alrededor del ion.

Una vez determinado el hamiltoniano del solvente polar se obtienen, resolviendo la ecuación de Schrödinger, las funciones de onda y la energía del estado inicial y del estado final, no perturbado, del sistema. Dada la diferencia de frecuencias de los movimientos característicos de las diferentes entidades en solución es posible separar el movimiento de orientación de los dipolos del movimiento, mucho más rápido, de átomos y electrones. Así, para el estado inicial se podrá escribir el hamiltoniano no perturbado:

$$\hat{H}_0^i(r, R, q) = \hat{H}_i(r, R) + \hat{H}_s(q) + \hat{V}_{is}(r, R, q) \quad (179)$$

donde r representa las coordenadas de los electrones, R las de los núcleos y q las del solvente. La solución de la ecuación de ondas se podrá escribir, entonces:

$$\Psi^i(r, R, q_k) = \chi^i(q_k) \psi^i(r, R, q_k) \quad (180)$$

donde $\chi^i(q)$ es la función de onda del solvente. Dada la aproximación armónica realizada, los valores propios de la energía encontrados para electrones y núcleos resultan ser:

$$U^i(q_k) = \frac{1}{2} \sum \hbar \omega_0^i (q_k - q_{k0}^i)^2 + J^i(\epsilon) \quad (181)$$

Como valores propios de la ecuación para las partículas del solvente se obtienen los valores de energía total del sistema:

$$E^i = \sum_K \hbar \omega_0^i (n_k + \frac{1}{2}) + J^i(\epsilon) \quad (182)$$

donde $J^i(\epsilon)$ representa la energía del sistema para la configuración de equilibrio del solvente. $J^i(\epsilon)$ comprende también, en el caso de reacciones de electrodo la energía del electrón en un estado electrónico dado del metal y la energía debida a la tensión aplicada, etc. Del mismo modo se ob

tienen las funciones de onda y los valores propios de la energía para el estado final. Dado que las funciones de onda del solvente en la aproximación elegida son también las soluciones de un oscilador armónico, la probabilidad de que el solvente alcance la configuración q^{\ddagger} correspondiente al punto de transición resulta:

$$W_s = \sum_f \sum_i W_{i \rightarrow f} \exp\left(\frac{E^f - E^i}{kT}\right) \quad (183)$$

El cálculo se puede resolver para los casos límites en que $h\omega_0 \ll kT$ o cuando $h\omega_0 \gg kT$.

En el primero de estos casos el solvente se comporta como un conjunto de osciladores clásicos y la probabilidad buscada resulta:

$$W_s = |V_{f,i}|^2 \left(\frac{\pi}{h^2 kT E_s} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-E^{\ddagger}/kT} \quad (184)$$

donde $V_{f,i}$ es la integral de intercambio tomada sobre las funciones de onda de las partículas rápidas y E_s es la energía de reorganización del solvente luego de la transferencia, E^{\ddagger} una energía de activación definida por:

$$E^{\ddagger} = \frac{(J^f - J^i + E_s)^2}{4 E_s} \quad (185)$$

La diferencia $J^f - J^i$ es el calor de reacción:¹

$$-Q = J^f - J^i = E_F - E + e_0 \mathcal{M} + \Delta J^0 \quad (186)$$

y donde ΔJ^0 es la diferencia de energía de los iones en la fase gaseosa. En el segundo caso el solvente se comporta cuánticamente y entonces:

$$\begin{aligned}
 W_s &= A e^{-(J^f - J_i)/kT} && \text{si } J^f > J^i \\
 W_s &= A && \text{si } J^f < J^i
 \end{aligned}
 \tag{187}$$

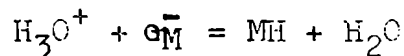
lo que muestra que el sistema lento, formado por el solvente puede efectuar una transición por efecto túnel.

De la derivación de E^* respecto del calor de reacción se puede obtener el coeficiente de transferencia y nuevamente se obtiene una dependencia lineal con el potencial alrededor del valor $\frac{1}{2}$ (para sobrepotencial cero) 0.5:

$$\beta \approx \frac{1}{2} + \frac{\Delta J^0}{2 E_s} + \frac{c_0 \eta}{2 E_s}
 \tag{188}$$

ii) La teoría de Levich y Dogonadze para la transferencia del protón.

La escuela rusa ha extendido la teoría de Levich-Dogonadze para el caso de la descarga del ion hidronio sobre un electrodo altamente polarizable⁽¹¹⁰⁻¹¹³⁾.



La densidad de corriente asociada con este proceso será:

$$i = c_0 \int \int c(x) W(x, E) \rho(E) n(E) dx dE
 \tag{189}$$

donde $c(x)$ es la concentración media de hidronio a una distancia x del electrodo y el producto $\rho(E) n(E) dE$ da el número de electrones en el estado de energía .

Suponiendo que la reacción se produce principalmente a una cierta distancia δ del electrodo, donde el producto $c(\delta) W(\delta, E)$ es máximo, se puede escribir:

$$i = e_0 \delta c(\sigma) \int W(\sigma, E) n(E) \rho(E) dE \quad (190)$$

La probabilidad de transición se calcula como antes, resolviendo la ecuación de Schrödinger. Dado que las frecuencias de vibración características de los protones son del orden de 10^{14} (mayor que kT/h), los protones se deben incluir en el subsistema cuántico. Por lo tanto, la aproximación adiabática nos permite obtener los términos electrónicos-protónicos que, para un potencial armónico para los protones tendrán la forma:

$$U_{\alpha,1}^i(q_k) = J_{\alpha,1}^i(E) + \frac{1}{2} \sum_k h \omega_0^i (q_k - q_k^i)^2 \quad (191)$$

para el estado inicial, y

$$U_{\alpha',1'}^f = J_{\alpha',1'}^f(E) + \frac{1}{2} \sum_k h \omega_0^f (q_k - q_k^{of})^2 \quad (192)$$

para el estado final, donde α y α' son los números cuánticos asociados con el movimiento de los protones. La energía total del sistema se obtiene mediante:

$$E_{\alpha,1,n}^i = J_{\alpha,1}^i(E) + \sum_k h \omega_0^i (n_k + \frac{1}{2}) \quad (193)$$

para el estado inicial, y

$$E_{\alpha',1',n'}^f = J_{\alpha',1'}^f(E) + \sum_k h \omega_0^f (n'_k + \frac{1}{2}) \quad (194)$$

para el estado final.

Además, como las frecuencias características asociadas a los movimientos electrónicos son mucho mayores que las de los movimientos de los protones, se puede realizar una nueva aproximación adiabática y separar los movimientos de los electrones de los de los protones. Esta aproximación permite escribir la función de onda total como una combinación lineal de productos de tres funciones de onda elementales:

$$\Psi_{\alpha,1,n}(r,R,q_k) = \chi_{\alpha,1,n}(q_k) \phi_{\alpha,1}(R,q_k) \psi_{\alpha}(r,R,q_k) \quad (195)$$

Los términos electrónicos asociados con esta aproximación se escriben:

$$U_{\alpha}^i(q_k,R) = J_{\alpha}^i(E) + \frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega_0^i (q_k - q_k^{i0})^2 + \frac{1}{2} M (\omega_{\alpha}^i)^2 (R - R^{i0})^2 \quad (196)$$

para el estado inicial y:

$$U_{\alpha'}^f(q_k,R) = J_{\alpha'}^f(E) + \frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega_0^f (q_k - q_k^{of})^2 + \frac{1}{2} M (\omega_{\alpha'}^f)^2 (R - R^{of})^2 \quad (197)$$

para el estado final, donde M es la masa del protón. Esta separación permite escribir explícitamente el término $J_{\alpha,1}^i$ y $J_{\alpha',1'}^f$ en las ecuaciones (191) y (192):

$$J_{\alpha,1}^i(E) = J_{\alpha}^i(E) + \frac{1}{2} \hbar \omega_{\alpha}^i (2l + 1) = J_{\alpha}^i(E) + E_{\alpha,1}^P \quad (198)$$

y

$$J_{\alpha',1'}^f(E) = J_{\alpha'}^f(E) + \frac{1}{2} \hbar \omega_{\alpha'}^f (2l' + 1) = J_{\alpha'}^f(E) + E_{\alpha',1'}^P \quad (199)$$

donde $E_{\alpha,1}^P$ designa la energía total de los protones considerados como osciladores armónicos.

La probabilidad de transferencia de carga que se debe calcular, $W(E)$, se podrá descomponer en una suma de probabilidades elementales:

$$W(E) = \sum_{l,l'} W_S(E, l, l') K_{ll'} \quad (200)$$

donde $W_S(E, l, l')$ es la probabilidad de llevar el solvente a la configuración q_K^* del punto de transición y $K_{ll'}$ es un factor de transmisión que incluye la probabilidad de transferencia de electrón y la probabilidad de transferencia de protón. La probabilidad de que el solvente en una fluctuación tome la configuración necesaria es, de la ecuación (184):

$$W_S(E, l, l') = \frac{\omega_0}{2\pi} \exp(-E_{ll'}^*(E)/kT) \quad (201)$$

con

$$\omega_0 = |V_{\alpha\alpha'}|^2 (4\pi^3 / h^2 kT E_S)^{1/2} \quad (202)$$

y

$$E_{ll'}^*(E) = (J_{\alpha', l'}^f - J_{\alpha, l}^i + E_S)^2 / 4E_S \quad (203)$$

La expresión del coeficiente de transmisión depende de la adiabaticidad:

$$K = 1$$

si la reacción es adiabática;

$$K = |S_{ll'}|^2 |V_{\alpha\alpha'}|^2 / L_c^2 \quad (204)$$

si la reacción es no adiabática, donde $S_{ll'} = \langle \phi_{l', \alpha'} | \phi_{l, \alpha} \rangle$ es la integral de recubrimiento de las orbitales protónicas y $L_c^2 = h \omega_0 (kT E_S / 4\pi^3)^{1/2}$.

La corriente media asociada a la transición entre los estados l y l' para una energía electrónica (E) será entonces:

$$i_{ll'}(E) = e_0 \int c(f) K_{ll'} (\omega_0 / 2\pi) \exp(-E_{ll'}^*(E)/kT) \quad (205)$$

y la corriente resultante será, reemplazando (E) por su valor medio:

$$i_{ll'} = e_0 \int c(f) \omega_0 \frac{K_{ll'}}{2\pi} \int n(E) \exp(-\dots) dE \quad (206)$$

Resolviendo esta integral y calculando

$$- \left(\frac{\partial E^*}{\partial E} \right) \quad (207)$$

que es equivalente en este caso al coeficiente de Brønsted, se encuentra que:

$$\begin{aligned} \chi(E) = \frac{1}{2} + \Delta J_{\alpha \psi}^0 / 2E_s + e_0 \eta / 2E_s + (E_f^P - E_f^R) / 2E_s + \\ + (E_F - E) / 2E_s \end{aligned} \quad (208)$$

y que, según los valores de sobrepotencial a los que se trabaje se pueden encontrar tres regiones diferentes:

- i) A sobrepotenciales muy pequeños se tiene que el coeficiente de Brønsted se aproxima a uno, o sea que el proceso se comporta como si no hubiera barrera.
- ii) A sobrepotenciales medios β es aproximadamente $\frac{1}{2}$. Es el caso normal en electroquímica.
- iii) A sobrepotenciales muy altos el coef. de Brønsted tiende a cero, lo que corresponde a un proceso sin activación.

Estos resultados concuerdan con lo encontrado experimentalmente por Krishtalik^(114,115) para el electrodo de mercurio en solución acuosa de HCl.

Si bien la teoría de Levich-Dogonadze representa un avance respecto de las ideas de Marcus, especialmente por la consideración específica del electrodo y la formulación más detallada de los efectos cuánticos, debe reconocerse que se trata aún de un modelo muy poco realista para representar la compleja situación en el electrodo: nuevamente están ausentes las fuerzas específicas que existen entre iones y electrodo, fuerzas que pueden ser sumamente importantes en la descarga de un ion tan pequeño como es el hidrógeno, con una altísima densidad de carga.

Este hecho, y la no consideración específica de efectos cuánticos en las moléculas de solvente inmediatas al ion en estudio son los principales problemas del modelo, junto con la necesidad de tomar la concentración en las proximidades del electrodo como igual a la concentración en el seno de la solución, es decir, despreciar la existencia e influencia de la doble capa.

1.4.5.- Extensiones de la teoría de Levich-Dogonadze

A pesar de las limitaciones señaladas, la teoría de Levich - Dogonadze ha resultado, en los últimos años, la base para el desarrollo de enfoques de los procesos de transferencia de carga. Así, dentro de la escuela rusa, el mismo Dogonadze^(116,117) ha intentado extender los resultados al caso en que hay transmisión de electrones a través de un puente, que puede ser el mecanismo según el cual se transfiera la carga desde un electrodo a la solución cuando hay moléculas adsorbidas. En pocas líneas, el método consiste en plantear dos posibles mecanismos de transferencia electrónica desarrollando los cálculos cuánticos bajo la suposición de armonicidad. Los dos mecanismos propuestos son el mecanismo (k) o mecanismo "push-pull" y el mecanismo (l) o mecanismo "pull-push". La distribución de los electrones en los estados inicial y final y en el estado intermedio correspondiente a cada mecanismo aparecen en la figura 26.

Este modelo permitiría considerar reacciones de transferencia electrónica que se producen sobre electrodos por moléculas adsorbidas, ya sea solvente, iones hidratados o iones desnudos. Luego de un tratamiento cuántico muy similar en cuanto a las suposiciones y aproximaciones empleadas al tratamiento esquematizado para la teoría de Levich-Dogonadze el modelo llega a conclusiones interesantes respecto de reacciones de inter-

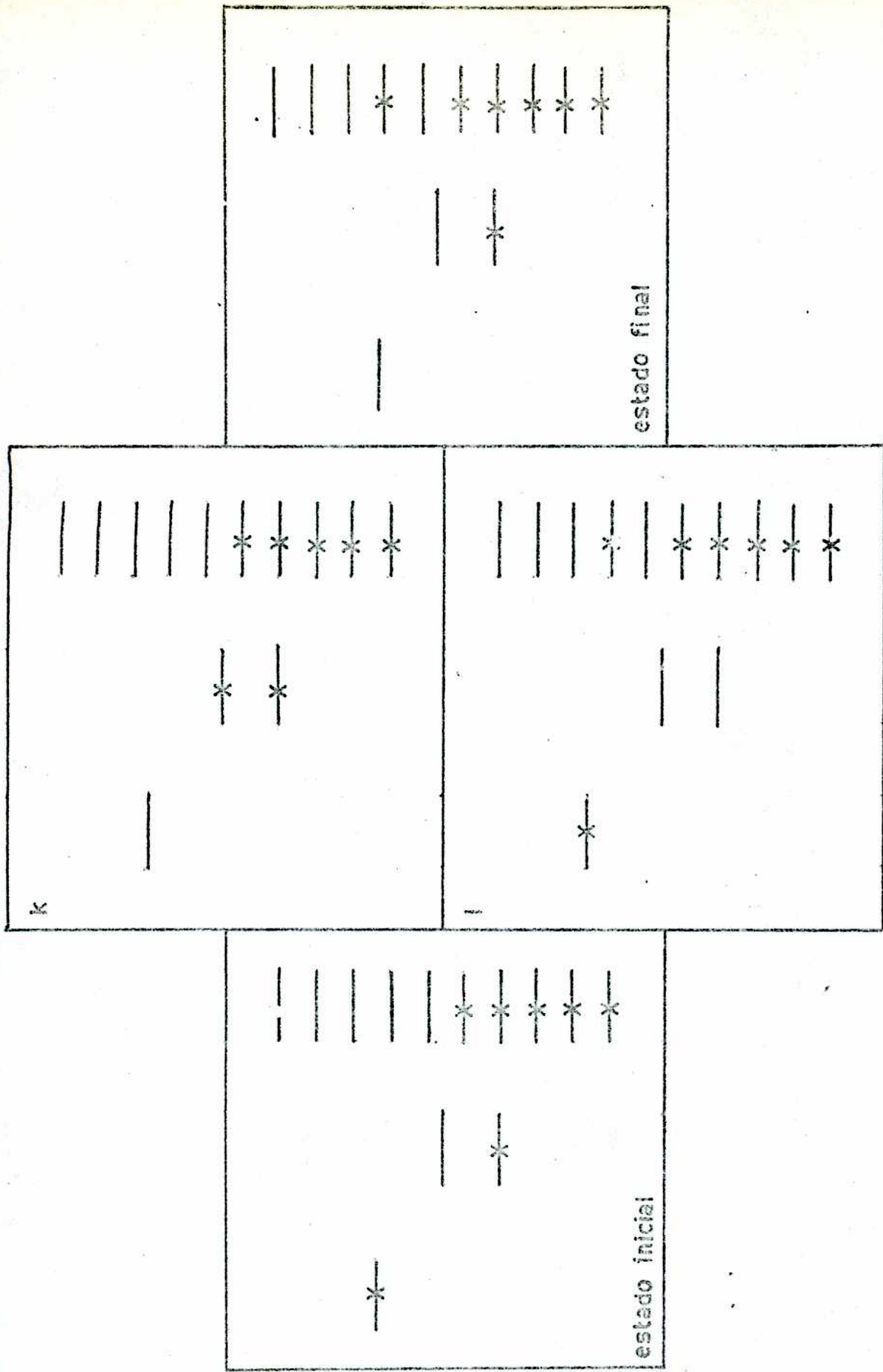


FIGURA 26: Representación esquemática del proceso "push-pull" (k) y el "pull-push" (I) para la transferencia de electrón en un electrodo recubierto por hidrógeno adsorbido, según Jorgensen, Ostrop y Tharlets.

cambio de electrones: así, para el caso de la reacción de ferri/ferrocianuro sobre un electrodo metálico recubierto parcialmente por iones hidratados se obtiene una pendiente de Tafel calculada como la que muestra la gráfica de la figura 27. .

Es de hacer notar que la concordancia cualitativa de este modelo es bastante buena, teniendo en cuenta todas las aproximaciones que se han hecho, inclusive, debe decirse que la pendiente de Tafel construída por este método es mejor que la obtenida por la teoría de Levich-Dogonadze sin considerar la posibilidad de puente por moléculas adsorbidas.

Otro trabajo sumamente interesante que se está desarrollando actualmente en esta dirección es el que está llevando a cabo el Prof. P.P. Schmidt de la Universidad de Oakland^(118,125) Este investigador está tratando de extender los resultados obtenidos por Marcus y por Levich y Dogonadze de modo de superar los problemas derivados de la suposición de que el solvente es un dieléctrico continuo y, además, en el caso de reacciones sobre electrodos, considerar la necesidad que puede tener la especie iónica de migrar hasta encontrar un sitio adecuado a la superficie donde reaccionar. Para ello, ha intentado reunir las ideas de Levich-Dogonadze con los requerimientos de la teoría de reacciones químicas consideradas como procesos termodinámicos irreversibles⁽¹²⁶⁾. Dado que los resultados obtenidos hasta ahora son casi exclusivamente formales y no hay cálculos para comparar con resultados experimentales, no discutiremos en detalle esta extensión de la teoría.

1.4.6.- Algunos comentarios sobre los modelos electrostáticos

Es conveniente, antes de continuar, hacer un balance acerca

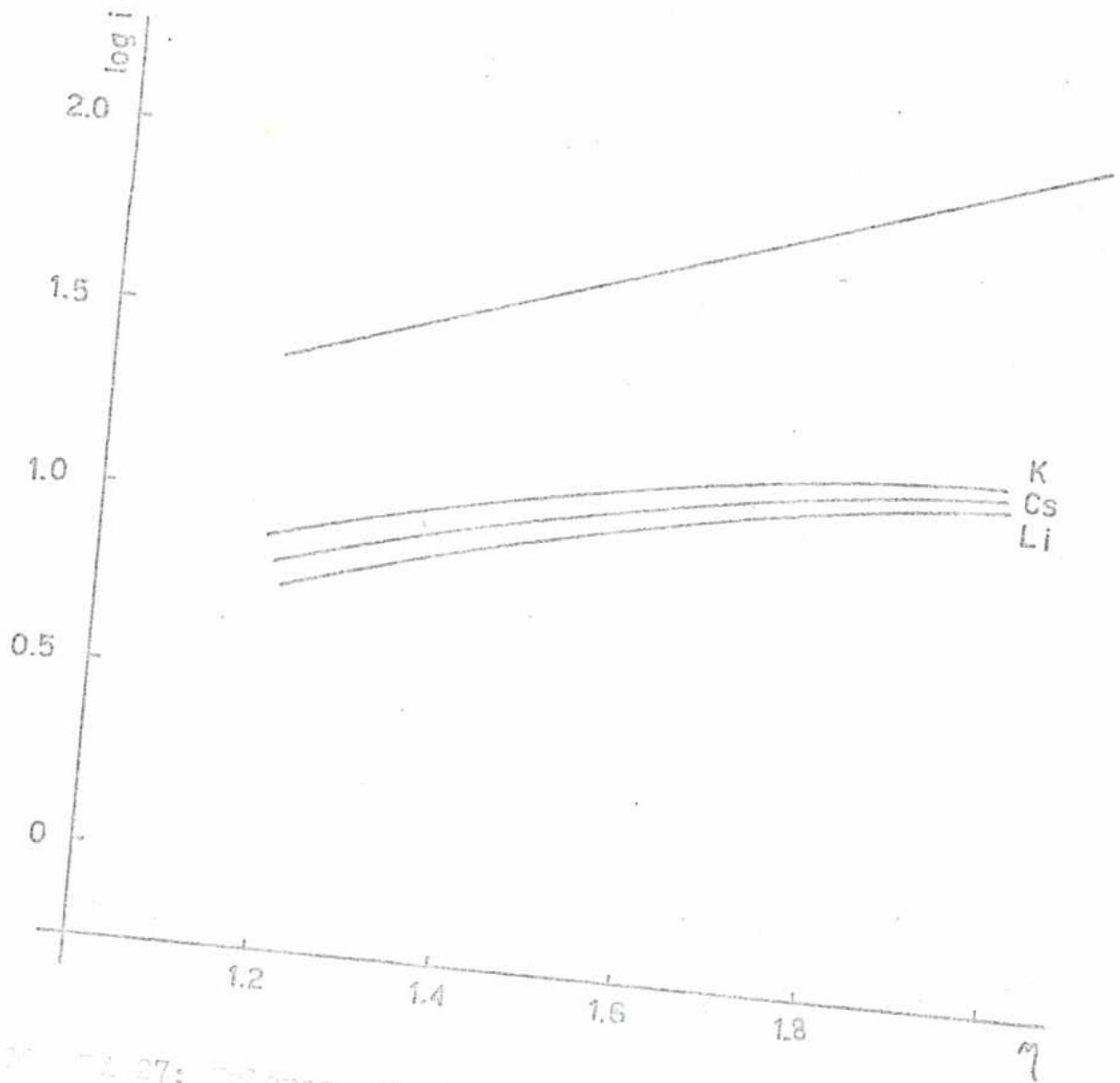


Fig. 27: Valores obtenidos para la variación de la corriente con el potencial en la reducción del ferricianuro en presencia de Li^+ y Cs^+ comparados con el resultado experimental. (Según Nagenski, Astrup y Rhylander)

de los logros y las dificultades del modelo electrostático. Entre los primeros, el más importante, sin duda, es el de haber revitalizado el estudio de los fenómenos de electrodo desde su punto de vista fundamental, presentando una alternativa no considerada hasta ahora y que puede ser, convenientemente complementada con los resultados experimentales que se acumulan día a día, el punto de partida para una mejor comprensión de los procesos electroquímicos. El planteo de los problemas utilizando con rigor las herramientas de la mecánica cuántica y de la termodinámica estadística (de equilibrio y de no equilibrio) es también un avance indudable del que la teoría obtendrá frutos a medida que dicho enfoque se afine y perfecciones. Es, justamente en este sentido en que debe realizarse el balance, con el fin de determinar hasta qué punto el modelo puede aplicarse como tal a todas las reacciones de electrodo y cuáles son las modificaciones fundamentales que habría que introducir.

Para conseguir este propósito debemos estudiar cuáles son las dificultades más serias que confronta el modelo. En primer lugar, debe señalarse que los valores calculados para el coeficiente de transferencia en el caso de las reacciones de transferencia de electrones que ocurren sobre un electrodo, no concuerdan muy precisamente con los valores experimentales. Es interesante, al respecto comparar los resultados de la teoría de Marcus y los de la teoría de Levich-Dogonadze. En la figura 28 se puede observar una gráfica comparativa entre los resultados para el coeficiente de transferencia en la reacción Ti^{3+}/Ti^{4+} (127) y los valores que se obtienen aplicando la teoría de Marcus. Como es bien claro, la linealidad no se cumple.

En el caso de la teoría de Levich-Dogonadze, la concordancia no es mejor: en la figura 29 se observa la recta experimental obtenida para desprendimiento de hidrógeno sobre Hg(128,129) comparada con los resultados obtenidos de aplicar la teoría.

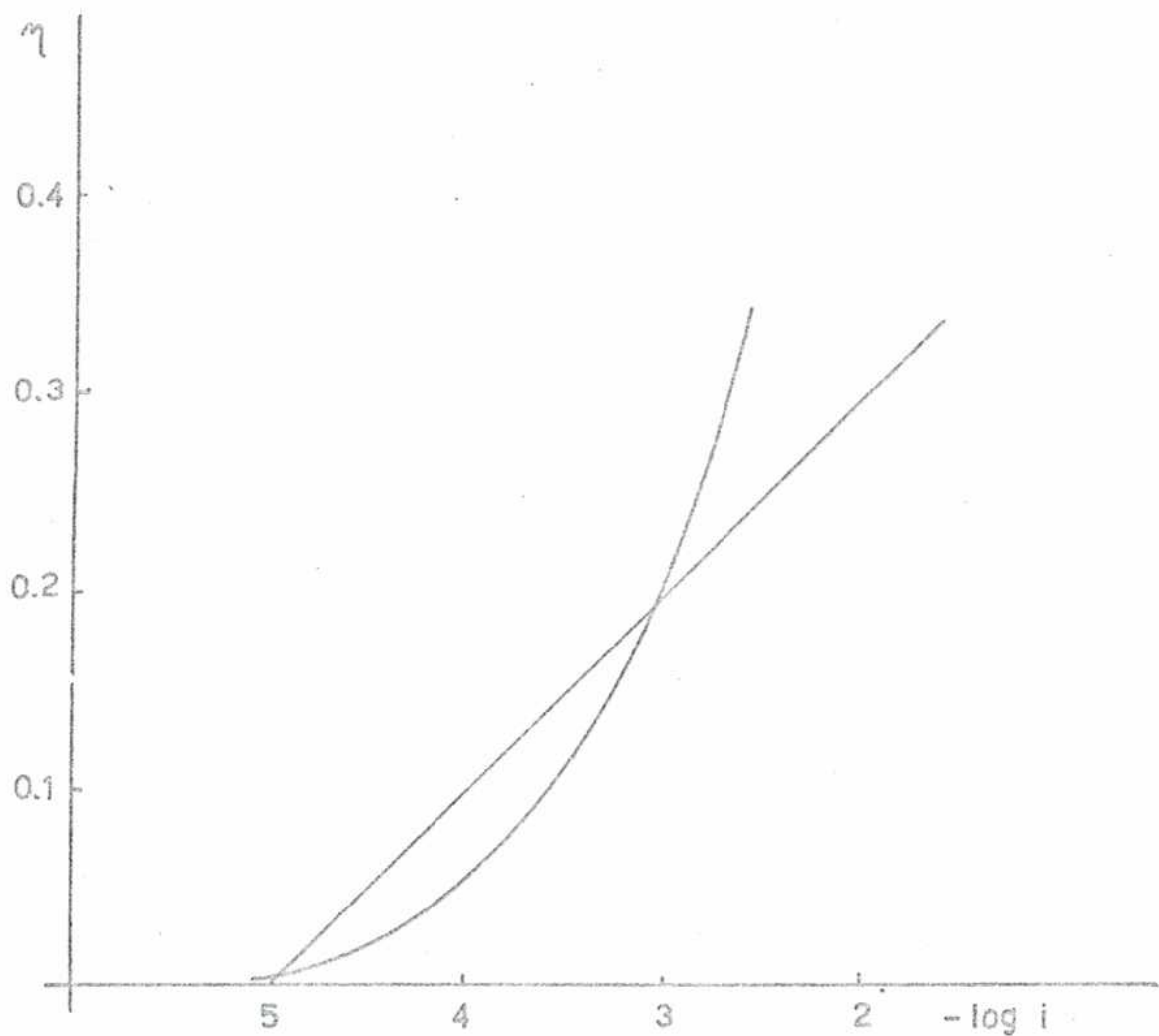


FIGURA 28: Curva de Saffel para $\eta = 30/i^4$ calculada por la técnica de Lavauz comparada con los resultados experimentales de Essin (197)

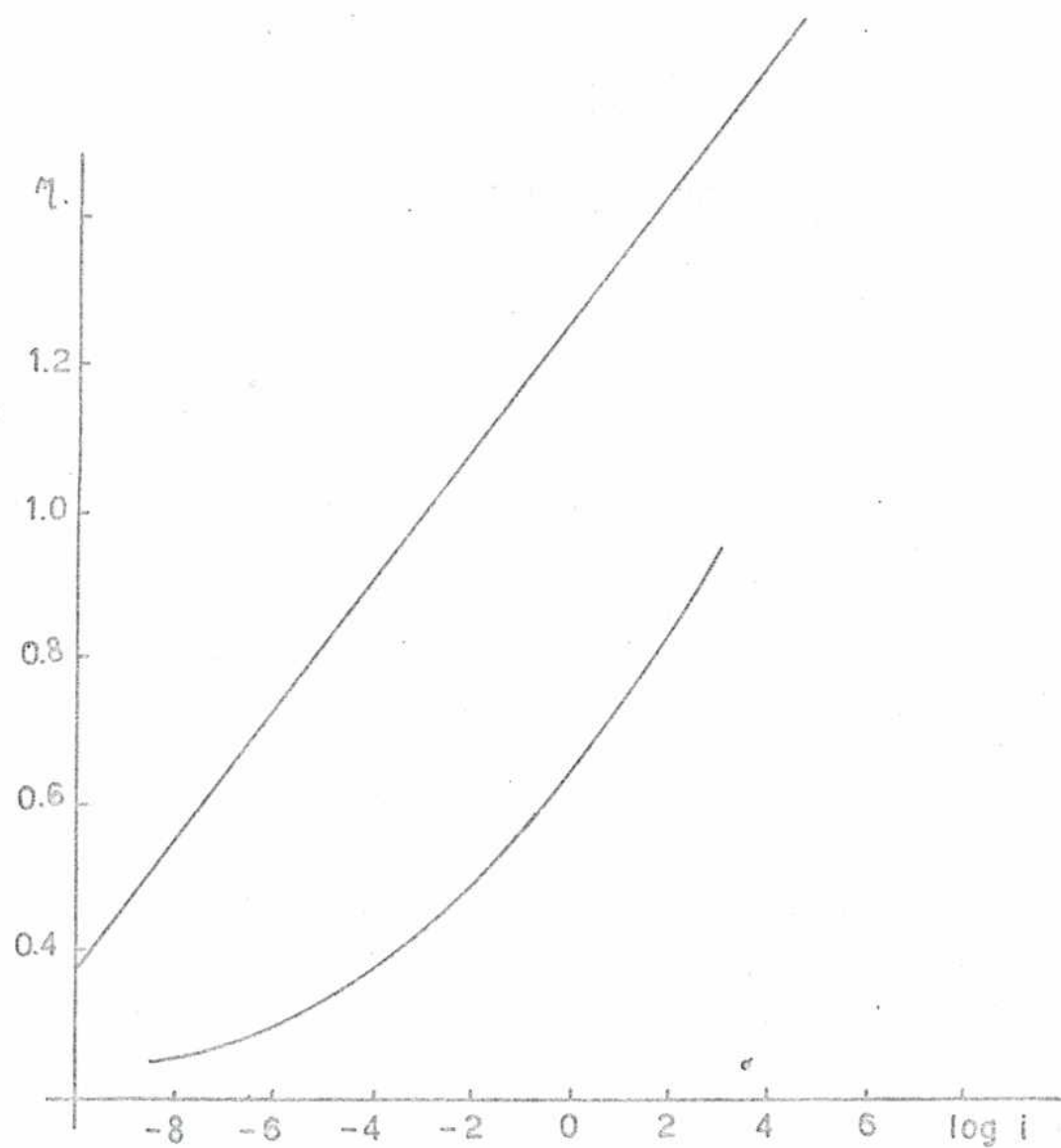


Fig. 29: Pendiente de Tafel calculada por la teoría de Levich comparada con los resultados experimentales de Rucknis y Joss.

Estos resultados y lo que oportunamente señaláramos al discutir las aproximaciones de los modelos nos muestran que el papel del solvente se ha enfatizado demasiado en los modelos electrostáticos. No es difícil pensar que el solvente puede tener un papel determinante, absoluto, en el caso de reacciones redox que ocurren en solución, pero su rol debe ser menos excluyente en el caso en que la reacción se produce sobre una superficie metálica. Como ya lo hemos señalado, la ausencia de consideración por las condiciones en que se encuentra el metal, por la forma en que los electrones libres del metal se ven perturbados por la presencia de cargas muy próximas, la omisión de todo tipo de interacción química factible entre el electrodo y el ion que se descarga o el solvente hacen que la imagen física no pueda considerarse sino como una pobre aproximación al problema. Si a esto añadimos la aproximación que supone considerar el solvente como un continuo y todas las interacciones, salvo la perturbación electrostática, como potenciales armónicos (que dependen de la coordenada al cuadrado) no debe extrañarnos que el coeficiente de transferencia que se obtiene tenga valores cercanos a 0,5. Si consideramos el intento de estudiar los procesos de descarga de hidrógeno con el modelo de Levich-Egonadze, a lo señalado debe agregarse el factor agravante de la gran densidad de carga del protón, que hará que su energía de unión con las moléculas de solvente sea de características completamente diferentes a la de iones más voluminosos (en consecuencia el modelo del continuo dieléctrico será una aproximación aún más burda). Además, la interacción química y eléctrica con el metal del electrodo será mucho más intensa, lo que hará que la omisión de este tipo de fenómenos agrave más la situación del modelo.

Lo dicho nos revela que el modelo electrostático, así como ha sido planteado hasta ahora debe tomarse como fuente de ideas, de sugerencias, para futuros trabajos, pero de ningún modo de

be considerarse que el mismo es una versión muy evolucionada de los procesos de electrodo.

Por último, y como evidencia de que el modelo así como ha sido planteado puede tergiversarse muy fácilmente, queremos señalar que en la extensión del modelo al caso de transferencia de electrones por puente sobre moléculas absorbidas, si bien el modelo presentado es un avance respecto del original, la reacción elegida como comparación no representa muy felizmente el mecanismo que se intenta demostrar, ya que es bien conocido que la conversión electroódica ferro/ferricianuro es un proceso controlado por difusión y no por un proceso de activación^(130,131)

1.5.- Algunas consideraciones sobre el problema específico de la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

De lo analizado hasta aquí, resulta evidente que tanto los modelos electrostáticos como los térmicos no han conseguido explicar la r.d.h. de un modo completamente satisfactorio. En ambos casos hemos señalado que ha habido una inadecuada consideración de la influencia de la superficie metálica sobre el proceso de electrodo, cosa que resulta particularmente grave cuando la especie que se descarga es hidrógeno. Esta omisión, a nuestro juicio, fundamental y cualquier intento teórico de interpretar los procesos que constituyen la r.d.h. deberá tomar en cuenta la presencia del metal de un modo mucho más explícito y preponderante que el aceptado hasta ahora.

Un intento de plantear de modo fundamental la influencia de la superficie metálica sobre la reacción, debe tomar en cuenta varios factores limitantes: en primer lugar, la teoría de

los metales no está aún suficientemente desarrollada como para permitir una descripción buena de los fenómenos que ocurren cuando no se trabaja en un medio macroscópicamente isotrópico sino que se tiene la presencia de una interfase. En segundo lugar, la estructura del metal en la superficie expuesta al contacto con la solución debe estar bastante alterada respecto de lo que se entiende por cristal ideal.

Respecto de lo anterior es conveniente señalar que si bien es más simple desde el punto de vista teórico trabajar sobre superficies tan sencillas como sea posible ello no será representativo de la real situación del electrodo sino en casos especiales. Una primera simplificación es la de eliminar los efectos debidos a la presencia de moléculas adsorbidas. Para ello, el enfoque se deberá limitar, en principio, a estudiar el paso de descarga en la r.d.h., cuando el ion llega a una superficie que no tiene moléculas adsorbidas químicamente sobre ella. Además, debe tomarse en cuenta que, si bien hasta hoy se ha asumido tácitamente que la superficie metálica del electrodo es químicamente pura, estudios recientes empleando técnicas de microscopía Auger y de difracción de electrones de baja energía han permitido determinar que esa suposición es en general errónea. En efecto, si se estudia por estos métodos el estado de la superficie de un trozo de Pt de pureza espectroscópica se encuentra que en la superficie existe hasta un 20% de carbono y oxígeno atribuido al contacto del metal con el aire⁽¹³²⁾. Es de imaginar que si esto sucede con el platino en contacto con el aire las superficies de los electrodos presentarán una contaminación mucho mayor. Como consecuencia de este hecho, los resultados que se obtengan para el caso de metales líquidos serán los más confiables, debido a la continua renovación de las moléculas superficiales del metal y, por lo tanto, este tipo de estudios deberá orientarse principalmente al caso de cátodos de mercurio y

a partir de allí, extrapolar para otro tipo de metales, para los cuales los resultados deberán ser analizados con mucho más cuidado.

S E G U N D A P A R T E

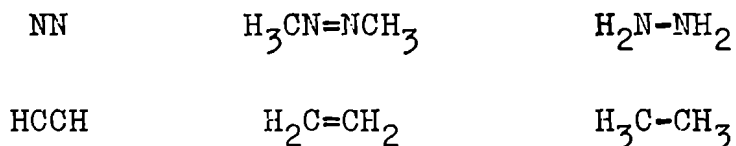
ESTUDIO DE LA R.D.H. DESDE EL PUNTO DE VISTA DEL
METODO DE LAS ENERGIAS Y LOS ORDENES DE UNION

2.1.- El método de las energías de unión y de los órdenes
de unión (Método BEBO)

El método BEBO, constituye uno de los métodos que actualmente se emplean para calcular parámetros cinéticos de algunas reacciones químicas siendo, a pesar de su origen empírico, uno de los más precisos entre los métodos accesibles cuando las reacciones son relativamente complejas. En efecto, los métodos derivados de la teoría de velocidades absolutas pueden llevar, si no se corrigen convenientemente las funciones de energía potencial utilizadas, no sólo a conclusiones cuantitativamente imprecisas sino, inclusive, equivocadas cualitativamente⁽⁸⁹⁾. Los métodos teóricos más sofisticados que se han desarrollado posteriormente (e.g. cálculo clásico de trayectorias, métodos perturbacionales, métodos de coordenadas de reacción) se enfrentan actualmente a la limitación práctica que supone la necesidad de enorme cantidad de tiempo de computación, incluso para resolver sistemas sencillos⁽¹³³⁾. Debido a este tipo de argumentos, el uso de métodos empíricos sigue teniendo indudable vigencia en el planteo de problemas de cinética química y entre ellos es particularmente importante el método BEBO presentado por Johnston y Parr⁽¹³⁴⁾ en 1963, cuyos fundamentos pasamos a considerar.

Hay dos maneras según las cuales puede vincularse la energía

de una unión con la distancia que separa los átomos que forman dicha unión. Por una parte existe la función potencial - que da la energía como función de la distancia a través de una curva del tipo de las de Lennard-Jones o Morse. Por otra parte se pueden considerar compuestos similares, por ejemplo acetileno, etileno y etano; cada una de estas moléculas tendrá una distancia de unión carbono-carbono R_e y una energía de unión D_e . Con esta base se pueden construir curvas empíricas de correlación entre el logaritmo de la energía de unión y la distancia de esa misma unión para varias familias de compuestos. Por ejemplo, para compuestos que contienen la unión nitrógeno-nitrógeno o carbono-carbono, al dibujar las curvas correspondientes se observa una línea que es casi una recta, aún cuando muestra una cierta curvatura positiva en el caso de la unión carbono-carbono. Dado que nuestro interés radica en encontrar una correlación energía-distancia de unión para valores de esta última mayores que los que corresponden a la unión en equilibrio (ya que esa será la situación normal en un complejo activado), los resultados obtenidos deben extrapolarse a valores mayores de R . Esta extrapolación, sin embargo, no puede realizarse ya que los puntos en cuestión no caen exactamente sobre una línea recta. Se necesita entonces determinar un punto experimental a distancias mayores para transformar la extrapolación en una interpolación. Este punto extra se consigue a partir del razonamiento siguiente: Si consideramos series de uniones homonucleares para compuestos de nitrógeno y de carbono:



se puede decir que estos compuestos corresponden a uniones -

homonucleares de orden entero y decreciente, por ejemplo: la unión carbono-carbono en el acetileno es de orden 3, en tanto que en el etileno es de orden 2, etc. Aquí el concepto de orden de una unión se toma en el sentido intuitivo, familiar a los químicos, y no en el sentido especializado que le corresponde en la teoría de orbitales moleculares. Teniendo en cuenta este concepto, resulta lógico pensar que la "unión" de orden cero a la que se pueden extender ambas familias de compuestos es la que corresponde al "cluster" diatómico del gas noble correspondiente, en este caso, el neón. De este modo, el cuarto punto en la representación del logaritmo de la energía de unión en función de la distancia de unión correspondería a la "molécula" Ne-Ne. La energía de unión se puede obtener a partir del modelo de potencial de Lennard-Jones⁽¹³⁵⁾ y la distancia internuclear se puede determinar como $2^{1/6} \phi$, donde ϕ es el diámetro atómico del neón⁽¹³⁵⁾. Con esta consideración se completa el gráfico, obteniéndose la representación de la figura 30.

La idea propuesta por Johnston y Parr es que si se tiene una unión N-N perturbada de modo tal que, su distancia internuclear de equilibrio sea 2Å , se puede estimar la energía de disociación correspondiente por interpolación a partir de la figura 30. Esta suposición se puede extender al caso de uniones heteronucleares, del tipo C-H suponiendo que hay continuidad entre la unión C-H en el metano y la unión en el "cluster" homólogo Ne-He, y que un gráfico lineal de $\log D_e$ vs R_e entre estos dos puntos es una representación adecuada para interpolar. Los parámetros de Lennard-Jones para el "cluster" mixto se obtienen de los parámetros correspondientes para los "cluster" homólogos⁽¹³⁵⁾

$$\phi_{XY} = (\phi_{XX} + \phi_{YY})/2 \quad (209)$$

$$\mathcal{E}_{XY} = (\mathcal{E}_{XX} \mathcal{E}_{YY})^{1/2} \quad (210)$$

donde ϕ representa el diámetro de la especie señalada por el subíndice y \mathcal{E} simboliza la energía del "cluster".

Además, la representación gráfica del logaritmo de la energía de disociación de una unión en función del logaritmo del orden químico de esa unión da también una recta (ver p. ej. el gráfico correspondiente a la unión C-C en la figura 31).

Llamando \underline{n} al orden de unión podemos escribir entonces la siguiente ecuación:

$$D = D_s n^p \quad (211)$$

donde D_s representa la energía de unión cuando el orden es uno y p es una constante experimental. La relación lineal entre $\log D_e$ y R se puede simbolizar matemáticamente como:

$$\ln(d/D_s) = C(R_s - R) \quad (212)$$

donde, nuevamente, el subíndice \underline{s} se refiere a la unión de orden uno (unión simple) y C es una constante experimental.

Si, además, se recuerda la relación encontrada por Pauling⁽¹³⁶⁾ entre la longitud de una unión y el orden de la unión:

$$R = R_s - 0,26 \ln n \quad (213)$$

donde la distancia está en unidades $\overset{\circ}{\text{Angstrom}}$, se tiene entonces una relación que vincula las ecuaciones (211) y (212).

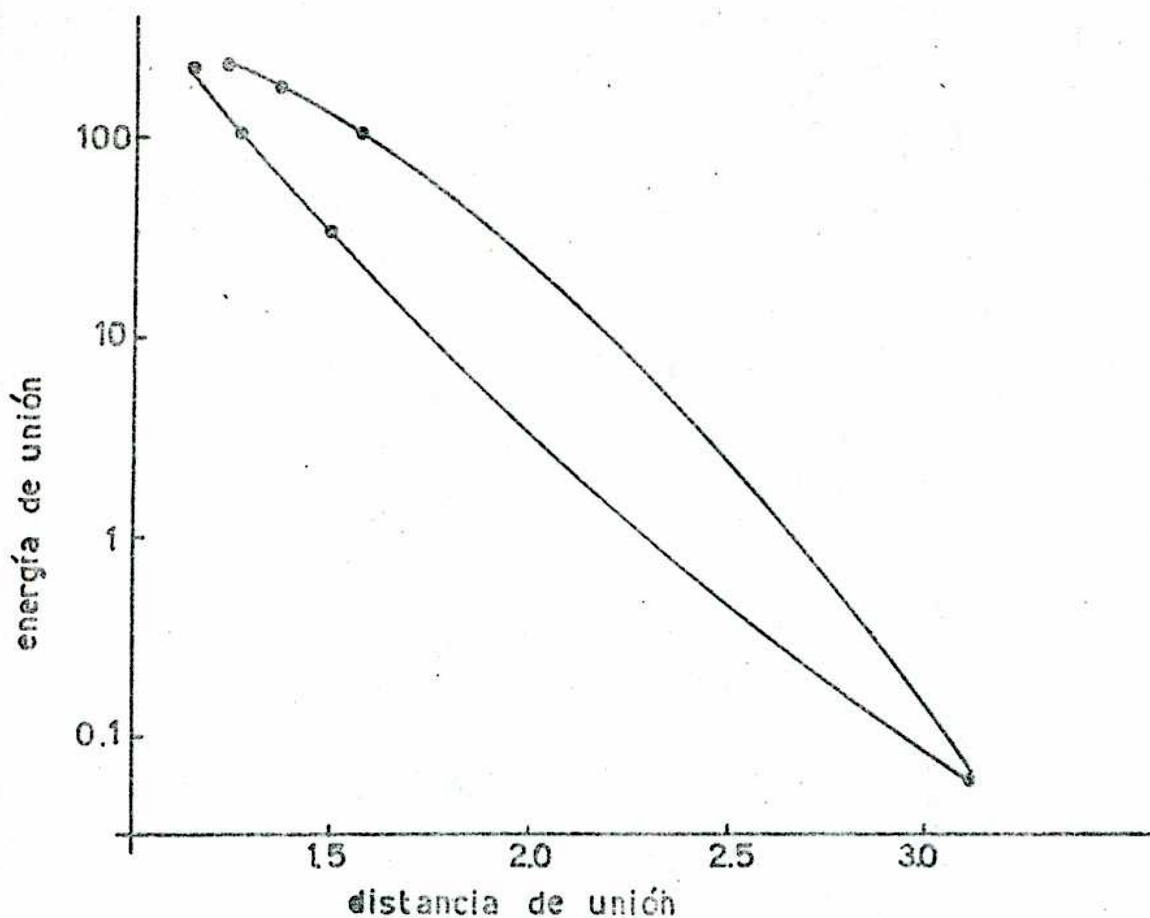


FIGURA 30: Gráfica de logaritmo de la energía de unión en función de la distancia para compuestos con unión N-H (curva inferior) y con unión O-H (curva superior), según ref. 134.

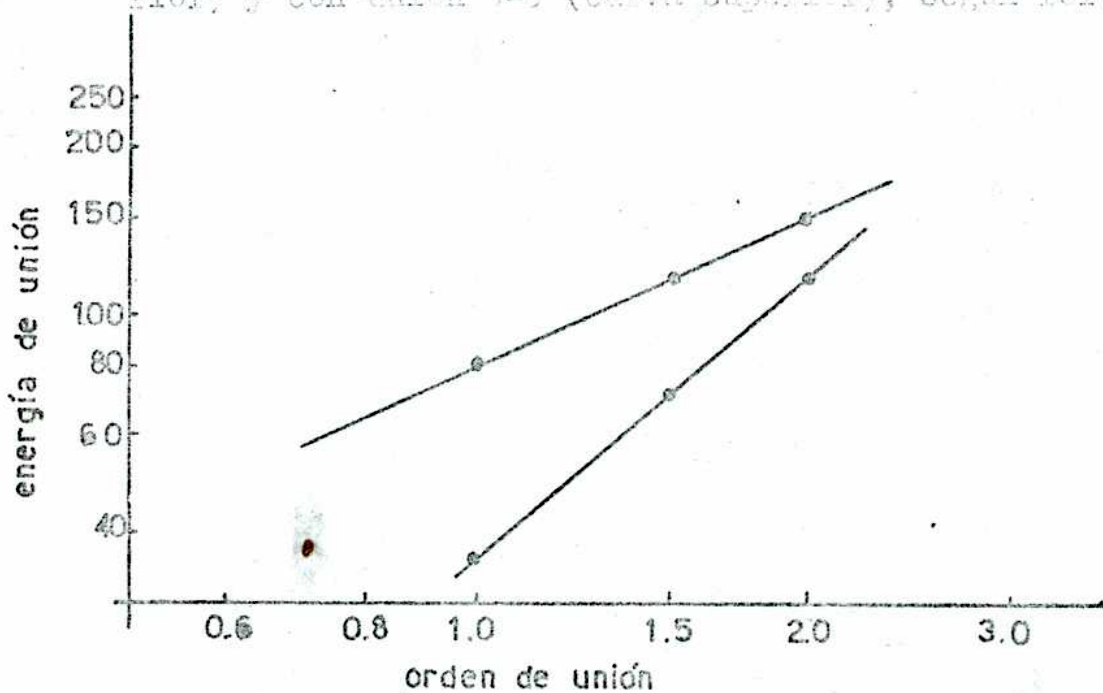


FIGURA 31: Logaritmo de la energía de unión en función del logaritmo del orden de la unión para compuestos con unión O-H (curva superior) y con unión N-H (curva inferior) según refer. 134.

Relacionando estas expresiones se obtienen los valores de C y p:

$$C = p/0,26 \quad (214)$$

$$p = \frac{0,26 \ln(D_s/\epsilon_x)}{R_x - R_s} \quad (215)$$

donde R_x es la distancia internuclear de equilibrio en el "cluster" correspondiente y ϵ_x es la energía de Lennard-Jones para el mismo "cluster".

De este modo se puede estimar el parámetro p a partir de datos no cinéticos. Si se consideran reacciones de transferencia de hidrógeno:

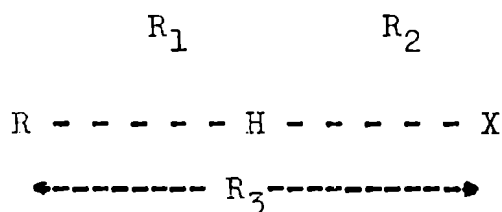


se tiene que en general las energías de unión R-H o X-H son del orden de 100kcal o mayores en tanto que las energías de activación de este tipo de procesos son mucho menores (de 0 a 20kcal/mol). Por lo tanto, el mecanismo según el cual se producen las reacciones de transferencia de protón no puede ser la rotura de una unión seguida por la formación de la otra sino que debe ocurrir simultáneamente la formación de una unión y la destrucción de la otra. Esto implica que debe existir una correlación muy estrecha entre los cambios en una y otra unión durante el proceso de activación. Para el caso de transferencia de átomo de hidrógeno, esta correlación se expresa por la condición de que el camino de menor energía para el proceso es el que corresponde a la conservación global del orden de unión⁽⁶⁷⁾ es decir:

$$n + m = 1 \quad (216)$$

donde \underline{n} es el orden de la unión que se rompe y \underline{m} el de la unión que se forma.

Para completar la discusión debe considerarse que en el complejo activado debe existir una interacción entre R y X. Debido a que en ese momento ambas especies están unidas a un mismo átomo su función de spin debe ser la misma y, por lo tanto, surgirá una repulsión entre ellas. Esquemáticamente el complejo activado se puede considerar esquematizado como:



Las uniones parciales R_1 y R_2 serán uniones ligantes, en tanto que la unión correspondiente a R_3 será antiligante, por el efecto de la repulsión triplete que surge entre R y X.

Una de las maneras de tomar en cuenta en forma cuantitativa la repulsión de tipo triplete es emplear una función potencial propuesta por Sato⁽¹³⁷⁾ quien señaló que este tipo de interacción se puede representar por una función de tipo anti-Morse:

$$D_e(e^{-2ar} + 2e^{-ar})/2 \qquad (217)$$

donde r es la diferencia entre la distancia real entre átomos y la distancia de equilibrio y a es un factor empírico, llamado constante de Morse que se puede determinar a partir de la constante de fuerza de la unión y de la energía de la unión:

$$a=(F_s/2D_e)^{\frac{1}{2}} \qquad (218)$$

Una comparación con resultados teóricos obtenidos por Hirschfelder y Linnett⁽¹³⁸⁾ llevan a emplear la función de Sato pero dividida por dos para el término triplete, y considerando que el complejo se puede tomar como un complejo triatómico, es decir, que las únicas uniones que sufren algún tipo de cambio o que actúan sobre el proceso son las uniones directamente involucradas en el proceso. De este modo, la expresión para la energía del término de repulsión por efecto triplete resulta:

$$V_{tr} = D_e \left(\frac{1}{2} e^{-ar} \right) \left(1 + \frac{1}{2} e^{-ar} \right) \quad (219)$$

considerando que esta expresión se debe aplicar al término R_3 podemos escribir:

$$r = R_3 - R_{3s} = R_1 + R_2 - R_{3s} = R_{1s} + R_{2s} - R_{3s} - 0,26 \ln(nm) \quad (220)$$

donde el subíndice s indica que se está hablando de la unión simple (es decir de orden uno) correspondiente. Entonces, la energía de la repulsión triplete resulta:

$$V_{tr} = D_e \frac{1}{2} e^{-a \Delta R_s(nm)^{0,26a}} \left[1 + \frac{1}{2} e^{-a \Delta R_s(nm)^{0,26a}} \right] \quad (221)$$

donde

$$\Delta R_s = R_{1s} + R_{2s} - R_{3s} \quad (222)$$

Con esta expresión de la energía triplete y las consideraciones anteriores respecto de la relación entre energía de unión y orden de unión se puede calcular para cada valor -

del orden de la unión la energía correspondiente al sistema completo:

$$V = D_{1s}(1 - n^p) - D_{2s}(1 - n)^q + D_{3s}B[n(1 - n)]^{0,26a} \left\{ 1 + \right. \\ \left. + B[n(1 - n)]^{0,26} \right\} \quad (223)$$

donde n es el orden de la unión, 1 , B es $\frac{1}{2}e^{-a\Delta R_s}$ y q es el índice análogo a p correspondiente a la unión 2. El origen de energía se ha fijado, en esta expresión, en la energía correspondiente a la molécula de reactivo:

$$V = 0 \quad \text{para } n = 1 \quad (224)$$

la función V se puede calcular punto a punto y de ese modo construir una curva que dé la dependencia de la energía potencial del sistema con el orden de unión, lo que es equivalente a construir una curva de energía potencial respecto de la coordenada de reacción; el máximo de esta curva nos dará el valor de V correspondiente al complejo activado. También puede obtenerse el valor de la energía de activación derivando V respecto de n e igualando a cero, calcular el valor de n que anula la derivada. Con este valor de n reemplazado en la ecuación (223) se puede obtener la energía de activación.

Ahora bien, el valor de energía de activación que se obtiene de este modo por el método de Johnston es, evidentemente, E_c es decir, la energía clásica de activación, la que no toma en cuenta los estados vibracionales de la molécula de reactivo ni los del complejo activado. Sin embargo, el método permite calcular las frecuencias del complejo activado (las frecuencias de los reactivos se deben introducir

a partir de datos experimentales). Para ello es necesario considerar un poco más de cerca las consecuencias del método desarrollado hasta aquí.

La ecuación (223) representa la energía potencial del sistema a lo largo del camino de mínima energía el cual, en un corte realizado en las superficies de energía potencial se podrá representar como en la figura 32.

Si queremos describir esta curva se puede elegir un sistema de coordenadas ρ y ζ , donde $d\rho$ representa el diferencial de trayectoria sobre la curva y $d\zeta$ representa un desplazamiento normal a la curva. Con esta consideración y teniendo en cuenta que, dado que dV/dn es cero en el máximo resultará que la constante de fuerza correspondiente a la coordenada ρ será:

$$+F\rho = \frac{\partial^2 V}{\partial n^2} \left(\frac{\partial n}{\partial R} \right)^2 \quad (225)$$

y expresando el diferencial de trayectoria en términos de R_1 y R_2 :

$$d\rho^2 = dR_1^2 + dR_2^2 \quad (226)$$

resulta:

$$-F\rho = \frac{10,22}{n^{-2} + m^{-2}} \left[\frac{D_{1s}p(p-1)}{n^{2-p}} + \frac{D_{2s}q(q-1)}{m^{2-q}} + \frac{D_{3s}\gamma(\gamma-1)}{2(nm)^{2-\gamma}} \right] \cdot \left\{ \frac{2nm}{\gamma-1} - (1-2n)^2 \right\} e^{-a\Delta R_s} \quad (227)$$

donde γ es 0,26a y la constante de fuerza se obtiene en dynas.cm⁻¹ si la energía de unión se expresa en calorías-

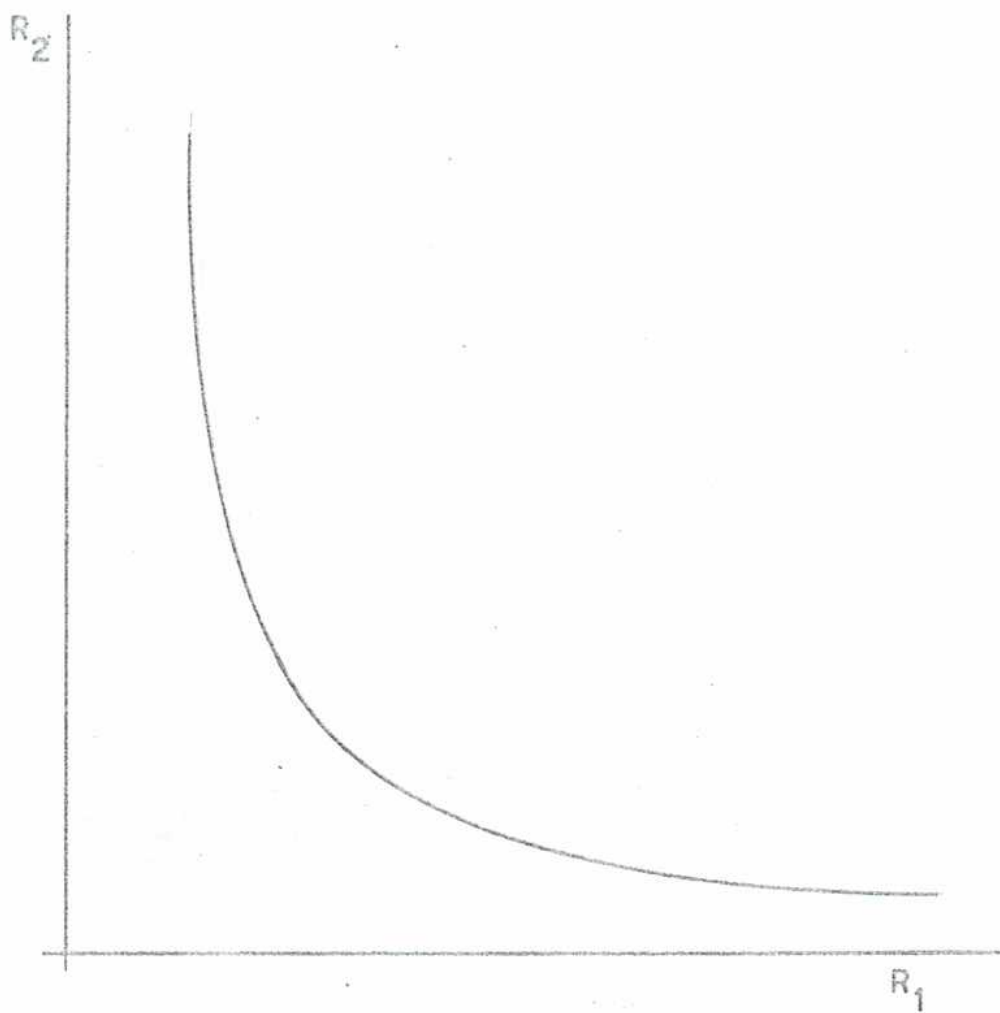


FIGURA 32: Proyección bidimensional de la curva de resonancia en términos de las distancias interestelares para un proceso de tres cuerpos.

por mol. Considerando ahora la coordenada ζ , la constante de fuerza correspondiente a movimientos según esta coordenada se obtiene a partir de una regla de Badger^(139,140) modificada:

$$F_{\zeta} = \frac{F_{1s}n^3 + F_{2s}m^3 + F_{3s}(nm)^{\gamma} e^{-a\Delta R_s}}{n^2 + m^2} \quad (228)$$

Estas constantes de fuerza se deben transformar en constantes de fuerza en las coordenadas internas R_1 y R_2 para que puedan emplearse en la matriz de Wilson para obtener las frecuencias del complejo activado que se necesitan. Esto se consigue fácilmente tomando en cuenta la relación entre las coordenadas y se obtiene:

$$F_{11} = \frac{F_{\rho} m^2 + F_{\zeta} n^2}{n^2 + m^2}$$

$$F_{22} = \frac{F_{\zeta} n^2 + F_{\rho} m^2}{n^2 + m^2} \quad (229)$$

$$F_{12} = \frac{(F_{\zeta} - F_{\rho})nm}{n^2 + m^2}$$

La constante de fuerza correspondiente al modo de bending del complejo activado se obtiene directamente de la expresión de V :

$$F = - \frac{R_1 R_2}{R_3} \left(\frac{\partial V}{\partial R_3} \right) = \frac{R_1 R_2}{R_3} \frac{F_{3s}(nm) e^{-a\Delta R_s}}{4a} \quad (230)$$

El método BEBO nos da entonces el modo de obtener las constantes de fuerza del complejo activado y, por lo tanto, permite calcular las frecuencias del mismo empleando el método Wilson⁽¹⁴¹⁾. Queda entonces claro que si se cuenta con datos experimentales respecto de las frecuencias de vibración de los reactivos será posible calcular E_0 , es decir, la energía de activación teniendo en cuenta los niveles fundamentales de vibración a partir de la bien conocida expresión⁽²⁰⁾:

$$E_0 = E_c - 2hc \sum (\nu_i - \nu^\#) \quad (231)$$

donde h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz y ν_i y $\nu^\#$ son las frecuencias de vibración de reactivos y complejo activado respectivamente.

2.2.- Uso del método BEBO en electroquímica

A pesar de que el método BEBO ha demostrado ser fuente de resultados bastante buenos en diversos procesos que implican la transferencia de un átomo de hidrógeno (cinética de reacciones en fase gaseosa, estudio de fenómenos de adsorción de hidrógeno, etc.) su utilización en el problema de la r.d.h. ha sido muy pobre hasta hoy: hay tan sólo dos referencias en la literatura en las que se emplea el método para determinar parámetros de la r.d.h.^(21,76). Esta omisión es realmente curiosa, sobre todo si se tiene en cuenta la sencillez del método y las amplias posibilidades de adaptación

o modificación que ofrece.

La primera de las referencias mencionadas⁽²¹⁾ muestra simplemente cómo puede obtenerse una pendiente de Tafel que concuerda mucho mejor con los datos experimentales que la obtenida por el uso de la teoría de Levich-Dogonadze. Considerando que la energía de activación viene dada por la ecuación⁽²²³⁾ para el valor de n que anula la derivada de V respecto de n y recordando que el coeficiente de transferencia es una forma del coeficiente de Brønsted:

$$\beta = \partial E^{\#} / \partial Q \quad (232)$$

se obtiene, suponiendo que los índices p y q de (223) son iguales:

$$\beta = (1 - n^{\#})^p \quad (233)$$

Tomando $p = 1,15$ y $D_{1s} = 260$ kcal/mol se obtiene $\beta = 0,45$ al potencial reversible. Se puede calcular el coeficiente de transferencia como función del potencial y el gráfico que se obtiene para $\log i$ en función del sobrepotencial es el que aparece en la figura 33.

Si bien estas consideraciones tienen interés, sobre todo porque señalan la posibilidad de emplear el método en electroquímica, debe notarse que hay diversas aproximaciones implícitas en ellas: la utilización del método tal como se desarrolló para cinética de reacciones gaseosas implica no tomar en cuenta en absoluto, el hecho de que el átomo que recibe el hidrógeno está incluido dentro de una superficie metálica, lo que dará origen a fuerzas superficiales que pueden llegar a tener valores apreciables y pueden influir seriamente en el proceso de activación. Es de

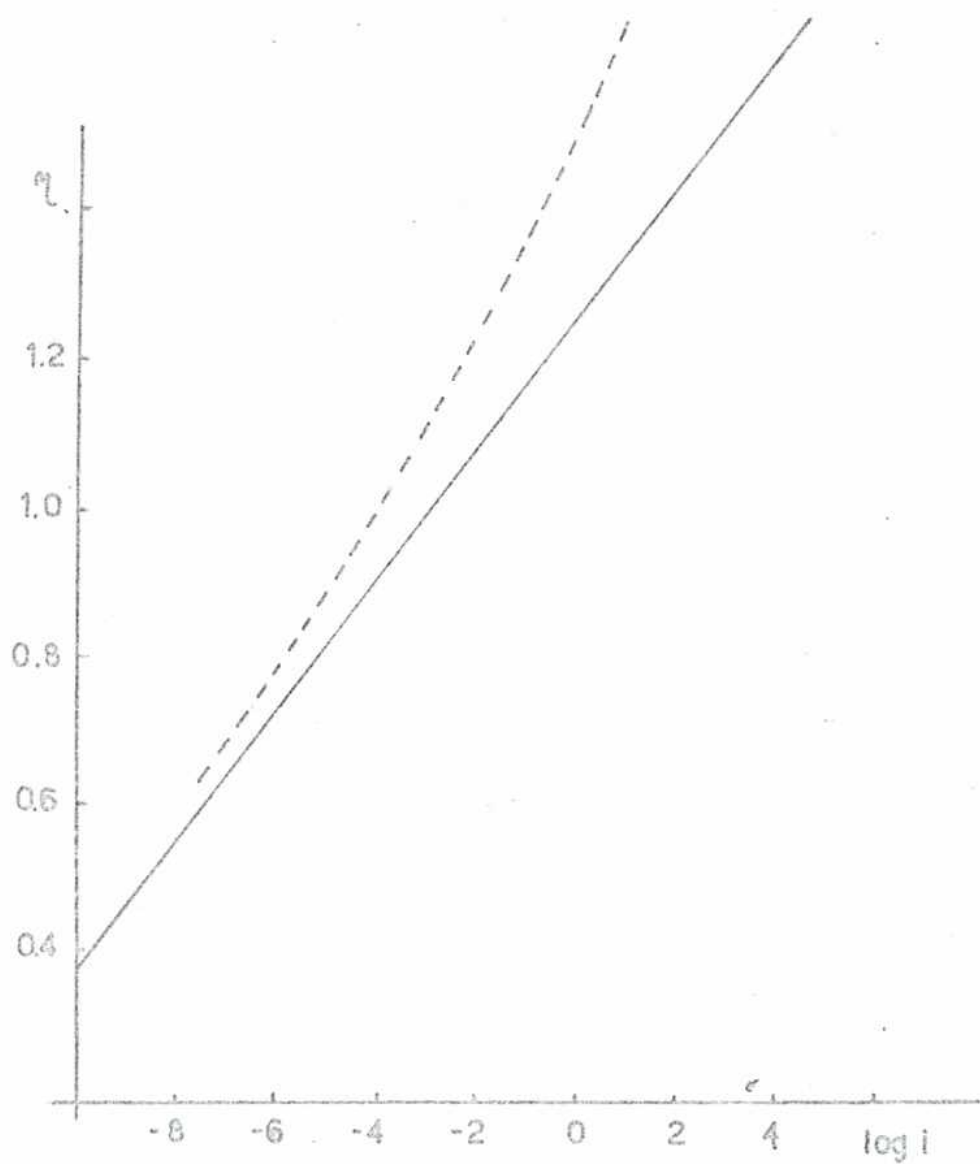
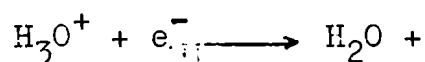


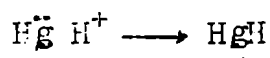
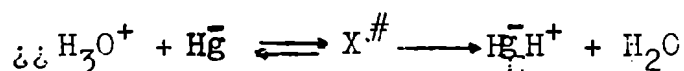
FIGURA 33: Curva de Tafel obtenida por aplicación sucesiva del método PEM (línea de puntos) superada con los resultados experimentales, según Appleby et al. (21)

cir, que se está cometiendo el mismo error que señaláramos en todos los enfoques anteriores, la omisión de efectos superficiales en la etapa de activación. Hay, además otras aproximaciones de menor importancia, como la consideración de igualdad entre los índices p y q y la omisión del término triplete en la ecuación 223.

El trabajo realizado por Salomon, Enke y Conway⁽⁷⁶⁾ acerca de la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre Hg constituye un intento más sólido de utilizar el método BEBO en problemas electroquímicos. Como el paso determinante de la r.d.h. sobre Hg es el paso de descarga:



para que sea aplicable el método BEBO debe admitirse que la reacción de descarga implica, como evento determinante, la transferencia adiabática del protón, seguida de la neutralización por transferencia, probablemente por un mecanismo no adiabático, de un electrón del metal:



La consideración de este proceso como determinante de la velocidad de la reacción implica que la energía necesaria para eliminar las moléculas de agua de hidratación se considera muy pequeña en relación con las que deben ponerse en juego para romper la unión del protón con la molécula de agua. Esta suposición, como ya señalamos en la primera parte, es lógica en el caso en que la especie transferida sea el protón en agua, ya que la energía de unión del ion

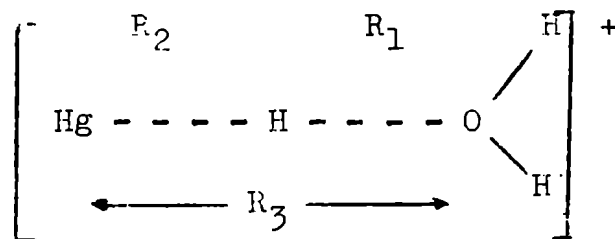
hidronio es de unas 180 kcal/mol⁽¹⁴²⁾.

Considerando entonces el paso de descarga del modo descrito la corriente de intercambio se puede escribir, en términos de la teoría de las velocidades absolutas, como:

$$i_0 = \tau_{ZF} (kT/h) C_{H_3O^+} C_{Hg} \exp \left[-(1-\beta) \psi_1 F/RT \right] \left(\frac{q'}{q_{Hg}} Q_{H_3O^+} \right) \exp(-E_0/RT) \exp(-\beta \phi_r F/RT) \quad (234)$$

donde τ es el coeficiente de transferencia; ψ_1 es el potencial de doble capa en el plano externo de Helmholtz; $C_{H_3O^+}$ es la concentración de iones hidronio en el seno de la solución expresada en mol/cm³; C_{Hg} es la concentración superficial de átomos de Hg expresada en mol/cm²; ϕ_r es la diferencia absoluta de potencial en la interfase metal-solución para el electrodo reversible; i_0 es la corriente de intercambio; q es la función de partición molecular de la especie - indicada por el subíndice; $Q_{H_3O^+}$ es la función de partición del ion hidronio por unidad de volumen y E_0 es la energía de activación cuántica (es decir, tomando en cuenta los niveles fundamentales de vibración).

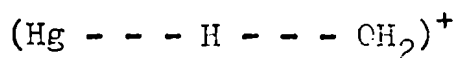
La ecuación de arriba se puede simplificar considerando, de acuerdo con la suposición de Johnston para el uso del BEBO- que las uniones H-O que no participan en la reacción se mantienen inmodificadas, de modo que el complejo activado se puede esquematizar:



En consecuencia la función de partición del estado activado se puede escribir:

$$q^{\#} = (q_{\text{H}_3\text{O}^+})^{213} q^{\#} \quad (235)$$

donde $q^{\#}$ representa ahora la función de partición molecular del complejo triatómico lineal.



Considerando $q_{\text{Hg}} = 1$ (143) y reemplazando E_0 por E_c y suponiendo que el complejo activado no puede trasladarse ni rotar se tiene:

$$i_0 = F(kT/h) C_{\text{H}_3\text{O}^+} C_{\text{Hg}} \exp \left[-(1-\beta) \psi_1 F/RT \right] \times$$

$$\times \frac{3^6 \prod (2 \text{sen } hu_{\text{H}_3\text{O}^+})^{1/3} \quad 3 \quad (2 \text{sen } hu^{\#})^{-1} v}{(q_{\text{trans}} q_{\text{rot}})_{\text{H}_3\text{O}^+} v_f} \quad (236)$$

$$\times \exp(-E_c/RT) \times \exp(-\beta \phi_r F/RT)$$

donde $u = hc \nu / 2kT$, donde ν se expresa en cm^{-1} y τ se supone igual a la unidad. Para calcular la función de partición traslacional se consideró el volumen libre igual a $4,4 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ a partir de los datos de Nemethy y Scheraga (144). Además, debe considerarse que el ion hidronio en solución acuosa no puede rotar libremente sino que, más bien, efectúa un movimiento de libración con una frecuencia de 643 cm^{-1} según las determinaciones de Swain y Bader (145), de modo que la función de partición rotacional resulta:

$$q_{\text{rot}, \text{H}_3\text{O}} = \prod (2 \text{sen } hu_{\text{lib}})^{-1} \quad (237)$$

Las frecuencias vibracionales para el hidronio utilizadas en el cálculo son las obtenidas, por Walrafen⁽¹⁴⁶⁾. El potencial de doble capa se calculó a partir de los datos de Grahame^(147,148) por el método de Parsons⁽¹⁴⁹⁾ y los valores experimentales de la corriente de intercambio utilizados en el cálculo son los obtenidos por Post y Hiskey^(48,49). La concentración de átomos de Hg en la superficie se tomó como 1×10^{15} átomos $\times \text{cm}^{-2}$ ⁽⁴⁶⁾. Reemplazando todos estos datos en la ecuación (236) Salomon et al.⁽⁷⁶⁾ obtuvieron los siguientes resultados a 25°C y 85°C:

$$\exp(\beta \phi_r F/RT) = 1,31 \times 10^{22} \frac{3}{\pi} (2 \operatorname{sen} hu^\#)^{-1} \exp(-E_c/RT) \quad (238)$$

$$\exp(\beta \phi_r F/RT) = 4,45 \cdot 10^{19} \frac{3}{\pi} (2 \operatorname{sen} hu^\#)^{-1} \exp(-E_c/RT) \quad (239)$$

Escribiendo la expresión para la constante de velocidad como:

$$= F(kT/h) \exp(\Delta S^\# / R) \exp(-\beta \Delta S / R) \exp(-E_c / RT) \exp(\beta \Delta H / RT) \quad (240)$$

donde ΔS y ΔH son, respectivamente, la entropía y la entalpía de la hemipila y recordando que en el caso electroquímico la energía de activación experimental está vinculada con la energía cuántica E_0 por la ecuación⁽⁶⁾:

$$E_{\text{exptl}} = E_0 + RT - \beta \Delta H \quad (241)$$

es posible utilizar los resultados experimentales y el método BEBO para obtener el valor de E_c y, a partir de éste,

el valor del potencial absoluto del electrodo.

El razonamiento en el que se basa esta correlación es el siguiente: dado que se pueden conocer con precisión las energías de unión H - OH₂ (D_{1s}) y Hg-O (D_{3s}) es posible calcular valores de E_c para distintos valores de la energía de unión protón-metal, inaccesible experimentalmente. Utilizando estos valores es posible determinar E₀ (Ec.(231)) Además, reemplazando E_c en las ecs.(238) y (239) se obtienen los valores de φ_r correspondientes a las dos temperaturas. Estimando a partir de allí la derivada del potencial con la temperatura se puede calcular la variación de entropía y la variación de entalpía de la hemirreacción a partir de la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \Delta T} \right)_{Vn} \quad (242)$$

Reemplazando ΔH y E₀ en (241) se obtiene un valor de E_{exp} correspondiente al valor de D_{2s} que se ha supuesto. De este modo, según la proposición de Salomon et al.⁽⁷⁶⁾ se puede ajustar el valor de D_{2s} de modo de obtener la energía experimental observada y, por lo tanto, determinar la energía de activación E_c, E₀ y el potencial de electrodo.

Para realizar los cálculos, Salomon et al.⁽⁷⁶⁾ consideraron los siguientes valores: R_{1s} = 1,05 Å⁰⁽¹⁴²⁾; D_{1s} = 180 kcal/mol⁽¹⁴²⁾; F_{1s} = 5,0 x 10⁵ dyn.cm⁻¹⁽¹⁴²⁾; R_{2s} = 1,6 Å⁰ (no hay referencias ni se indica cómo se calculó este valor); F_{2s} = 5,5 x 10⁵ dyn.cm⁻¹ (valor tomado por analogía ya que las constantes de fuerza de las uniones que contienen hidrógeno están alrededor de 5 x 10⁵ dyn.cm⁻¹) R_{3s} se estimó por comparación con los radios PbH, PbO y HgH;

dándosele el valor $1,82 \text{ \AA}^0$; F_{3s} se obtuvo por la regla de Badger⁽¹³⁹⁾ como igual a $5,5 \times 10^5 \text{ dyn.cm}^{-1}$; a , la constante de Morse se calculó entonces a partir de la ecuación (218), resultando igual a $2,22 \text{ \AA}^{-1}$.

Con estos datos y empleando el procedimiento señalado arriba Salomon, y col. encontraron que para un valor de D_{2s} de 155 kcal/mol se obtiene el valor de energía experimental - concordante con el real: 21 kcal/mol⁽¹⁵⁰⁾. De acuerdo con estos autores, el resultado se ve confirmado por el hecho que al variar D_{2s} hacia valores mayores o menores que 155 kcal/mol se obtiene invariablemente resultados menores para E_{exp} . En la Tabla I se presenta un resumen de los valores obtenidos por Salomon, Enke y Conway como resultado de este cálculo.

2.3.- Algunas observaciones sobre el trabajo de Salomon y col.

A pesar de que la idea de utilizar el método BEBO, o al menos los lineamientos básicos y fundamentos del mismo, como herramienta empírica en la determinación de parámetros de la r.d.h. es indudablemente un aporte positivo al estudio de los aspectos teóricos de las reacciones de electrodo, - debe señalarse que su aplicación, en el trabajo al que nos referimos, adolece de algunos errores que aparecen en los cálculos y también en la elección de valores de parámetros y de magnitudes experimentales. En el análisis crítico que realizaremos a la aplicación del método BEBO al caso de la r.d.h. sobre el electrodo de Hg consideraremos, en primer-

T A B L A I

P	D_{2s} $\frac{\text{kcal}}{\text{MOL}}$	$F_p \cdot 10^{-5}$ $\frac{\text{dynes}}{\text{cm}}$	$F_G \cdot 10^{-5}$ $\frac{\text{dynes}}{\text{cm}}$	ν_{str} cm^{-1}	ν_{ϕ} cm^{-1}	$\nu_{\#}$ cm^{-1}	ϕ_{25} volt	ϕ_{85} volt	E_G $\frac{\text{kcal}}{\text{MOL}}$	E_0 $\frac{\text{kcal}}{\text{MOL}}$	ΔH $\frac{\text{kcal}}{\text{MOL}}$	ΔS $\frac{\text{u.e.}}{\text{MOL}}$
1,2	155	-0,624	4,23	1503	1000	371	-0,225	-0,185	29,1	25,5	10,9	15,4

TABLA I: Valores obtenidos para la reacción de descarga de hidrógeno por Salomon, Enke y Conway (Ref. 76) empleando una adaptación del método BEBO

término, los errores realizados en el cálculo propiamente dicho y sus consecuencias sobre parámetros y magnitudes experimentales y, finalmente, nos referiremos a la utilización de aproximaciones demasiado drásticas en la formulación del método y, en consecuencia, en la elección de datos experimentales para el mismo.

a) Observaciones al cálculo desarrollado: Con respecto a los errores cometidos en el cálculo debe señalarse que la expresión correspondiente a la energía debida a la repulsión por efecto triplete, que en la referencia 76 se consideró como:

$$V_{tr} = D_{3s} B \left\{ n(1-n)^{\delta} \left[1 + Bn(1-n)^{\delta} \right] \right\} \quad (243)$$

donde $\delta = 0,26$ a difiere del término correcto dado por la ecuación (221):

$$V_{tr} = D_{3s} B \left\{ n(1-n)^{\delta} \left[1 + B \left[n(1-n)^{\delta} \right] \right] \right\} \quad (221)$$

Como se ve la diferencia radica en los términos afectados por el exponente δ . Este error se produce porque la ecuación (243), empleada por Salomon, Enke y Conway, fue tomada directamente del trabajo original de Johnston y Parr⁽¹³⁴⁾ donde, por un error de imprenta se omitieron los corchetes. Esta equivocación tiene consecuencias bastante serias, no porque afecte el valor calculado de la energía de activación para un orden de unión dado (la poca influencia de V_{tr} sobre el valor de la energía se puede ver a partir de los resultados de la Tabla II) sino porque el orden de unión correspondiente al complejo activado se calculó igualando a cero la derivada de la energía total con respecto al orden de reacción (Ver sección 2.1.) Como la energía -

T A B L A II

D_{2s}	n	E_c	E_c^*	E_{exp}	E_{exp}^*
$\frac{kcal}{mol}$	---	$\frac{kcal}{mol}$	$\frac{kcal}{mol}$	$\frac{kcal}{mol}$	$\frac{kcal}{mol}$
105	0,034	76,00	75,32	34,59	34,59
115	0,047	66,36	65,58	34,59	34,59
125	0,063	56,85	55,98	34,59	34,59
135	0,085	47,52	46,55	34,59	34,59
145	0,114	38,41	37,36	34,59	34,59
155	0,153	29,61	28,49	34,59	34,59
165	0,203	21,21	20,07	34,59	34,59
175	0,269	13,34	12,22	34,59	34,59
185	0,361	6,20	5,19	34,59	34,59

TABLA II: Cálculo de la energía de activación clásica según el método planteado por Salomon, Enke y Conway (Ref.76) utilizando la expresión incorrecta, empleada por estos autores para el estado triplete y la expresión correcta (valores con asterisco) El cálculo se realizó a frecuencias constantes.

triplete entra en la expresión global de la energía del sistema, el uso de la ecuación(243) en lugar de la expresión correcta afectará sensiblemente el valor del orden de unión (n) que anula la expresión de la derivada. Así, en el trabajo que nos ocupa se obtiene el valor

$$n = 0,2$$

para el complejo activado, utilizando la expresión errónea de la energía triplete en tanto que, empleando los mismos valores de energías de unión, constantes de fuerza, frecuencias de vibración, etc., pero utilizando la expresión (221) para expresar la energía de repulsión debida al efecto triplete se obtiene, para el complejo activado el valor:

$$n = 0,15$$

Esta diferencia de órdenes de unión para el complejo activado es suficientemente grande como para que los valores de energía de activación varíen sensiblemente, sobre todo, como se muestra en la Tabla III, el valor de E_{exp} a través del valor de ΔH , que también se obtiene a partir de una derivada (Cf. ecuación 242).

A esta expresión equivocada del valor de la energía triplete debe añadirse el hecho de que los índices p y q , correspondientes a la unión $H-OH_2$ y $Hg-H^+$, respectivamente han sido mal calculados. En efecto, la expresión para el cálculo del índice de una unión en el método BEBO es:

$$p = \frac{0,26 \ln(D_s / \mathcal{E}_{xy})}{R_{xy} - R_s} \quad (215)$$

donde \mathcal{E}_{xy} y R_{xy} representan, respectivamente, la energía-

T A B L A III

n	E_c	E_o	ϕ_{25}	ϕ_{85}	ΔH	E_{exp}
-----	<u>kcal</u>	<u>kcal</u>	volt	volt	<u>kcal</u>	<u>kcal</u>
	mol	mol			mol	mol
0,2	29,1	25,5	-0,225	-0,185	10,9	20,1
0,15	29,6	28,3	-0,386	-0,208	-11,4	34,6

TABLA III: Valores obtenidos para $D_{2s} = 155$ kcal/mol utilizando el método desarrollado por Salomon, Enke y Conway(Ref. 76) y los que resultan si se emplea la forma correcta de la energía triplete ($n = 0,15$)

de unión y la distancia de equilibrio para el "Cluster" de gases nobles homólogo. En el trabajo de Salomon y col.⁽⁷⁶⁾, se utiliza para el índice p correspondiente a la unión entre el protón que se transfiere y el átomo de oxígeno, el valor 1,2. Este resultado es, también, erróneo, ya que la "molécula" de gas noble elegida como análoga fue el par He - Ne de acuerdo con el número de electrones en el grupo OH_2 . Reemplazando los valores correspondientes⁽¹³⁵⁾ se obtiene:

$$p = \frac{0,26 \ln (180000/38)}{2,99 - 1,05} = 1,134 \quad (244)$$

que, si se redondeara a dos cifras significativas debería ser para dar $p = 1,1$ y no 1,2.

Análogamente, el valor reportado para el índice de la unión $\text{H}^+ - \text{Hg}$ es 0,9⁽⁶⁵⁾ en tanto que el valor calculado usando los datos extrapolados en la misma referencia es:

$$\frac{0,26 \ln (80600/105)}{3,88 - 1,6} = 0,831 \quad (245)$$

que es, nuevamente, una diferencia sensible, sobre todo si se tiene en cuenta que estos índices aparecen como exponentes de los órdenes de unión.

Por último, en lo que respecta a errores en el cálculo propiamente dicho debe señalarse que las frecuencias vibracionales reportadas por Salomon y col.⁽⁶⁵⁾ no concuerdan con las que se obtienen si se usan los valores de F_p y F_G dados en la misma referencia a través de las reglas del método BELBO⁽¹³⁴⁾ y aplicando las fórmulas de Wilson⁽¹⁴¹⁾ para el cálculo de vibraciones moleculares. Además, el valor empleado para la frecuencia vibracional correspondiente al movimiento de "bending" en el complejo activa-

do, es un valor estimado a partir de resultados obtenidos para factores de separación^(29,31) y el cual, aparentemente se consideró como valor fijo, independiente de la energía adjudicada a la unión protón - metal.

Considerando los errores señalados hemos repetido el cálculo según el esquema propuesto por Salomon, Enke y Conway en distintas condiciones:

i) Empleando $p = 1,13$; $q = 0,9$ y los valores de las frecuencias del complejo activado calculados por Salomon y col., - es decir, 1503 cm^{-1} para el estiramiento y 1000 cm^{-1} para el modo de bending (Tabla IV).

ii) Usando $p = 1,2$; $q = 0,9$ Calculando la frecuencia de estiramiento del complejo activado para cada valor de D_{2s} y fijando la frecuencia de bending en el valor dado⁽⁶⁵⁾ de 1000 cm^{-1} (Tabla V).

iii) Empleando $p = 1,2$; calculando q para cada valor de D_{2s} y variando también las frecuencias de estiramiento y de bending del complejo activado para cada valor de la energía de unión supuesta para el enlace protón-metal. (Tabla VI).

iv) Con el valor 1,2 para el índice p y tomando la frecuencia de bending con el valor constante de 1000 cm^{-1} . Considerando dependientes de D_{2s} al índice q y a la frecuencia de estiramiento (Tabla VII)

v) Con el índice $p = 1,13$ y variando de acuerdo con el valor de D_{2s} al índice q y a las frecuencias de bending y de estiramiento (Tabla VIII)

vi) Fijando $p=1,13$; $\nu_{\phi} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ y variando q y la frecuencia de estiramiento del complejo activado de acuerdo con el valor supuesto para D_{2s} (Tabla IX)

En todos los casos se usó la expresión correcta para la-

T A B L A IV

D_{2s}	n	E_c	E_o	ΔH	E_{exp}
<u>kcal</u> mol	-----	<u>kcal</u> mol	<u>kcal</u> mol	<u>kcal</u> mol	<u>kcal</u> mol
105	0,015	75,4	74,1	80,2	34,59
115	0,021	65,6	64,3	60,5	34,59
125	0,030	55,8	54,5	41,0	34,59
135	0,044	46,1	44,8	21,6	34,59
145	0,064	36,6	35,3	2,6	34,59
155	0,095	27,3	26,0	-16,0	34,59
165	0,141	18,4	17,0	-33,9	34,59
175	0,211	9,9	8,6	-50,8	34,59
185	0,326	2,3	1,0	-66,0	34,59

TABLA IV: Cálculo realizado en las mismas condiciones que en la referencia (76) con la excepción de que el valor del índice p se tomó como 1,13 y que se empleó la forma correcta para la energía triplete

T A B L A V

D_{2s}	n	$F_p \cdot 10^{-5}$	$F_G \cdot 10^{-5}$	ν #	ν_{str}	E_c	E_o	ϕ_{25}	ϕ_{85}	ΔH	E_{exp}
$\frac{kcal}{mol}$		$\frac{dinas}{cm}$	$\frac{dinas}{cm}$	cm^{-1}	cm^{-1}	$\frac{kcal}{mol}$	$\frac{kcal}{mol}$	volt	volt	$\frac{kcal}{mol}$	$\frac{kcal}{mol}$
105	0,034	-0,099	5,34	1071	2948	76,0	76,6	-4,59	-4,41	85,5	34,58
115	0,047	-0,140	5,27	1291	2873	66,4	67,0	-3,74	-3,57	66,0	34,58
125	0,063	-0,191	5,18	1551	2774	56,8	57,4	-2,91	-2,73	46,7	34,58
135	0,085	-0,263	5,05	1891	2631	47,5	47,8	-2,08	-1,90	27,6	34,58
145	0,114	-0,358	4,88	2361	2425	38,4	38,4	-1,26	-1,09	8,8	34,58
155	0,153	-0,483	4,63	3051	2116	29,6	29,2	-0,46	-0,28	-9,7	34,58
165	0,203	-0,628	4,29	4271	1661	21,2	20,1	+0,32	+0,50	-27,8	34,59
175	0,269	-0,777	3,84	7511	995	13,3	11,3	+1,09	+1,27	-45,5	34,63
185	0,361	-0,858	3,27	13951	519	6,2	3,5	+1,77	+1,95	-61,6	34,85

TABLE V: Cálculo realizado en las mismas condiciones que en la referencia (76), calculando las frecuencias correspondientes a cada valor de D_{2s} , fijando la frecuencia de bending en 1000 cm^{-1} y utilizando la forma correcta del triplete.

T A B L A VI

D_{2s}	n	q	$F_p \cdot 10^{-5}$ dinas/cm	$F_D \cdot 10^{-5}$ dinas/cm	$\nu^{\#}$ cm ⁻¹	ν^{ϕ} cm ⁻¹	ν^{str} cm ⁻¹	E_c kcal/mol	E_o kcal/mol	ϕ_{25} volt	ϕ_{85} volt	ΔH kcal/mol	E_{exp} kcal/mol
105	0,023	0,788	-0,066	5,40	86i	155	3010	75,7	74,1	-4,29	-4,09	75,56	36,91
115	0,032	0,798	-0,092	5,35	102i	171	2960	65,9	64,3	-3,45	-3,25	56,34	36,73
125	0,043	0,808	-0,125	5,29	122i	185	2897	56,3	54,6	-2,61	-2,41	37,23	36,58
135	0,060	0,816	-0,178	5,20	149i	203	2794	46,7	45,0	-1,78	-1,59	18,31	36,41
145	0,082	0,825	-0,246	5,07	182i	220	2653	37,4	35,5	-0,97	-0,77	-0,38	36,26
155	0,113	0,832	-0,342	4,88	229i	239	2437	28,3	26,1	-0,16	+0,03	-18,78	36,12
165	0,155	0,839	-0,465	4,61	300i	258	2111	19,5	17,0	+0,63	+0,82	-36,83	35,99
175	0,212	0,846	-0,607	4,23	432i	277	1601	11,3	8,1	+1,40	+1,59	-54,47	35,88
185	0,295	0,852	-0,732	3,67	856i	295	827	3,7	-0,6	+2,15	+2,34	-71,68	35,86

TABLE VI: Cálculo realizado de acuerdo con la referencia (76), calculando el índice g y todas las frecuencias para cada valor de D_{2s} . Se utilizó la expresión correcta para la energía triplete.

T A B L A VII

D_{2s}	E_0	ϕ_{25}	ϕ_{85}	ΔH	E_{exp}
$\frac{kcal}{mol}$	$\frac{kcal}{mol}$	volt	volt	$\frac{kcal}{mol}$	$\frac{kcal}{mol}$
105	76,5	-4,57	-4,39	85,0	34,58
115	66,7	-3,72	-3,54	65,4	34,58
125	56,9	-2,87	-2,69	45,9	34,58
135	47,3	-2,03	-1,85	26,5	34,58
145	37,7	-1,21	-1,03	7,4	34,58
155	28,3	-0,39	-0,21	-11,4	34,58
165	19,1	+0,41	+0,59	-29,8	34,58
175	10,1	+1,19	+1,37	-47,8	34,59
185	1,4	+1,94	+2,12	-65,3	34,67

TABLA VII: Cálculo realizado en las condiciones de la referencia (76) pero calculando para cada valor de la energía D_{2s} , el índice q . La frecuencia de bending se considera igual a 1000 cm^{-1} para todo valor de D_{2s} . Los valores de n , q , las frecuencias restantes del complejo activado, las constantes de fuerza y E_c coinciden con los de la Tabla VI.

T A B L A VIII.

D _{2s}	n	q	F _p .10 ⁻⁵ dinas cm	F _c .10 ⁻⁵ dinas cm	#	ϕ	ϕ _{str}	E _c kcal mol	E _o kcal mol	ϕ ₂₅ volt	ϕ ₈₅ volt	ΔH kcal mol	E _{exp} kcal mol
105	0,009	0,788	-0,024	5,46	501	119	3084	75,3	73,7	-4,24	-4,03	73,7	37,44
115	0,013	0,798	-0,033	5,45	601	132	3064	65,4	63,8	-3,39	-3,18	54,4	37,23
125	0,019	0,808	-0,047	5,42	721	147	3033	55,5	54,0	-2,54	-2,34	35,0	37,01
135	0,028	0,816	-0,067	5,37	871	164	2986	45,7	44,1	-1,70	-1,50	15,9	36,80
145	0,041	0,825	-0,097	5,30	1061	183	2915	36,1	34,4	-0,86	-0,66	-3,2	36,60
155	0,062	0,832	-0,143	5,19	1331	204	2795	26,5	24,8	-0,03	+0,17	-22,1	36,40
165	0,094	0,839	-0,212	5,00	1711	228	2598	17,3	15,3	+0,78	+0,98	-40,6	36,20
175	0,146	0,846	-0,310	4,67	2321	255	2244	8,4	6,0	+1,58	+1,78	-58,9	36,01
185	0,233	0,852	-0,420	4,09	3631	283	1560	0,1	-3,1	+2,37	+2,56	-76,8	35,85

1 291 1

TABLA VIII: Cálculo realizado en las condiciones de la referencia (76) pero utilizando el valor 1,13 para \bar{p} y calculando todas las frecuencias para cada valor de D_{2s}. La energía de repulsión triplete se ha calculado por la expresión correcta.

T A B L A IX

D_{2s}	E_0	ϕ_{25}	ϕ_{85}	ΔH	E_{exp}
<u>kcal</u> mol	<u>kcal</u> mol	volt	volt	<u>kcal</u> mol	<u>kcal</u> mol
105	76,2	-4,54	-4,37	84,5	34,58
115	66,3	-3,68	-3,51	64,6	34,58
125	56,4	-2,82	-2,65	44,8	34,58
135	46,5	-1,97	-1,79	25,1	34,58
145	35,7	-1,12	-0,94	5,5	34,58
155	27,0	-0,28	-0,10	-13,9	34,58
165	17,5	+0,55	+0,73	-33,0	34,58
175	8,1	+1,36	+1,41	-51,8	34,58
185	-1,1	+2,16	+2,34	-70,2	34,59

TABLA IX: El mismo cálculo que en la Tabla VIII, pero manteniendo fija la frecuencia de bending en 1000cm^{-1} . Los valores de las restantes frecuencias, constantes de fuerza, etc. son los mismos de la Tabla VIII.

energía triplete. Analizando los resultados las Tablas IV IX se pueden señalar los siguientes hechos:

1. Los valores obtenidos para la energía de activación experimental son muy poco sensibles a las variaciones en la energía de unión estimada para el enlace protón - metal.- Esta insensibilidad al valor de D_{2s} es un problema bastante serio para el método pues no permite determinar, a partir de resultados experimentales, cuál de los valores supuestos para la energía de unión es el correcto y en consecuencia, será muy poco útil para determinar parámetros correspondientes a la hemirreacción en estudio. Esta insensibilidad encontrada para el valor de E_{exp} respecto de D_{2s} no concuerda con lo señalado por Salomon y col. (Ref. (76), p.3996) y se manifiesta en todas las condiciones de cálculo empleadas. Su aparición se debe a la compensación que surge entre la variación de entalpía y la energía cuántica de activación. Esta compensación debe aparecer, como resulta claro a poco que se analicen las ecuaciones que relacionan el potencial absoluto del electrodo con la energía clásica de activación.

En efecto, de acuerdo con las ecuaciones empleadas en la adaptación del método BEBC al caso de la reacción de electrodo⁽⁷⁶⁾, es claro que la expresión (238) se puede escribir en la forma:

$$\phi_r = b(T) + k E_c \quad (246)$$

donde k puede considerarse, en primera aproximación, independiente de la temperatura, y $b(T)$ y k son independientes del valor de D_{2s} . De acuerdo con esto y empleando la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$-nF\phi = \Delta H - TnF(\partial\phi/\partial T)_{P,n} \quad (242)$$

tenemos, de acuerdo con (246):

$$-(\partial E_c / \partial D_{2s}) = b'(T) (\partial \Delta H / \partial D_{2s}) \quad (247)$$

donde:

$$b' = (knF)^{-1} = -\beta \quad (248)$$

En consecuencia:

$$E_c|_{D_{2s}'} - E_c|_{D_{2s}''} = \Delta H|_{D_{2s}'} - \Delta H|_{D_{2s}''} \quad (249)$$

y, por lo tanto, a temperatura constante será:

$$\partial E_{exp} / \partial D_{2s} = 0 \quad (250)$$

Si se toma en cuenta la dependencia de la frecuencia del complejo activado con el valor de D_{2s} elegido, aparecerá una pequeña variación de la energía de activación experimental con D_{2s} .

2. Si se considera la variación de la energía de activación experimental calculada con respecto a D_{2s} se encuentra que considerando fijo el valor correspondiente a la frecuencia de bending (como aparentemente fue hecho en el trabajo de Salomon y col.) E_{exp} resulta ser una función monótona creciente de D_{2s} , es decir, no aparece el máximo reportado por estos autores. Si se estudia la variación de E_{exp} con D_{2s} considerando que ambas frecuencias varían al variar el valor de la energía de unión protón-metal, se encuentra que aparece un mínimo poco definido cuya posición depende sensiblemente del valor del índice p , y aparece en zonas donde E_c y $E_o < 0$.

Respecto de estas observaciones conviene señalar que las incongruencias apuntadas son consecuencia directa de la sobresimplificación en las ecuaciones del método sugerido

por Salomon, Enke y Conway. En efecto, el hecho de considerar válida la aproximación lineal a la derivada de la entalpía con la temperatura y suponer que el coeficiente de transferencia no depende de la temperatura dan como consecuencia directa la relativa independencia de E_{exp} con D_{2s} . En cuanto a la aparición del máximo en la curva E_{exp} vs D_{2s} creemos que se debe, sencillamente a un error de procedimiento matemático, ya que ni usando los valores dados de las frecuencias, ni calculándolas para cada valor de D_{2s} por el método BEBO aparece dicha característica de la función.

Se podría sugerir, de modo análogo al del trabajo que comentamos, que la existencia de un mínimo en la curva E_{exp} vs D_{2s} se considere como criterio para determinar el valor correcto de la energía del enlace protón-metal. Sin embargo, debe señalarse que el uso del método BEBO para calcular las frecuencias en el complejo activado lleva a resultados no muy precisos. Esta incerteza, resultante del empiricismo en la determinación de las constantes de fuerza para el método de Wilson, unida a la poca definición en la posición del mínimo y su dependencia con otros parámetros (caso del índice de unión) hace que el uso de esta característica de la función sea poco confiable en cuanto a la determinación de valores característicos para el complejo activado. Como punto adicional puede señalarse que los valores encontrados para la energía de activación experimental siguiendo el método de Salomon y Col. difieren muy notablemente del valor experimental como se ve de un examen de las Tablas IV a IX.

b) Observaciones al modelo

Si estudiamos el modelo descrito en la sección 2.2. encontramos, inmediatamente, que adolece de la misma falla fun

damental señalada en los casos de los demás modelos y teorías que se discutieron en la primera parte: no se considera adecuadamente la interacción de tipo eléctrico que existe entre iones y superficies conductoras semiinfinitas. Esta omisión está implícita en la utilización del método BEBO tal como fuera desarrollado por Johnston para el caso de reacciones gaseosas, adaptando simplemente las magnitudes típicas de una reacción de electrodo al formalismo habitual. Debe reconocerse que si se tiene una reacción que se produce entre partículas cargadas y superficies conductoras, varias de las consideraciones normales del método BEBO no serán aplicables directamente. Por ejemplo, es indudable que la relación Pauling entre orden de enlace y longitud de enlace no podrá, ahora, mantener la misma forma que en el caso de una reacción en fase gaseosa. Además, no podrán emplearse los valores de constantes de fuerza normales, ya que la presencia de la superficie variará las características de las uniones que estén cerca de ella y, por supuesto, habrá una enorme diferencia entre una unión hidrógeno-metal en una molécula diatómica y la unión de un protón con una superficie metálica. Si, por ejemplo consideramos el caso de la unión H^+-OH_2 , es claro que la constante de fuerza de la misma cuando se encuentra a pocos diámetros atómicos de la superficie de un metal debe ser menor que la constante de fuerza de la especie aislada, ya que la atracción que ejerce el metal sobre el protón hará que la unión de éste con el oxígeno se debilite necesitándose menor energía para excitar vibracionalmente a la unión.

c) Conclusión

Resumamos brevemente el modo según el cual se determinan las características del complejo activado de acuerdo con la pro-

posición de Salomon y col. (76):

i) Se calcula, para cada valor asumido de la energía de unión protón-metal, el orden de unión correspondiente al máximo de la curva de energía. A partir de allí se obtiene E_0 la energía clásica de activación;

ii) Se calcula la frecuencia de estiramiento y se estima la frecuencia de bending para el complejo activado. A partir de estos datos se calcula E_0 , la energía cuántica de activación, y el potencial absoluto del electrodo a dos temperaturas. Este último cálculo contiene las siguientes aproximaciones:

- . Estimación del cociente de coeficientes de actividades
- . Cálculo del potencial en el plano externo de Helmholtz a partir de las curvas de Grahame
- . Estimación de la función de partición del hidronio en la doble capa.
- . Estimación de la concentración superficial de átomos de Hg
- . Estimación de las constantes de fuerza
- . Suponer que el coeficiente de transferencia no depende de la temperatura.

iii) Con los valores obtenidos para el potencial reversible y suponiendo que su derivada con la temperatura es una constante, se calcula la variación de entalpía para la hemirreacción.

iv) Cálculo de E_{exp} para cada valor de D_{2s} a través de la ecuación de Temkin:

$$E_{exp} = E_0 + RT \cdot \beta \Delta H \quad (241)$$

v) Se estudia la variación de E_{exp} con D_{2s} . Se elige como valor correcto de D_{2s} el que hace máximo E_{exp} , quedando automa

ticamente caracterizado el proceso.

De lo señalado arriba queda claro que debe modificarse el método propuesto. Esta necesidad de modificación no implica que deba rechazarse la idea básica de emplear el método BEBO para obtener en forma empírica datos fundamentales sobre la r.d.h. Por el contrario, creemos que el mismo debe modificarse a fin de adaptarlo a la situación especial de una reacción de electrodo y, en base a esta modificación buscar un nuevo criterio para fijar la posición y características del complejo activado.

2.4. El criterio del mínimo en R_c

Más allá de los errores de cálculo e incluso de modelo, señalados, es bastante claro que a través de un procedimiento tan tortuoso como el descrito sería sorprendente llegar a resultados consistentemente correctos. Por lo tanto, es necesario, si se quiere persistir en el uso del método BEBO - buscar un criterio de selección para las características del complejo activado que sea lo más simple posible y cuyo establecimiento se base en consideraciones de tipo físico - antes que en características puramente matemáticas.

Teniendo como base esta idea será necesario considerar cuáles son las características de las magnitudes que describen propiedades del complejo activado. Entre ellas seleccionamos las constantes de fuerza F_p y F_c . Como ya dijimos, F_p es la constante de fuerza a lo largo de la coordenada de reacción y su expresión, dentro del formalismo del método, es una ecuación bastante compleja que, además, tiene validez sólo para la zona muy próxima al complejo activado. R_c , en cambio, tiene un significado físico, intuitivo, mucho -

más claro: su valor mide, de alguna manera, la resistencia a un desplazamiento en sentido perpendicular a la coordenada de reacción. Es también intuitivo suponer que la resistencia a ese tipo de desplazamientos será mínima en el complejo activado, debido a que en esa situación tanto la unión que se rompe como la unión que se forma están en condición inestable y, por lo tanto, la nube electrónica correspondiente a esas uniones estará más "flojas" haciendo en tonces que el valor de F_{ζ} en esa situación sea menor que en cualquier otro estado intermedio entre el estado inicial y el final.

Efectivamente, si se considera la expresión de F_{ζ} :

$$\left\{ F_{1s}n^3 + F_{2s}(1-n)^3 + F_{3s}B[n(1-n)]^{0,26a} \right\} / (n^2 + m^2)$$

es fácil ver que la misma posee un mínimo (ver Tabla X). En consecuencia, la aplicación de nuestro criterio de minimizar F_{ζ} para determinar la posición del complejo activado requerirá sólo dos suposiciones.

- a) La expresión de F_{ζ} dada por el método BEBO es correcta - si se conocen las constantes de fuerza adecuadamente.
- b) Deben determinarse de alguna manera las constantes de fuerza teniendo en cuenta la existencia de la superficie metalica.

Si se suponen conocidos los valores de las constantes de fuerza se obtendrá un valor de orden de unión n , que minimiza la expresión de F_{ζ} y que, de acuerdo con nuestra hipótesis, caracterizará al complejo activado. El conocimiento de los órdenes de unión en el complejo activado permite, a partir de las ecuaciones del método BEBO, eventualmente modificadas para dar cuenta de la presencia de la superficie metalica.

T A B L A X

n	$F_{\sigma} \cdot 10^{-5}$
-----	dyn/cm
0,10	3,63
0,20	3,23
0,28	2,99
0,29	2,98
0,30	2,96
0,31	2,95
0,32	2,942
0,33	2,939
0,34	2,940
0,35	2,95
0,36	2,96
0,40	3,05
0,50	3,66
0,60	4,80
0,70	6,23

TABLA X: Valores de F_{σ} calculados para $F_{1s} = 10^4$ dyn/cm; $F_{2s} = 4 \cdot 10^5$ dyn/cm; $F_{3s} = 5 \cdot 10^5$ dyn/cm y $\delta = 0,52$.

lica, encontrar los valores de E_c y E_o y, dentro de una aproximación más baja, la energía experimental.

2.5.- Consideración de los efectos de tipo electrostático

El análisis de la utilización directa del método BEBO en problemas de electrodo, ya sea en la forma directa de aplicación debida a Salomon y col.⁽⁷⁶⁾, ya sea utilizando el criterio de constante de fuerza "transversal" mínima, muestra la inevitabilidad de realizar consideraciones específicas acerca de la presencia de la superficie metálica con todas las complicaciones que ello supone.

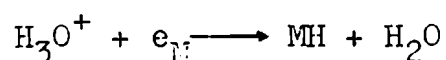
Dado el estado actual del conocimiento científico respecto del problema de sistemas de varias partículas, un estudio riguroso y estricto de la descarga de un ion sobre un electrodo no podría ir más allá de un planteo meramente formal, imposible de resolver en forma exacta. Por lo tanto, la introducción de los efectos de superficie requerirá el uso de aproximaciones en el planteo y resolución del problema de varias partículas. La introducción de aproximaciones para la resolución de ecuaciones exactas muy complicadas se puede realizar a dos niveles: o se plantea el problema en forma precisa y, una vez determinada la forma de las ecuaciones finales se introducen aproximaciones que permitan su reducción a expresiones que sí poseen solución exacta, o, en casos más complejos, se eligen, a priori, modelos y/o simplificaciones del sistema el cual se resuelve luego a partir de la ecuación simplificada.

Si bien, en tren de elegir métodos aproximados, la prime

ra opción es la más aceptable desde un punto de vista conceptual, la complejidad del sistema que se presenta en los procesos de electrodo ha hecho que incluso esta forma de aproximación deba ser descartada por su imposibilidad de solución y se deba recurrir, como lo han hecho invariablemente todas las teorías y modelos que han intentado explicar el proceso electródico, a la segunda opción: eliminación a priori de algunas interacciones (todas las teorías y modelos que hemos analizado hasta aquí han omitido, sin siquiera estimar su importancia respecto de otras interacciones, considerar explícitamente los efectos creados por la presencia de un metal cuando hay cargas muy próximas a él) elección de aproximaciones y modelos para las interacciones que ocurren fuera del electrodo (p.ej. el uso del modelo del continuo dieléctrico en las teorías de Marcus y de Levich), etc.

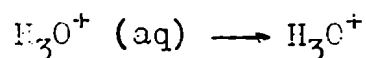
En este trabajo se presentan algunas soluciones para considerar la acción de tipo electrostático que ejerce el electrodo de modo de desarrollar un método de cálculo de energías de activación para reacciones de descarga que permita su uso como criterio para determinar si esa reacción puede o no ser considerada, a partir de resultados energéticos, como determinante de la velocidad del proceso. Para ello -debemos, manteniéndonos por supuesto dentro de los métodos construidos a partir de aproximaciones a priori, formular un modelo para la secuencia de movimientos que producen los átomos durante el proceso que queremos analizar, es decir, durante el proceso de descarga.

Considerando el paso de descarga:



se puede visualizar el proceso dividido en dos etapas:

a) La desolvatación del ion hidronio



seguida por:

b') La transferencia del electrón desde el metal hacia el ion con la posterior adsorción del átomo de hidrógeno resultante

o, alternativamente, por:

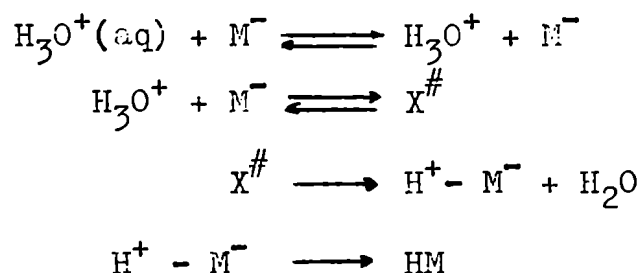
b'') La transferencia del protón del ion hidronio hacia el metal seguida por la neutralización del protón adsorbido por un electrón del metal.

La suposición de que la etapa a) es determinante en el caso de la r.d.h. se debe descartar a poco que se observen los valores de la energía total de hidratación del protón y la energía de la unión oxígeno-hidrógeno en el ion hidronio. En efecto, la energía de hidratación iónica del protón vale 235 kcal/mol⁽¹⁵¹⁾, en tanto que la energía de unión del hidrógeno con el oxígeno en el ion hidronio vale aproximadamente 180 kcal/mol⁽¹⁴²⁾; en consecuencia es lógico imaginar que si la etapa determinante se relaciona con la producción del protón, deberá tomarse en cuenta la ruptura de la unión en el hidronio, o sea una etapa de tipo b'')

Si se supone que la etapa determinante es de tipo b') el factor determinante de la energía de activación del proceso debería ser la función trabajo del metal y, en consecuencia, sería dable esperar que la energía de activación del proceso de descarga sobre un dado metal sea aproximadamente la misma aún cambiando de solvente. Esto, como es bien sabido, no sucede; así, la energía de activación para la r.d.h. sobre Hg en soluciones acuosas, vale aproximadamen-

te 20 kcal/mol, en tanto que si la reacción se produce en solución de dimetilsulfóxido el valor de la energía de activación es 16 kcal/mol⁽¹⁵²⁾.

Estas observaciones nos llevan a concluir que, al menos en el caso de la r.d.h. en solución acuosa, la etapa determinante en el paso de descarga debe ser la transferencia del protón desde el ion hidronio hasta el metal. Por lo tanto, y de acuerdo con lo propuesto por Salomon y col.⁽⁷⁶⁾ consideraremos el paso de descarga como la siguiente sucesión de hechos:



Las dos últimas reacciones son simbólicas, ya que la transferencia del electrón no tiene por qué ocurrir cuando el proceso de transferencia del protón ha concluido sino que, desde el punto de vista cinético, es suficiente que suceda después de haberse formado el complejo activado. La secuencia de reacciones se ha escrito así para enfatizar el hecho de que el complejo activado se debe considerar como correspondiente a la transferencia del protón desde el ion hidronio hasta el metal.

Esta representación del proceso de descarga implica que la deshidratación del ion hidronio se debe a la influencia del metal sobre las cargas muy próximas a él haciendo que las esferas de solvatación puedan eliminarse con más facilidad que en fase homogénea. Esta desolvatación se cumplirá con máxima efectividad en el plano de máximo acercamiento para

los cationes (el plano externo de Helmholtz en el modelo de Devanathan, Bockris y Muller⁽⁶⁶⁾). Una vez despojado de sus moléculas de agua de hidratación, el ion hidronio puede volver a solvatarse en el plano externo de Helmholtz, o puede migrar hacia el plano interno para descargarse. La formación del complejo activado en el paso de descarga se deberá considerar entonces teniendo el centro del ion hidronio, sobre el plano interno de Helmholtz, es decir, a una distancia de unos 2Å . Este valor parece lógico si se tiene en cuenta que la distancia de equilibrio entre el hidrógeno y el oxígeno en el hidronio es de $1,05 \text{Å}$ ⁽¹⁴²⁾ y que la distancia entre el metal y un protón adsorbido es del orden de $0,6 \text{Å}$.

Para poder calcular el valor de F_G como función del orden de unión es necesario estimar valores para las constantes de fuerza F_{1s} , F_{2s} y F_{3s} teniendo en cuenta la presencia de la superficie metálica. Dado que es imposible obtener un valor experimental de la constante de fuerza de la unión hidrógeno-oxígeno cuando el ion hidronio está muy próximo a la superficie del metal, se deberá obtener F_{1s} estimando la a partir de otros datos conocidos. Para ello, se puede comparar el valor de la constante de fuerza del estiramiento oxígeno-hidrógeno en una molécula de agua con el estiramiento de la misma unión cuando la molécula de agua forma parte de sistemas en los que el átomo de hidrógeno sufre una fuerte atracción por parte de otro átomo vecino. Un sistema de este tipo se encuentra en el hielo o en polímeros bien definidos de agua. En estos casos la constante de fuerza para el estiramiento O - H se ha medido encontrándose el valor $1,4 \times 10^5 \text{ dyn.cm}^{-1}$ ⁽¹⁵³⁾, en tanto que la constante de fuerza para el estiramiento O - H en una molécula de agua libre vale $7,9 \times 10^5 \text{ dyn.cm}^{-1}$ ⁽¹⁵⁴⁾. Teniendo en cuenta

que la constante de fuerza para el ion hidronio libre - vale $5,0 \times 10^5 \text{ dyn.cm}^{-1}$ (76,142) se puede asumir el valor aproximado de $1 \times 10^5 \text{ dyn.cm}^{-1}$ para F_{1s} en el caso que nos ocupa.

Para obtener un valor aproximado de F_{2s} , la constante de fuerza para la unión metal-protón, es necesario considerar que la energía de interacción protón metal es la suma de una contribución química más una contribución electrostática. Tomando los valores sugeridos por Salomon y col. (76) como correspondientes a la interacción química y utilizando los resultados de Smith, Ying y Kohn (155) (cuyo enfoque se discutirá condetalle en la parte 3) como representando la contribución electrostática se obtiene para F_{2s} el valor $7,5 \times 10^5 \text{ dyn.cm}^{-1}$. Este valor se obtiene considerando que la distancia de equilibrio para la curva química y para la curva electrostática son aproximadamente las mismas ($0,6 \text{ \AA}$ y $0,55 \text{ \AA}$ respectivamente).

La constante F_{3s} se considera como correspondiente a la molécula de HgO ya que representa el término de repulsión - por efecto triplete y para ella se considera el valor $5,5 \times 10^5 \text{ dyn.cm}^{-1}$ (76).

Usando estos valores para las constantes de fuerza se encuentra que el mínimo de F aparece para un orden de unión $n= 0,835$ (Ver Table XI).

De este modo se puede determinar el valor del orden de unión correspondiente al complejo activado. Nuestro problema ahora es encontrar el modo de calcular el valor de la energía del sistema completo para ese orden de unión. Para ello es necesario considerar el modo de dar cuenta de la interacción electrostática del metal con las cargas. Consideraremos este aspecto en la siguiente sección.

T A B L A XI

n	$F_{\sigma} \cdot 10^{-5}$
----	dyn/cm
0,10	6,743
0,20	5,776
0,30	4,635
0,40	3,421
0,50	2,327
0,60	1,520
0,70	1,098
0,80	0,952
0,81	0,949
0,82	0,947
0,83	0,946
0,84	0,946
0,85	0,947
0,85	0,949
0,90	0,964

TABLA XI: Valores de F_{σ} calculados en función del orden de la unión para la r.d.h. sobre Hg

2.6.- Cálculo de la energía para el complejo activado:

Para simplificar el tratamiento consideraremos el caso en que no hay sobrepotencial aplicado sobre el electrodo, es decir, la única acción electrostática se debe a la presencia del metal y aparece por causa de la inducción de una carga imagen en la superficie conductora. El valor de la energía de activación a un sobrepotencial dado se puede calcular en primera aproximación como:

$$E_M^\ddagger = E_R^\ddagger - \beta \eta F \quad (251)$$

donde E_R^\ddagger es la energía de activación a sobrepotencial nulo, β es el coeficiente de transferencia y η es el sobrepotencial. Decimos que esta expresión es una primera aproximación porque β depende, de un modo aún no bien definido del sobrepotencial lo que hace que los gráficos de E_M^\ddagger vs η no sean exactamente lineales⁽⁷⁵⁾.

Antes de determinar el modo que se calculará la energía del sistema conviene repasar el modelo formulado y establecer las aproximaciones que se incluirán en el cálculo. El sistema en el estado activado consta de un grupo OH_2 ubicado con el átomo de oxígeno a 2 \AA de la superficie del metal (supuesta continua y plana) y en el cual los átomos de hidrógeno están a una distancia de $1,05 \text{ \AA}$ del átomo de oxígeno y formando entre los tres un ángulo de 120° . En un punto entre el metal y el átomo de oxígeno, a más de $1,05 \text{ \AA}$ de éste y a más de $0,6 \text{ \AA}$ de la superficie del metal está el átomo de hidrógeno que se transfiere. El átomo de hidrógeno debe estar sobre la recta bisectriz del ángulo del grupo OH_2 . Estas aproximaciones son equivalentes a suponer que durante el proceso de activación la distancia entre los á-

tomos de hidrógeno que no se transfieren y el átomo de oxígeno, permanece constante y que el átomo de oxígeno queda fijo respecto de la superficie metálica durante el proceso.

A partir de lo señalado arriba se puede suponer que la energía química de la unión (parcialmente destruida) entre el hidrógeno que se transfiere y el átomo de oxígeno, más la energía de la unión química (parcialmente formada) entre el protón y el metal, más la energía de tipo electrostático existente entre el metal y el sistema de cuatro átomos. Esto se puede expresar como:

$$U = U_{\text{quim}} + U_{\text{elect}} \quad (252)$$

donde U_{quim} representa la suma de los términos químicos detallados arriba. Buscaremos en primer término una manera de determinar el valor del término electrostático y los términos químicos los determinaremos a partir de los resultados del método BEBO. Como cero de energía para el sistema elegiremos el protón a distancia infinita de la molécula de agua y el metal a distancia infinita del protón y de la molécula de agua. La energía de unión entre los átomos de hidrógeno que no reaccionan y el átomo de oxígeno se supone que es la misma en el estado inicial que en el estado final y, por lo tanto, no se calculará pues en los cálculos de energía de activación se cancelará.

Clásicamente, la respuesta de un conductor perfecto ante la perturbación inducida por una carga externa se puede representar por la inducción dentro del conductor de una carga igual en magnitud pero de signo contrario a la carga que provoca la perturbación y cuya ubicación dentro del metal será el punto simétrico al que ocupa la carga real respecto del plano de la superficie. La aparición de esta car

ga virtual determina que la energía de interacción clásica entre el metal y la carga venga dada por la expresión:

$$W = - q^2/4d \quad (253)$$

donde q es la carga que produce la perturbación, d es la distancia de la misma a la superficie metálica y el cero de energía se toma para distancia infinita de la carga al metal.

Sin embargo, es un hecho bien conocido que cuando las distancias entre el conductor y la carga se hacen pequeñas - (del orden de los radios atómicos) , la respuesta del metal se aparta del comportamiento clásico^(42,99). Este hecho se debe a que, al hacerse la distancia comparable con las magnitudes de orden molecular, el ion percibe las inhomogeneidades que la superficie presenta a nivel atómico: los electrones del ion y los del metal comienzan a interactuar y, en fin, se ponen de manifiesto fuerzas de corto alcance (del tipo de fuerzas de London) e interacciones dipolares.

Es necesario, en consecuencia, considerar el problema de las interacciones carga-metal a corta distancia. Dado que el planteo de este tipo de fenómenos es, sensu stricto, un problema de muchas partículas, necesitaremos recurrir, como lo señaláramos más arriba, a métodos aproximados.

Entre los métodos aproximados que se utilizan actualmente - en el problema de interacciones de cargas con superficies, - el más común y uno de los más fructíferos en cuanto a la posibilidad de obtener resultados concretos a partir de su empleo es el método de Thomas-Fermi. Antes de pasar a la aplicación directa del método a nuestro caso es conveniente discutir en forma general sus principios y las ecuaciones que-

de él resultan.

El método de Thomas-Fermi fue introducido originalmente para calcular campos y distribuciones electrónicas en átomos pesados⁽¹⁵⁶⁻¹⁵⁷⁾. Sin embargo su uso se extendió, con relativo éxito, a la resolución de problemas más complejos que envolvían muchas partículas: moléculas y sólidos⁽¹⁵⁸⁾.

Para obtener la ecuación final del método se debe suponer que los electrones del sistema que se estudia: átomo, molécula o cristal, constituyen un gas completamente degenerado. Por consiguiente, en el cero absoluto, se podrán colocar dos electrones de spin no apareado en cada celda de volumen h^3 en el espacio de las fases, llenando el espacio de los momentos hasta que todos los electrones se han acomodado en los estados de menor energía cinética. Supongamos que, alrededor de un punto definido por el vector r en el espacio de las fases, el espacio de los momentos estará ocupado hasta un valor máximo $p_0(r)$. En consecuencia el volumen ocupado del espacio de fases correspondiente a un volumen unitario en el espacio ordinario será:

$$\frac{4}{3}\pi p_0^3(\vec{r}) \quad (254)$$

y, por lo tanto, la densidad electrónica en r será:

$$n(\vec{r}) = \frac{8\pi}{2m} p_0^3(\vec{r}) \quad (255)$$

Si escribimos la energía clásica para el electrón más rápido tendremos:

$$E_0 = p_0^2(\vec{r})/2m - e_0 V(r) \quad (256)$$

donde E_0 es el máximo nivel de energía ocupado y $V(r)$ es el potencial electrostático. Haciendo $E_0 = -e_0 V_0$ y reem

plazando $p_0(r)$ en (255) tenemos:

$$n(r) = \frac{8\pi}{3h^3} (2me_0)^{3/2} (v - v_0)^{3/2} \quad (257)$$

Si consideramos el caso de un metal, al introducir una carga de prueba q' , en reposo, dentro del metal, la concentración electrónica cerca de la carga de prueba se perturbará de modo que el campo de la carga se cancelará por la perturbación inducida en la concentración electrónica y se dice que la carga de prueba se "apantalla" por el gas de electrones. Existe una distancia crítica, distancia de apantallamiento, tal que para distancias menores que ella el apantallamiento tiende a ser nulo y para distancias a la carga mayores el apantallamiento se va haciendo gradualmente más completo. Este aspecto del problema, crucial en el estudio de la respuesta de un metal a una carga externa se puede resolver utilizando la aproximación de Thomas-Fermi.

Recordando que el nivel electrónico más alto ocupado en un sólido es el nivel de Fermi se puede reescribir la ecuación⁽²⁵⁷⁾ como:

$$n(\vec{r}) = \frac{8\pi}{3h^3} (2m)^{3/2} (E_F + e_0V)^{3/2} \quad (258)$$

desarrollando en serie y conservando los primeros dos términos resulta:

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{3} (\pi)^{-2} (2m/\hbar^2)^{3/2} E_F^{3/2} \times \quad (259)$$

$$\times (1 + 3e_0V(\vec{r})/2 E_F)$$

Teniendo en cuenta que la energía de Fermi de un metal está

expresada por⁽⁹⁹⁾:

$$E_F = \hbar^2 (3\pi^2 n_0)^{2/3} / 2m \quad (260)$$

donde n_0 es la concentración de electrones libres por unidad de volumen en el metal, se puede escribir la concentración local de electrones como:

$$n(\vec{r}) = n_0 + 3n_0 e_0 V(\vec{r}) / 2 E_F \quad (261)$$

Considerando que la distribución de cargas dentro del metal debe cumplir con la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 V = -4\pi [\rho(\vec{r}) - \rho_0] = 4\pi e_0 [n(\vec{r}) - n_0] \quad (262)$$

donde $\rho(r)$ representa la densidad de carga en el punto r y $\rho(r) - \rho_0$ simboliza la desviación de la densidad de carga respecto del valor uniforme. Combinando este resultado con la ecuación (261) tenemos:

$$\nabla^2 V = \lambda^2 V \quad (263)$$

donde:

$$\lambda = (6\pi n_0 e_0^2 / E_F)^{1/2} \quad (264)$$

Dado que el problema en el seno de un metal tiene simetría esférica, la forma del potencial debe ser solución de:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) V(\vec{r}) = \lambda^2 V(\vec{r}) \quad (265)$$

y, por lo tanto, la expresión del potencial debe ser:

$$V(r) = \frac{Ae^{-\lambda r}}{r} \quad (266)$$

Esta ecuación da el potencial de Coulomb modificado por la

existencia de apantallamiento. λ^{-1} , que tiene unidades de distancia, se define entonces como distancia de apantallamiento y, físicamente, es la distancia a la cual el potencial de Coulomb cae respecto de su valor teórico en un factor e^{-1} .

La ecuación (263) es una forma linearizada de la aproximación de Thomas-Fermi que será válida en tanto sea correcto tomar los primeros dos términos en el desarrollo en serie realizado en (259) o sea, mientras se cumpla:

$$e_0 V \ll E_F$$

Si bien la aproximación de Thomas-Fermi, en especial la forma linearizada, ha sido criticada por tener un rango relativamente estrecho de estricta aplicación, los cálculos que se han intentado para extenderla o sustituirla⁽¹⁵⁹⁾ han encontrado no sólo ingentes dificultades matemáticas sino que también se ha cuestionado la validez del nuevo planteo en cuanto a la consideración de las condiciones de contorno⁽¹⁶⁰⁾. Por esta razón y dado que los resultados numéricos que se obtienen aplicando la aproximación simple de Thomas-Fermi son aceptables conservaremos la forma linearizada en nuestro tratamiento que es, por otra parte, la forma más conveniente de tratar problemas de partículas no elementales en las proximidades de la superficie de un metal^(99,161).

El problema de la respuesta de un metal a una carga puntual externa suponiendo una respuesta de Thomas-Fermi por parte de la superficie metálica fue resuelto hace ya algunos años por Newns⁽¹⁶²⁾, quien consideró el problema como un gas de electrones de densidad constante confinado al semiespacio $z \geq 0$ por una barrera infinita de potencial en la región de z positivo, sobre el que actúa una carga q que está ubicada

en $z = a$. Suponiendo válida la forma linealizada de la ecuación de Thomas-Fermi obtuvo la siguiente expresión para la energía necesaria para traer la carga q desde z infinito hasta $z = a$:

$$W = - \frac{q^2}{2} \int \exp(-2ka) \left[\frac{k}{\lambda} - \left(1 + \frac{k^2}{\lambda^2}\right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 dk \quad (267)$$

donde λ^{-1} es la distancia de apantallamiento del metal, a es la distancia de la carga al metal y k es la variable de integración. Calculando en forma numérica la integral de la ecuación (267) se encuentra que para valores de a mayores que la distancia de apantallamiento, el resultado se puede aproximar bastante bien utilizando la ecuación de Gomer-Swanson⁽¹⁶³⁾:

$$W_{G.S.} = - \frac{q^2}{4(a + \lambda^{-1})} \quad (268)$$

que se obtiene suponiendo una respuesta clásica, si la superficie efectiva se toma a una distancia λ^{-1} de la superficie real. (Ver Tabla XII).

Dado que en el complejo activado calculado por el mínimo de F_G la distancia entre el protón y la superficie del metal es mayor que la distancia de apantallamiento y considerando la simplicidad de la ecuación de Gomer-Swanson respecto de la ecuación (267) emplearemos aquélla para el cálculo de la energía electrostática del ion en presencia de un electrodo.

Para poder aplicar numéricamente la aproximación consideraremos que cada átomo lleva sobre sí una cierta carga eléctrica (la carga formal) que es la que interaccionará con la superficie metálica. Debemos considerar todavía que dicha carga formal debe variar durante el proceso de activación, de modo que en el estado activado habrá que determinar, de alguna manera el valor de la carga formal sobre cada átomo.

T A B L A XII

a	W_{TF}	W_{GS}
u.a.	u.a.	u.a.
5,0	0,0418	0,0418
4,0	0,0500	0,0500
3,0	0,0689	0,0687
2,0	0,0841	0,0833
1,5	0,1036	0,1000
1,0	0,1307	0,1250
0,8	0,1432	0,1315

TABLA XII: Comparación de los valores de energía electrostática obtenidos aplicando la ecuación de Thomas-Fermi (W_{TF}) con los que resultan del uso de la aproximación de Gomer-Swanson (W_{GS}). Todas las magnitudes se han expresado en unidades atómicas y la distancia de apantallamiento se tomó igual a 1 u.a.

Hay varias posibilidades de relacionar la carga formal de un átomo con parámetros que miden el avance del proceso - de activación: distancias de unión, coordenada de reacción orden de unión. Entre estas posibilidades debe elegirse aquella que permita una correlación sencilla y con mayor sentido físico.

Es claro que de las tres variables mencionadas la que presentará una relación más directa con la carga sobre cada átomo debe ser el orden de la unión. Esta conclusión surge al reconocer que el valor del orden de la unión está ligado, directamente y por su misma definición, al número de electrones en la unión, es decir, a la densidad electrónica en la unión.

Sean δ_i^0 y δ_i^f las cargas formales sobre el átomo i en el estado inicial y en el estado final respectivamente. Durante el proceso de activación que hemos considerado en nuestro modelo la carga neta sobre el átomo i sufrirá una variación:

$$\Delta_i^f = \delta_i^f - \delta_i^0 \quad (269)$$

Ahora bien, dado que el orden de unión es una medida directa de la densidad electrónica de la unión, la carga formal sobre el átomo i para un valor del orden de la unión de 0,5 debe ser:

$$\delta_i^{0,5} = \frac{\delta_i^f - \delta_i^0}{2}$$

vale decir que la curva de carga formal sobre el átomo i en función del orden de la unión debe estar representada por una función impar respecto de un origen de coordenadas definido por $\delta_i = \delta_i^{0,5}$; $n = 0,5$, y lo más intuitivo, de acuerdo al concepto "química" de orden de una unión es suponer que la densidad electrónica variará proporcionalmente con el or

den de unión, es decir que la función en cuestión debe ser una recta:

$$\delta_i = 0,5(\delta_i^f + \delta_i^o) + 0,5(\delta_i^f - \delta_i^o) (1 - 2n) \quad (270)$$

Para aplicar esta relación a nuestro caso hay que determinar los valores de la carga formal de cada átomo para los estados inicial y final en el paso de activación. Indicando con el subíndice p al protón que se transfiere, con o al átomo de oxígeno y con h a los átomos de hidrógeno que no participan directamente en la reacción tendremos que, si se expresa la carga en unidades atómicas será:

$$\delta_p^o = 0,453 \qquad \delta_o^o = 0,359$$

$$\delta_p^f = 1,000 \qquad \delta_o^f = 0,53$$

donde los valores iniciales, correspondientes al ion hidronio se tomaron de la recopilación hecha por Conway⁽¹⁴²⁾ y el valor de la carga final sobre el átomo de oxígeno se obtuvo considerando una molécula de agua polarizada por un protón ubicado a $1,4 \text{ \AA}$ de distancia empleando el valor $1,59 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ para la polarizabilidad de la molécula de agua⁽¹⁶⁴⁾. El valor de la carga sobre los átomos de hidrógeno se obtiene de la relación:

$$2 \delta_h = 1 - \delta_p + \delta_o \quad (271)$$

Los resultados para el H_3O^+ aparecen en la Tabla XIII. Aclarando este punto estamos en condiciones de determinar la energía electrostática del sistema en el complejo activado.

Para calcular la contribución química a la energía del complejo activado aplicaremos el postulado de Johnston sobre-

conservación del orden total de las uniones en que participa el protón, es decir:

$$U_1 = D_{1s} n^p \quad (272)$$

$$U_2 = D_{2s} (1-n)^q$$

donde D_{1s} y D_{2s} son, respectivamente, las energías de unión del hidrógeno con el oxígeno en el ion hidronio y del protón con el mercurio. Los índices p y q se calculan a partir de la fórmula de Johnston obteniéndose los valores 1,13 y 0,708 respectivamente. D_{1s} se toma como 180 kcal/mol y D_{2s} se considera como 53 kcal/mol⁽¹⁶⁵⁾.

Con estos valores se obtiene un valor de la energía de activación clásica de 16 kcal/mol. Ver cálculos en el apéndice I.

2.7.- Algunas consideraciones acerca del método de mínima constante de fuerza "transversal" en el complejo activado.

La determinación del orden de las uniones en el complejo activado a través de la minimización de la constante de fuerza transversal del mismo y el cálculo ulterior de la energía de activación presenta, indudablemente aspectos muy atractivos desde el punto de vista teórico. En primer lugar, la idea de que la constante de fuerza sobre la coordenada normal a la coordenada de reacción debe ser mínima en la configuración del complejo activado está muy de acuerdo con la idea intuitiva subyacente en el concepto mismo de complejo activado y, por lo mismo, tiene un inmediato significado fi

T A B L A XIII

n	δ_p	δ_o	δ_h
-----	u.a.	u.a.	u.a.
1,00	0,453	0,359	0,453
0,95	0,480	0,368	0,444
0,90	0,508	0,376	0,434
0,85	0,535	0,385	0,425
0,80	0,562	0,393	0,416
0,75	0,590	0,402	0,406
0,70	0,617	0,410	0,396
0,65	0,644	0,419	0,388
0,60	0,672	0,427	0,377
0,55	0,699	0,436	0,369
0,50	0,726	0,445	0,360
0,45	0,754	0,453	0,350

TABLA XIII: Cargas netas sobre los átomos del ion hidronio en función del orden de la unión H-OH₂

sico al que hay que añadir la seducción que siempre presenta un principio extremal.

En segundo lugar, el hecho de que el método no necesita determinar punto a punto valores de energía sino que sólo debe estimarse esta magnitud para un orden de unión (el que minimiza la constante de fuerza transversal) hace que sea mucho más factible el uso de métodos aproximados para calcular la energía en las condiciones imperantes para la configuración particular a la que se produzca la minimización de F_{σ} .

Por otra parte, si bien el valor obtenido para la energía de activación del paso de descarga en mercurio es aceptable si se lo compara con el valor experimental, la aplicación del método a otros electrodos, p.ej. Cu, muestra resultados no tan alentadores. En efecto, si se estudia el valor de la energía de activación del paso de descarga sobre un electrodo de cobre se obtiene, empleando el mismo modelo y las mismas suposiciones generales que para el caso del mercurio, un valor de 28 kcal/mol (ver cálculos en el apéndice I). Si se compara este valor con el obtenido experimentalmente para la r.d.h. sobre Cu: 10 - 11 kcal/mol⁽¹⁶⁶⁾ se ve que el método ha dado un resultado cuantitativo bastante malo. Además, y lo que es peor, la aplicación del método lleva a resultados cualitativamente erróneos: se obtiene un valor de energía de activación sobre Cu mayor que en el caso del electrodo de mercurio.

Estos resultados muestran, evidentemente, la existencia de alguna falla en el método propuesto, sin embargo, dado que las ideas fundamentales que lo genera no parecen reprochables, la falla del método se deberá buscar, en principio, en dos posibles fuentes de error que no son necesariamente excluyentes:

1.- Errores en la estimación de las constantes de fuerza empleadas en el cálculo.

2.- Poca confiabilidad en la expresión empírica dada por Johnston y Parr⁽¹³⁴⁾ para determinar F_G .

Con respecto a la primera observación debe señalarse que es en realidad bastante problemático determinar las constantes de fuerza de uniones sobre las que actúan perturbaciones, en este caso debidas a la presencia de una superficie metálica. La consideración realizada arriba para determinar la constante de fuerza de la unión H-O, sí bien puede dar una idea cualitativa del valor de esa constante de fuerza, está afectada por una indeterminación - bastante grande, agravada por la carencia de valores experimentales con los cuales comparar los cálculos. Además, la estimación de la constante de fuerza electrostática supone aceptar como valederos no ya los valores teóricos de la curva de energía en función de la distancia⁽¹⁵⁵⁾ sino los de la derivada segunda de esa misma curva, lo cual constituye, sin duda alguna una seria fuente de error.

Estas observaciones muestran que los valores de las constantes de fuerza deben tener indeterminaciones importantes y estas indeterminaciones harán, lógicamente, que el valor de n que minimiza la constante de fuerza transversal tenga un amplio rango de error, con las inmediatas consecuencias en los valores de energía de activación - que se obtendrán.

En lo que hace al segundo punto señalado, un análisis de la expresión empleada por Johnston para calcular el valor de F_G nos revela un problema más profundo del método. En efecto, el valor de F_G se obtiene aplicando una re -

gla de Badger modificada:

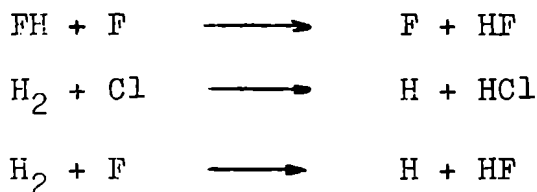
$$\left[F_{1s}n^3 + F_{2s}(1-n)^3 + 0,25F_{3s}n(1-n)^{0,26a} \right] / (n^2 + m^2)$$

La regla de Badger es una relación empírica entre constantes de fuerza y distancias de equilibrio para moléculas diatómicas que tiene la forma⁽¹³⁹⁾

$$F_0(r_e - d_{ij})^3 = 1,86 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$$

donde F_0 es la constante de fuerza de la molécula diatómica, r_e es la distancia de equilibrio y d_{ij} es una constante que depende de las filas de la tabla periódica en las que se encuentren ambos átomos. Por otra parte, la expresión dada por Johnston no es deducible de la relación de Badger, como se ve a poco que se considere que la dependencia del orden de unión con la distancia de la unión es logarítmica.

Como verificación numérica de este problema del método BEBO hemos considerado como ejemplos las reacciones



los resultados obtenidos de aplicar el método de mínima constante de fuerza transversal aparecen en las Tablas XIV-XVI y de las mismas se ve que, si bien cuando la reacción es simétrica (caso de FH + F) el resultado es aceptable, los valores obtenidos en los otros casos son seriamente discrepantes con los resultados experimentales y, en algunas situaciones-

pueden llegar a tomar valores negativos.

Estas observaciones, sin embargo, no quitan validez a la idea fundamental del método. Creemos que la misma es fructífera y que es sólo cuestión de trabajar sobre la expresión de F_{σ} y sobre un modo de estimar las constantes de fuerza de las uniones para que el método se pueda aplicar exitosamente. Actualmente, continuamos investigando sobre estas líneas generales.

T A B L A XIV

n	$F_{\sigma} \cdot 10^{-5}$ dyn/cm
0,10	8,71
0,20	7,55
0,30	6,38
0,40	5,46
0,48	5,12
0,49	5,111
0,50	5,107
0,51	5,111
0,5 $\frac{1}{2}$	5,12
0,55	5,19

$$E_{n=0,50} = 6 \text{ kcal/mol}$$

TABLA XIV: Determinación del mínimo de F_{σ} para la reacción $\text{FH} + \text{F} = \text{F} + \text{HF}$. El valor experimental de la energía de activación de esta reacción es 5 kcal/mol⁽¹⁶⁷⁾. Los datos empleados en el cálculo son los siguientes:

$$F_{1s} = F_{2s} = 9,7 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}^{(141)}; F_{3s} = 4,5 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}^{(141)}$$

$$R_{1s} = R_{2s} = 0,92 \text{ \AA}^{(134)}; R_{3s} = 1,44 \text{ \AA}^{(134)}; a = 2,85 \text{ \AA}^{-1}$$

$$D_{1s} = D_{2s} = 140,5 \text{ kcal/mol}; D_{3s} = 38 \text{ kcal/mol}; p = q = 1,036$$

T A B L A XV

n	$F_{\sigma} \cdot 10^{-5}$ dyn/cm
0,10	4,66
0,20	4,09
0,30	3,52
0,40	3,07
0,46	2,92
0,48	2,91
0,49	2,907
0,50	2,904
0,51	2,906
0,52	2,91
0,54	2,94

$$E_{n=0,50} = 1 \text{ kcal/mol}$$

TABLA XV: Determinación del mínimo de F_{σ} para la reacción $H_2 + Cl = H + HCl$. El valor experimental de la energía de activación de esta reacción es 8 kcal/mol. Los datos empleados en el cálculo son los siguientes:

$$F_{1s} = 5,2 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}; F_{2s} = F_{3s} = 5,1 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}^{(141)}$$

$$r_{1s} = 0,74 \text{ \AA}; R_{2s} = R_{3s} = 1,27 \text{ \AA}^{(134)}; a = 1,87 \text{ \AA}^{-1}$$

$$D_{1s} = 109,4 \text{ kcal/mol}; D_{2s} = D_{3s} = 106,4 \text{ kcal/mol}; p = 1,04$$

T A B L A XVI

n	$F_G \cdot 10^{-5}$ dyn/cm
0,10	8,77
0,20	7,60
0,40	5,06
0,60	3,75
0,61	3,74
0,62	3,732
0,63	3,734
0,64	3,74

$$E_{n=0,62} = - 8 \text{ kcal/mol}$$

TABLA XVI: Determinación del mínimo de F_G para la reacción $H_2 + F = H + HF$. El valor experimental de la energía de activación es 2 kcal/mol⁽¹⁶⁷⁾. Los datos empleados en el cálculo son los siguientes:

$$F_{1s} = 5,2 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}^{(141)}; \quad F_{2s} = F_{3s} = 9,7 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$$

$$R_{1s} = 0,74 \text{ \AA}; \quad R_{2s} = R_{3s} = 0,92 \text{ \AA}; \quad a = 2,23 \text{ \AA}^{-1}$$

$$D_{1s} = 109,4 \text{ kcal/mol}; \quad D_{2s} = D_{3s} = 140,5 \text{ kcal/mol}$$

$$p = 1,041; \quad q = 1,036$$

T E R C E R A P A R T E

3.- UN METODO ALTERNATIVO PARA EL CALCULO DE LA ENERGIA DE ACTIVACION EN EL PASO DE DESCARGA.

3.1.- Consideraciones generales

La discusión y los cálculos precedentes sugieren la necesidad de replantear el método tradicional de cálculo de la energía de activación para el paso de descarga. Una posibilidad accesible en la práctica es la de intentar adaptar el método tradicional de construcción de curvas de energía potencial al caso electroquímico, teniendo en cuenta, además, las observaciones que se han formulado a este modo de determinar la energía de activación de una reacción. A este respecto, es de fundamental importancia establecer la distancia relativa entre los mínimos de energía de la curva correspondiente al estado inicial y la del estado final del sistema y, considerar, además, el hecho de que las uniones químicas van variando su orden de enlace a medida que la reacción progresa.

Ambos problemas pueden tener solución a través de la consideración postulada por Johnston de que el orden total de las

uniones se conserva, para el caso de reacciones de transferencia de hidrógeno. Esta hipótesis se basa en que la energía de unión entre el hidrógeno y otros átomos es siempre muy superior a la energía de activación, vale decir, que la altura del máximo de la curva no es muy grande respecto de las energías del estado final e inicial. Esta consideración de Johnston lleva implícito el hecho de que las energías del estado inicial y final no deben ser muy diferentes, para que su hipótesis sea válida en todos los puntos de la curva. Esto, como veremos, no es estrictamente cierto en el caso de reacciones de electrodo, donde la energía del estado final, el protón unido al metal, es mucho más grande que la energía de unión en el estado inicial (entre 60 y 100 kcal/mol mayor según el metal que forme el cátodo). En consecuencia, la hipótesis de Johnston respecto de la conservación del orden total en las uniones en las que participa el hidrógeno que se transfiere necesita una revisión.

El postulado de Johnston surge como una extensión del concepto intuitivo de que en el propio complejo activado, el orden de la unión que se forma más el orden de la unión que se rompe deben sumar un orden correspondiente a una unión completa. Esta idea, más básica que la de Johnston será mantenida en nuestro modelo y nos dará, como consecuencia, una relación entre órdenes de unión que, extendida por expresiones del tipo de la de Pauling, dará, finalmente, un criterio de ubicación relativa de las curvas de los estados inicial y final. Queda todavía por determinar qué curvas se utilizarán para describir estos estados y cómo se calcularán.

Admitiendo que el orden total de las uniones del hidróge-

no que se transfiere es igual a uno en el complejo activado, caben todavía dos posibilidades respecto de las consideraciones sobre orden total en configuraciones diferentes a la deactivación:

i) Se considera que la diferencia de energías entre el estado final y el inicial es muy grande como para que sea válido el postulado de Johnston y se trabaja clásicamente, suponiendo que la unión del átomo de hidrógeno en el estado final no comenzará a formarse sino una vez que se alcance el complejo activado. En esto está implícito que más allá del complejo activado, la unión inicial que formaba el protón no existe. Las curvas de energía potencial en este caso serán las del estado inicial, sin ninguna modificación y la del estado final, también sin ser afectada de ningún modo por la unión que se ha roto. La única relación entre ambas uniones vendrá dada por la condición de que en el complejo activado el orden total es uno.

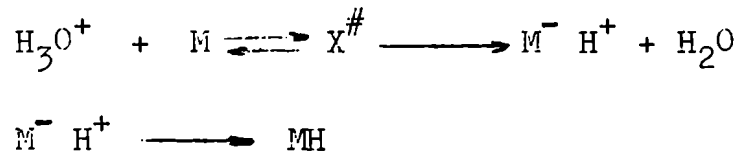
ii) Tomando en cuenta que la diferencia de energía entre el estado inicial y el complejo activado es bastante menor que la diferencia de energía entre el estado activado y el estado final, se puede considerar que la suposición de Johnston acerca de la conservación del orden total se cumple entre el estado inicial y el estado activado, pero que una vez alcanzado éste, la gran diferencia de energías con el estado final hace que la suposición de conservación del orden sea incorrecta.

De acuerdo con esto, es claro que la curva que representa al estado final será la misma, ya sea que se considere una u otra posibilidad. La diferencia entre ambas residirá en que la curva correspondiente al estado inicial estará modificada, en el segundo caso por la contribución de la unión que se forma, de acuerdo con lo señalado por Johnston en el -

planteo del método BEBO. Discutiremos ambas alternativas y, a través de los resultados que se obtengan se podrá, eventualmente, decidir cuál de las dos hipótesis debe considerarse como más próxima a la realidad.

3.2.- Modelo para los estados inicial y final

Considerando, como en la segunda parte de este trabajo, que el proceso de descarga se puede representar por las reacciones:



tendremos que el estado inicial se puede considerar, como antes, como el de una unión hidrógeno-oxígeno que se rompen un ion hidronio sometido a un campo eléctrico debido al efecto imagen producido en una superficie metálica ubicada a $2 \overset{\circ}{\text{A}}$ de distancia del átomo de hidrógeno el cual se supondrá fijo durante el proceso.

El estado final se puede considerar como el de un sistema formado por un protón unido a un metal a través de fuerzas químicas y fuerzas eléctricas, con la molécula de agua suficientemente lejos como para no tener acción importante sobre la energía del sistema.

3.3.- Construcción de la curva de energía potencial para el estado inicial

Esta curva será diferente según la hipótesis que admitamos

respecto del orden total de las uniones del hidrógeno que se transfiere. En el primer caso, es decir, asumiendo que no hay formación de unión química hasta que no se alcanza el complejo activado, la curva del estado inicial estará dada por la energía química de la unión H - O más la energía electrostática debida a la presencia del metal. Como antes, la energía química se podrá calcular a través de la expresión:

$$D = D_s n^p$$

y la energía electrostática vendrá dada por la ecuación de Gomer-Swanson. Con estas consideraciones será posible calcular la energía del estado inicial como función de la distancia del enlace y, también, como función del orden de unión O-H, dado que, como no hay unión química con el metal se podrá suponer válida la relación de Pauling entre longitud de enlace y orden de unión.

Si, en cambio, consideramos que la hipótesis de Johnston es válida mientras no se alcance el complejo activado, la curva anterior deberá ser corregida por la interacción del protón con el metal. Dado que la interacción electrostática ya ha sido contabilizada al construir la curva anterior, sólo habrá que agregar la interacción de tipo químico, la cual se expresará en consecuencia como:

$$D = D'_s (1 - n)^q$$

donde D'_s corresponde a la energía de unión química entre el protón y un átomo del metal que forma el electrodo y se puede obtener a partir de datos espectroscópicos.

En este último caso tenemos, nuevamente a través de la re

lación de Pauling expresada la energía del estado inicial en función del orden de la unión.

3.4.- La curva de energía potencial para el estado final

Como hemos señalado, el estado final será el mismo en ambos casos y se podrá representar como un protón unido a un metal. Nuestro problema, en consecuencia, se reduce a encontrar el modo de tratar este sistema. Hay que señalar que en este caso, la aproximación de Thomas-Fermi no puede considerarse como aplicable, ya que estamos a distancia - muy pequeñas de la superficie metálica^(158,168); por lo tanto, debe buscarse una representación del sólido más adecuada que la que suministra el modelo de Thomas-Fermi - para, a partir de ella, calcular el efecto de la superficie sobre cargas próximas a ella.

Este tipo de estudios, relacionados fundamentalmente con problemas de estructura superficial y con modelos de adsorción, han comenzado a llevarse a cabo de un modo orgánico sólo muy recientemente y su progreso ha sido bastante difícil debido, sobre todo, a la complejidad de las ecuaciones que aparecen al desarrollar aún los modelos más sencillos.

Entre los posibles modelos que representan la estructura de un metal, uno de los más simples es el modelo "jellium"^(99,169,170). Este modelo considera al metal como formado por cargas positivas puntuales distribuidas de acuerdo con el diagrama correspondiente a la red cristalina del metal en cuestión, las cuales están inmersas en un continuo uniforme de constante dieléctrica unitaria(en el siste

ma c.g.s.) formado por los electrones de conducción. A partir de esta representación sencilla es posible obtener algunos resultados teóricos aceptables (la energía de cohesión - en los metales y sus valores se pueden calcular en forma aproximada, también se pueden realizar cálculos bastante buenos de la velocidad del sonido a través de un metal, etc.)

Para encarar problemas de superficie tomando como representación del metal la descripción dada por el modelo "jellium" es necesario, en primer término, extender el modelo (concebido originalmente para representar fenómenos que ocurren - en el seno del metal) de modo que incluya el hecho físico - que representa la existencia de la superficie de inhomogeneidad. Esta inhomogeneidad se puede incluir dentro del modelo "jellium"^(169,172) considerando que el plano de la superficie define dos semiespacios: en uno de ellos la distribución de carga positiva por unidad de volumen es homogénea y responde a los postulados del modelo para el interior del metal, en el otro semiespacio la densidad de carga positiva es nula. La carga negativa, representada por el continuo señalado arriba será, de acuerdo al modelo, mucho más sensible a la presencia de la discontinuidad dado que, debido a la relativa libertad de movimiento de los electrones, podrá penetrar en zonas del semiespacio no accesible a las cargas positivas, creando, por lo tanto, una distribución inhomogénea de carga en las proximidades de la superficie.

Usando este modelo para la distribución de electrones Hohenberg y Kohn⁽¹⁷³⁾ calcularon la energía de un gas homogéneo de electrones, es decir, en ausencia de cargas positivas, en función de la densidad electrónica definida punto a punto, $n(r)$, y obtuvieron una expresión de la forma:

$$E(n) = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int n(\vec{r})^{5/3} d\vec{r} \dots \quad (274)$$

$$- \frac{3}{4} (3/\pi)^{1/3} \int n(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} + \frac{1}{72} \int \frac{(\nabla n)^2}{n(\vec{r})} d\vec{r} + \dots$$

donde la integral doble representa la interacción coulombica; la segunda integral representa la energía cinética de los electrones la tercera representa la energía de intercambio y la última corresponde al primero de los términos que surgen debidos a la inhomogeneidad en la densidad de carga que se produce en la zona de la superficie.

Es de interés señalar, respecto de esta ecuación, algunos resultados y comentarios realizados por Smith^(174,175). En primer lugar, este autor ha demostrado que cualquier modelo que intente dar una descripción electrostática de la superficie de un metal debe incluir términos energéticos que se deban a la inhomogeneidad de la densidad electrónica, ya que el no hacerlo así conduce a predecir que todos los metales deberían tener el mismo valor de la función trabajo⁽¹⁷⁵⁾. Segundo, la convergencia de la expresión (274) requiere que el gradiente de la densidad de carga sea pequeño si se quiere retener sólo el primer término de la serie debida a la inclusión de la inhomogeneidad.

Utilizando el resultado de Hohenberg y Kohn, introduciendo en el término coulombico la presencia de los núcleos del metal a través de una función de Heaviside, minimizando la expresión de la energía y tomando en cuenta la presencia de un protón en el semiespacio inaccesible a las cargas positivas se puede resolver la expresión para la densidad de carga imponiendo la condición adicional de que se debe cumplir para todo punto la ecuación de Poisson⁽¹⁵⁵⁾.

La energía de interacción del protón con el metal, cargado

negativamente, se obtiene como una función bastante complicada de las coordenadas del protón y de la densidad electrónica en el metal y en la zona de inhomogeneidad. En la Tabla XVII se da una estimación numérica de la energía de interacción en función de la distancia del protón a la superficie según los resultados de S. Y. K.⁽¹⁵⁵⁾.

Habiendo encontrado en la literatura un tratamiento que permite construir curvas de energía potencial en función de la distancia para el sistema protón - superficie metálica, es necesario considerar cuidadosamente las hipótesis del modelo con el fin de determinar si el mismo da cuenta de todas las formas de energía que existen en el sistema.

Habíamos señalado ya que la energía del sistema formado por un ion y una superficie metálica se puede considerar como la suma de dos términos energéticos, uno químico y otro electrostático. La contribución electrostática surge debido a que en el metal existen cargas que se pueden mover casi libremente (los electrones) las cuales tendrán una respuesta dinámica ante la presencia de una perturbación externa (p.ej. la presencia de una carga eléctrica cerca de la superficie del metal). Debe tenerse en cuenta, además, la presencia de los núcleos positivos del metal, los cuales sólo pueden efectuar movimientos vibratoriales alrededor de su posición de equilibrio. De acuerdo con esta imagen física podemos considerar que el modelo "jellium" utilizado en los cálculos citados^(155,170-175) representa de modo razonablemente adecuado las interacciones de tipo electrostático si no se consideran efectos de segundo orden (polarizabilidad del protón, de los electrones, etc.).

La interacción de tipo químico que se establece al acercarse un protón a una superficie metálica es de distinto ca-

T A B L A XVII

d o Å	E kcal/mol
0,255	181,9
0,510	203,9
0,765	197,6
1,020	176,3
1,275	156,2
1,530	140,0
1,785	126,8
2,040	111,4
2,295	92,5
2,550	76,2

TABLA XVII: Energía del sistema $W^- - H^+$ en función de la distancia protón-metal según los resultados de Smith, Ying y Kohn⁽¹⁵⁵⁾

rácter y está vinculada con los fenómenos de adsorción. En este caso la energía de interacción se puede considerar fuertemente ligada a la formación de uniones de tipo hidruro^(176,177). Por lo tanto, en el caso hipotético de un protón que se acerque hasta distancias del orden de un diámetro atómico de la superficie metálica, se deberán producir uniones de tipo químico. Esto significa que los electrones de valencia del metal deben adquirir alguna característica definida ya que pertenecerán, completamente, a uno de los átomos del metal con el cual forman la unión con el protón. Así la formación de uniones de tipo químico corresponden a la formación de uniones localizadas (y por lo tanto a la localización de electrones alrededor de algunos átomos), lo que es fuertemente opuesto al concepto de distribución uniforme y continua de electrones en el cristal. En este aspecto, el modelo "jellium" es claramente insuficiente ya que el mismo no contempla la posibilidad de localización de cargas por interacción química.

Podemos señalar entonces, como consecuencia de esta discusión las siguientes conclusiones:

- i) Los resultados obtenidos para la energía de interacción entre un protón y un metal por el método de Smith y col.⁽¹⁵⁵⁾ deben ser sistemáticamente bajos pues el modelo no toma en cuenta la posibilidad de unión química específica.
- ii) En consecuencia, la diferencia entre el valor real y el valor estimado para la energía de interacción debe ser del orden de magnitud de la energía de adsorción.
- iii) Puesto que la respuesta electrostática se ha calculado a partir del modelo "jellium", las diferencias que se obtengan entre metal y metal deben ser pequeñas y deben estar vinculadas con la diferencia de funciones trabajo entre los

metales. Así, en primera aproximación, se podrá considerar que la forma de la curva es la misma para cualquier metal y que las diferencias electrostáticas entre metales en interacción con iones surgirán por la diferencia de energías en el mínimo, debidas a diferencias entre las funciones - trabajo de los metales en cuestión.

Efectivamente, estas observaciones se ven confirmadas numéricamente: el valor obtenido para la energía de adsorción iónica de hidrógeno sobre tungsteno⁽¹⁵⁵⁾ es de unos 0.32u.a. (es decir, aproximadamente 200 kcal/mol), en tanto que la energía de desorción atómica experimental se puede obtener como:

$$E_i = E_a + I - \phi \quad (275)$$

donde E_a es la energía de adsorción atómica, I es el potencial de ionización del hidrógeno y ϕ es la función trabajo del metal. Considerando $E_a = 71$ kcal/mol⁽¹⁷⁹⁾ y tomando los valores experimentales del potencial de ionización y de la función trabajo del tungsteno como 85 kcal/mol⁽¹⁸⁰⁾ y 4,55 ev⁽¹⁸¹⁾ respectivamente se obtiene, para la energía de adsorción iónica el valor 261 kcal/mol de donde se ve que, de acuerdo con lo previsto, la diferencia entre el valor calculado y el valor teórico es del orden de la energía de adsorción.

De acuerdo con lo señalado en iii) y considerando que las fuerzas electrostáticas son fuerzas de largo alcance en tanto que las fuerzas responsables de la interacción química son fuerzas de corto alcance supondremos que la curva total se puede construir sumando la curva electrostática obtenida por Smith et al,⁽¹⁵⁵⁾ con la curva química correspondiente al ion $(\text{HgH})^+$. Esta suma se puede efectuar directamente ya que la diferencia entre las funciones trabajo -

del mercurio y del tungsteno (metal utilizado en los cálculos de Smith, Ying y Kohn⁽¹⁵⁵⁾) es de sólo 0,05 ev⁽¹⁷⁶⁾.

Para poder sistematizar esta adición de curvas se pueden - escribir ambas funciones como funciones de Morse. Para obtener la curva de Morse correspondiente a la unión química en la molécula (HgH)⁺ se puede recurrir a los datos de Herzberg⁽¹⁶⁵⁾ quien da para ese ion los valores $D_0 = 2,4$ ev para la energía de disociación y $F_s = 2,44 \times 10^5$ dyn.cm⁻¹, para la constante de fuerza de la unión. Utilizando la relación⁽²⁰⁾:

$$a = (F_s / 2D_0)^{\frac{1}{2}}$$

para obtener la constante de Morse resulta $a = 1,82 \text{ \AA}^{-1}$ - (Ver Tabla XIX). La curva estimada por Smith et al.⁽¹⁵⁵⁾, no se puede ajustar satisfactoriamente a una curva de Morse en todos los puntos, sin embargo, para distancias de unión menores que 2 \AA , es decir, para órdenes de unión mayores que 0,05, la curva se puede representar bastante bien por una función de Morse cuya constante característica vale $0,85 \text{ \AA}^{-1}$ (Ver Tabla XVIII). Sumando ambas curvas se obtiene la curva total (Ver Tabla XIX).

La curva final obtenida presenta una energía de disociación de 262 kcal/mol, valor que se puede considerar razonable - si se compara con el valor de la energía de desorción iónica obtenida por la ecuación (275); 235 kcal/mol. Para obtener este último valor se consideró la energía de adsorción del hidrógeno sobre mercurio (dato inaccesible experimentalmente) como igual a 45 kcal/mol. Este valor está de acuerdo con las últimas estimaciones realizadas⁽⁷⁴⁾ y se obtuvo extrapolando la curva predicha por Parsons⁽¹⁸²⁾ para corrientes de intercambio en la función de calores de adsorción - hasta el valor de corriente de intercambio correspondiente al mercurio (Ver figura 34).

T A B L A XVIII

r Å	E_M kcal/mol	E_{SYK} kcal/mol
0,510	206,76	203,90
0,765	201,22	197,63
1,020	184,55	181,30
1,275	163,19	161,22
1,530	140,86	140,02
1,785	119,55	120,77

TABLA XVIII: Comparación entre los valores de energía de una curva de Morse de constante $0,85 \text{ \AA}^{-1}$ (E_M) y el resultado obtenido por Smith, Ying y Kohn (155).

T A B L A X I X

$r-r_e$	E_q	n	E_{total}
\AA	kcal/mol	---	kcal/mol
0,215	47,44	0,77	248,66
0,470	35,48	0,51	220,03
0,725	24,54	0,32	187,63
0,980	16,31	0,17	157,17
1,235	10,60	0,08	130,15
1,490	6,81	0,03	107,04

TABLA XIX: Energía química (E_q) calculada a partir de la curva de Morse y energía total para la molécula HgH^+ sobre un electrodo. La constante de Morse química se calculó a partir de los datos de Herzberg; la energía total se obtuvo sumando la energía química a la energía electrostática obtenida en la Tabla XVIII.

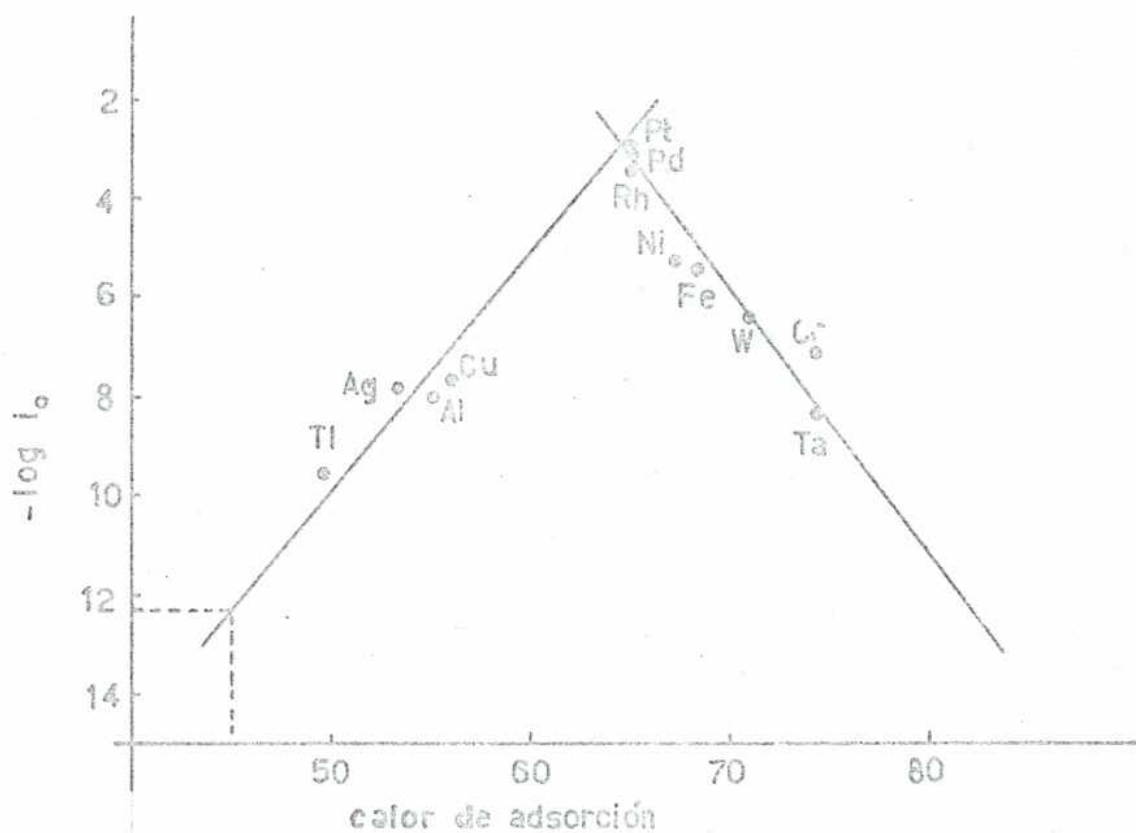


FIGURA 34: Logaritmo de la corriente de intercambio en función del calor de adsorción para diversos metales. Las líneas de puntos corresponden a la corriente de intercambio (convencional) del Mg y al calor de adsorción que se deduce para el mismo.

En la construcción de la curva se emplearon los valores de corriente de intercambio tabulados por Trasatti⁽¹⁷⁶⁾ y los calores de adsorción seleccionados por Ehrlich⁽⁷³⁾ y Vijn⁽⁷²⁾ y Trasatti.

Queda aún por discutir cómo se vinculará el resultado obtenido con el orden de la unión, ya que no debe olvidarse que la curva que necesitamos es una curva de energías de unión en función de órdenes de unión y que, por tratarse de la unión entre una partícula cargada y un metal la relación de Pauling entre distancia de enlace y orden de unión (Ecuación (213)) no se puede aplicar.

Para proponer una relación entre el orden de unión y la distancia de unión que sea válida para este caso recordemos que cuando la distancia entre el ion y el metal es relativamente grande se puede considerar la energía electrostática como representada por la aproximación de Gomer-Swanson:

$$W = - q^2/4(d + \lambda^{-1}) \quad (268)$$

lo que significa que, desde el punto de vista clásico, la distancia efectiva entre la superficie y el ion es:

$$R_{ef} = R_g + \lambda^{-1} \quad (276)$$

donde R_{ef} es la distancia efectiva y R_g es la distancia al plano geométrico del metal.

Esta reflexión nos muestra que, a una distancia dada entre el ion y el metal, el orden de la unión debe ser mayor que lo que prevé la ecuación de Pauling para moléculas diatómicas.*

* (p.ej. el orden de unión entre un protón y una superficie de mercurio que está a 2Å de distancia debe ser mayor que el orden de unión entre un protón y un átomo de mercurio que está a la misma distancia)

Esto se debe, por supuesto, a que en el caso del metal participan fuerzas estabilizadoras de tipo electrostático i - nexistentes en el caso diatómico.

En consecuencia, considerando que cuando el orden de unión entre ion y metal tiende a cero, la distancia efectiva tiende a la expresión de Gomer-Swanson y que, en ese caso, la forma en que debe depender la distancia de la unión con el orden ha de tender a la forma original de Pauling, propondremos, en primera aproximación, la forma más sencilla que cumple con estas condiciones y con la observación del párrafo anterior:

$$R = R_0 + \lambda^{-1}(1 - n) - 0,26 \ln n \quad (277)$$

3.5.- Resultados y discusión

De acuerdo a lo discutido en las secciones anteriores estamos en condiciones de calcular punto a punto las curvas para los estados inicial y final de la r.d.h. sobre un cátodo metálico. En efecto, la energía del estado inicial se obtiene, de acuerdo a lo señalado en 2. como la suma de una contribución química y otra electrostática. La contribución química, como hemos discutido, se puede considerar debida a la unión hidrógeno-oxígeno que se está rompiendo (en el caso en que se suponga que el postulado de Johnston sólo tiene validez en el complejo activado) o como la suma de esa energía química más la correspondiente a la unión que se está formando con el metal. En ambos casos la energía de cada unión se calcula de acuerdo con la expresión dada-

por el método BEBO:

$$D_s n^p$$

donde D_s es el valor de la energía de la unión para orden uno, n es el orden de la unión y p el índice característico que se calcula a partir de la expresión (215).

La contribución electrostática se obtiene suponiendo válida la expresión de Gomer-Swanson y empleando las densidades de carga efectivas calculadas en la Tabla XIII; para todas las posibles interacciones.

La curva del estado final se obtiene, también, como la suma de una contribución electrostática y una contribución química. La contribución electrostática se calcula empleando una curva de Morse de constante $0,85 \text{ \AA}^{-1}$ que ajusta bastante bien a la curva teórica encontrada por Smith, Ying y Kohn⁽¹⁵⁵⁾ cuyo mínimo se desplazará respecto del valor encontrado para el mercurio de acuerdo con las funciones trabajo, cuyo valor se tomó de la recopilación de Trasatti⁽¹⁷⁶⁾

La contribución química se calcula, en el caso del mercurio a partir de los datos espectroscópicos para la molécula HgH^+ ⁽¹⁶⁵⁾, construyendo la curva de Morse correspondiente. Para los otros metales que se analizaron, no existen datos espectroscópicos de las moléculas MH^+ ⁽¹⁸³⁾ y hemos debido utilizar las medidas realizadas sobre los monohidruros correspondientes. La suma de estas dos curvas de Morse da la curva de energía del estado final, la cual se puede ligar con el orden de la unión a través de la ecuación (277).

Hemos realizado estos cálculos para los electrodos de Hg, Cu, Ni y Au y los resultados obtenidos están resumidos en las Tablas XX a XXX y en las figuras 35 a 42. A partir de estos gráficos se obtienen los valores de la energía de activación del proceso de descarga en cada caso. Los -

T A B L A XX

n	$D_{1s \cdot n^p}$	V_{O-O}_1	V_{P-P}_1	V_{H-H}_1	V_{P-O}_1	V_{P-H}_1	V_{O-H}_1	$V_{H-H}_1^{\dagger}$	E_t
	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$
1,00	180,0	3,93	10,5	5,21	-6,21	6,83	-4,45	5,01	211,9
0,95	169,9	4,13	11,8	5,01	-6,77	7,11	-4,46	4,81	202,5
0,90	159,8	4,32	13,4	4,78	-7,34	7,38	-4,47	4,60	193,2
0,85	149,8	4,53	15,0	4,59	-7,94	7,63	-4,48	4,41	184,0
0,80	139,9	4,72	16,7	4,39	-8,55	7,87	-4,48	4,22	175,0
0,75	130,0	4,93	18,6	4,19	-9,22	8,10	-4,47	4,02	166,1
0,70	120,3	5,13	20,6	3,98	-9,88	8,29	-4,45	3,83	157,3
0,65	110,6	5,36	22,8	3,82	-10,59	8,51	-4,45	3,67	148,8

TABLA XX: Cálculo de la curva del estado inicial para el electrodo de mercurio. La distancia de apantallamiento del mercurio es $0,62 \text{ \AA}$. No se considera la interacción química con el metal.

T A B L A XXI

n	$D_{1s \cdot n^P}$ $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	V_{O-O_1} $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	V_{T-P_1} $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	V_{H-H_1} $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	V_{P-O_1} $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	V_{P-H_1} $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	V_{O-H_1} $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$V_{H-H_1^1}$ $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	E_t $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$
1,00	180,0	4,04	10,9	5,33	-6,42	7,03	-4,56	5,11	212,9
0,95	169,9	4,25	12,4	5,12	-7,00	7,32	-4,58	4,91	203,5
0,90	159,8	4,43	14,0	4,89	-7,60	7,60	-4,58	4,69	194,3
0,85	149,8	4,65	15,7	4,69	-8,22	7,86	-4,59	4,50	185,2
0,80	139,9	4,85	17,5	4,49	-8,85	8,11	-4,59	4,31	176,2
0,75	130,0	5,07	19,5	4,28	-9,55	8,34	-4,58	4,11	167,4
0,70	120,3	5,27	21,6	4,07	-10,23	8,54	-4,55	3,91	158,7
0,65	110,6	5,51	23,9	3,91	-10,96	8,77	-4,54	3,75	150,4

TABLE XXI: Cálculo de la curva del estado inicial para el electrodo de cobre. La distancia de apantallamiento se calculó igual a 0,55 Å. No se considera la interacción química con el metal.

T A B L A X X I I

n	$D_{1s \cdot n}^p$ kcal/mol	V_{O-O_1} kcal/mol	V_{P-P_1} kcal/mol	V_{H-H_1} kcal/mol	V_{P-O_1} kcal/mol	V_{P-H_1} kcal/mol	V_{O-H_1} kcal/mol	V_{H-H_1} kcal/mol	E_t kcal/mol
1,00	180,0	3,72	9,5	4,97	-5,79	6,44	-4,24	4,80	210,0
0,95	169,9	3,91	10,8	4,78	-6,31	6,70	-4,26	4,61	200,5
0,90	159,8	4,08	12,2	4,57	-6,85	6,95	-4,25	4,40	191,1
0,85	149,8	4,28	13,6	4,38	-7,41	7,19	-4,27	4,22	181,8
0,80	139,9	4,46	15,2	4,19	-7,97	7,41	-4,26	4,04	172,7
0,75	130,0	4,67	16,9	4,00	-8,59	7,62	-4,25	3,85	163,6
0,70	120,3	4,85	18,7	3,80	-9,20	7,80	-4,23	3,66	154,7
0,65	110,6	5,07	20,6	3,65	-9,86	8,01	-4,24	3,52	146,0

TABLA XXII: Cálculo de la curva del estado inicial para el electrodo de níquel. La distancia de apantallamiento se calculó como $0,77 \text{ \AA}$. No está considerada la interacción química con el metal.

T A B L A X X I I I

n	$D_{1s \cdot n^p}$	V_{O-O_1}	V_{P-F_1}	V_{H-H_1}	V_{P-O_1}	V_{P-H_1}	V_{O-H_1}	$V_{H-H_1^0}$	E_t
	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$
1,00	180,0	3,98	10,7	5,26	-6,30	6,91	-4,50	5,05	212,3
0,95	169,9	4,18	12,1	5,05	-6,86	7,20	-4,52	4,85	202,9
0,90	159,8	4,37	13,6	4,83	-7,45	7,47	-4,49	4,64	193,8
0,85	149,8	4,58	15,3	4,63	-8,06	7,73	-4,53	4,45	184,5
0,80	139,9	4,77	17,1	4,44	-8,68	7,97	-4,52	4,26	175,5
0,75	130,0	4,99	19,0	4,23	-9,36	8,12	-4,52	4,06	166,3
0,70	120,3	5,19	21,0	4,02	-10,02	8,39	-4,49	3,86	157,8
0,65	110,6	5,42	23,2	3,86	-10,74	8,62	-4,50	3,71	149,4

TABLE XXIII: Cálculo de la curva del estado inicial para el electrodo de oro. La distancia de apantallamiento se calculó como $0,59 \frac{\text{Å}}{\text{e}}$. No está considerada la interacción química con el metal.

T A B L A XXIV

n	E_t	$D_{2s}(1-n)^q$	E_{total}
---	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
1,00	211,93	0,00	211,93
0,95	202,53	6,32	208,85
0,90	193,22	10,34	203,56
0,85	184,04	13,79	197,83
0,80	174,99	16,91	191,90
0,75	166,09	19,81	185,90
0,70	157,25	22,55	179,80
0,65	148,78	25,16	173,94

TABLA XXIV: Cálculo de la curva del estado inicial para el electrodo de mercurio tomando en cuenta la interacción con el metal. q se calculó a partir del cluster $Rn-He$ obteniéndose el valor 0,710. D_{2s} se consideró como 53 kcal/mol a partir del dato de Herzberg

T A B L A XXV

<u>n</u> ---	E_t kcal/mol	$D_{2s}(1-n)^q$ kcal/mol	E_{total} kcal/mol
1,00	212,9	00,00	212,9
0,95	203,5	5,94	209,44
0,90	194,3	10,40	204,7
0,85	185,2	14,44	199,64
0,80	176,2	18,22	194,4
0,75	167,4	21,83	189,2
0,70	158,7	25,30	184,0
0,65	150,4	28,66	179,1

TABLA XXV: Cálculo de la curva del estado inicial para el electrodo de cobre tomando en cuenta la interacción química con el metal. q se calculó a partir del cluster Kr-He obteniéndose el valor 0,809. D_{2s} se consideró como 67 kcal/mol a partir de los datos de Herzberg.

T A B L A XXVI

n	E_t	$D_{2s}(1-n)^q$	E_{total}
---	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
1,00	210,0	0,00	210,0
0,95	200,5	5,1	205,6
0,90	191,1	9,32	200,4
0,85	181,8	13,32	195,1
0,80	172,7	17,2	189,9
0,75	163,6	20,9	184,5
0,70	154,7	24,6	179,3
0,65	146,0	28,1	174,1

TABLA XXVI: Cálculo de la curva del estado inicial para el electrodo de níquel, tomando en cuenta la interacción química con el metal. El índice q se calculó a partir del cluster Kr-He obteniéndose el valor 0,882. D_{2s} se consideró 71 kcal/mol a partir de los datos de Herzberg

T A B L A XXVII

n	E_t	$D_{2s}(1-n)^q$	E_{total}
---	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
1,00	212,3	0,0	212,3
0,95	202,9	8,0	210,9
0,90	193,8	13,2	207,0
0,85	184,5	17,8	202,3
0,80	175,5	21,9	197,4
0,75	166,3	25,8	192,1
0,70	157,8	29,5	187,3
0,65	149,4	33,0	182,4

TABLA XXVII: Cálculo de la curva del estado inicial para el electrodo de oro tomando en cuenta la interacción química - con el metal. El índice q se calculó a partir del cluster - Rn-He obteniéndose el valor 0,730. D_{2s} se consideró 71kcal/mol a partir de los datos de Herzberg.

T A B L A XXVIII

d o Å	m ---	E_{elect} kcal/mol	E_{quim} kcal/mol	E_{MH} kcal/mol
0,75	0,764	206,8	62,17	269,0
0,85	0,655	201,3	57,7	259,0
0,95	0,553	194,4	52,7	247,1
1,05	0,459	186,6	47,6	234,2
1,15	0,374	178,2	42,6	220,8
1,25	0,299	169,4	37,8	207,2
1,45	0,178	151,4	29,26	180,7
1,65	0,131	133,8	22,32	156,1
1,85	0,050	117,2	16,84	134,0

TABLA XXVIII: Cálculo de la curva del estado final para el electrodo de cobre. La energía electrostática se calculó empleando una curva de Morse igual a la del caso del Hg pero modificando el mínimo de acuerdo a la función trabajo. La curva química se construyó a partir de los datos de Herzberg para la molécula CuH. m es el orden de la unión H-M.

T A B L A XXIX

m	E_{elect}	E_{quim}	E_{MH}
---	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
0,76	219,5	66,8	286,3
0,65	213,6	62,3	275,9
0,55	206,3	57,2	263,5
0,46	198,0	51,9	249,9
0,37	189,1	46,7	235,8
0,30	179,8	41,7	221,5
0,178	160,7	32,8	193,5
0,13	142,0	25,3	167,3
0,05	124,4	19,4	143,8

TABLA XXIX: Cálculo de la curva del estado final para el electrodo de níquel. La energía electrostática se calculó empleando una curva de Morse igual a la del caso del mercurio pero modificando el mínimo de acuerdo a las funciones trabajo. La curva química se construyó a partir de los datos de Herzberg para la molécula NiH. m es el orden de la unión H-N.

T A B L A XXX

m	E_{elect}	E_{quim}	E_{total}
---	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
0,76	208,2	64,95	273,2
0,65	202,6	59,04	261,6
0,55	195,7	52,65	248,4
0,46	187,9	46,31	234,2
0,37	179,4	40,31	219,7
0,30	170,5	34,80	205,3
0,18	152,4	25,49	177,9
0,13	134,7	18,34	153,0
0,05	118,0	13,10	131,1

TABLA XXX: Cálculo de la curva del estado final para el electrodo de oro. La energía electrostática se calculó - empleando una curva de Morse igual a la usada para el ca so del mercurio pero modificando el mínimo de acuerdo con la función trabajo. La curva química se construyó a partir de los datos de Herzberg para la molécula AuH. m es el orden de la unión Au-H.

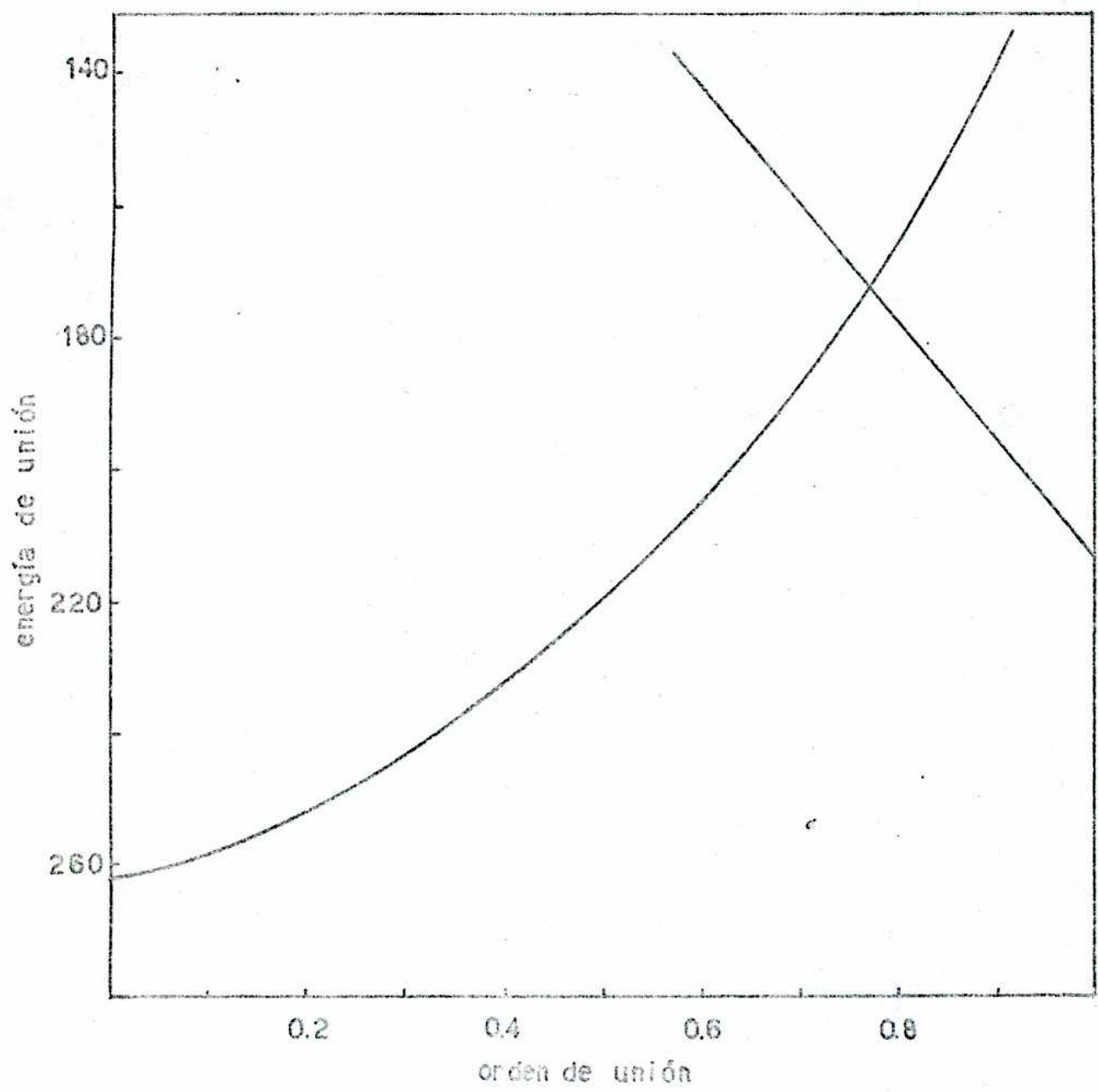


FIGURA 35: Curvas de energía para la r.d.h. sobre H_2 considerando los órdenes de unión alternativos.

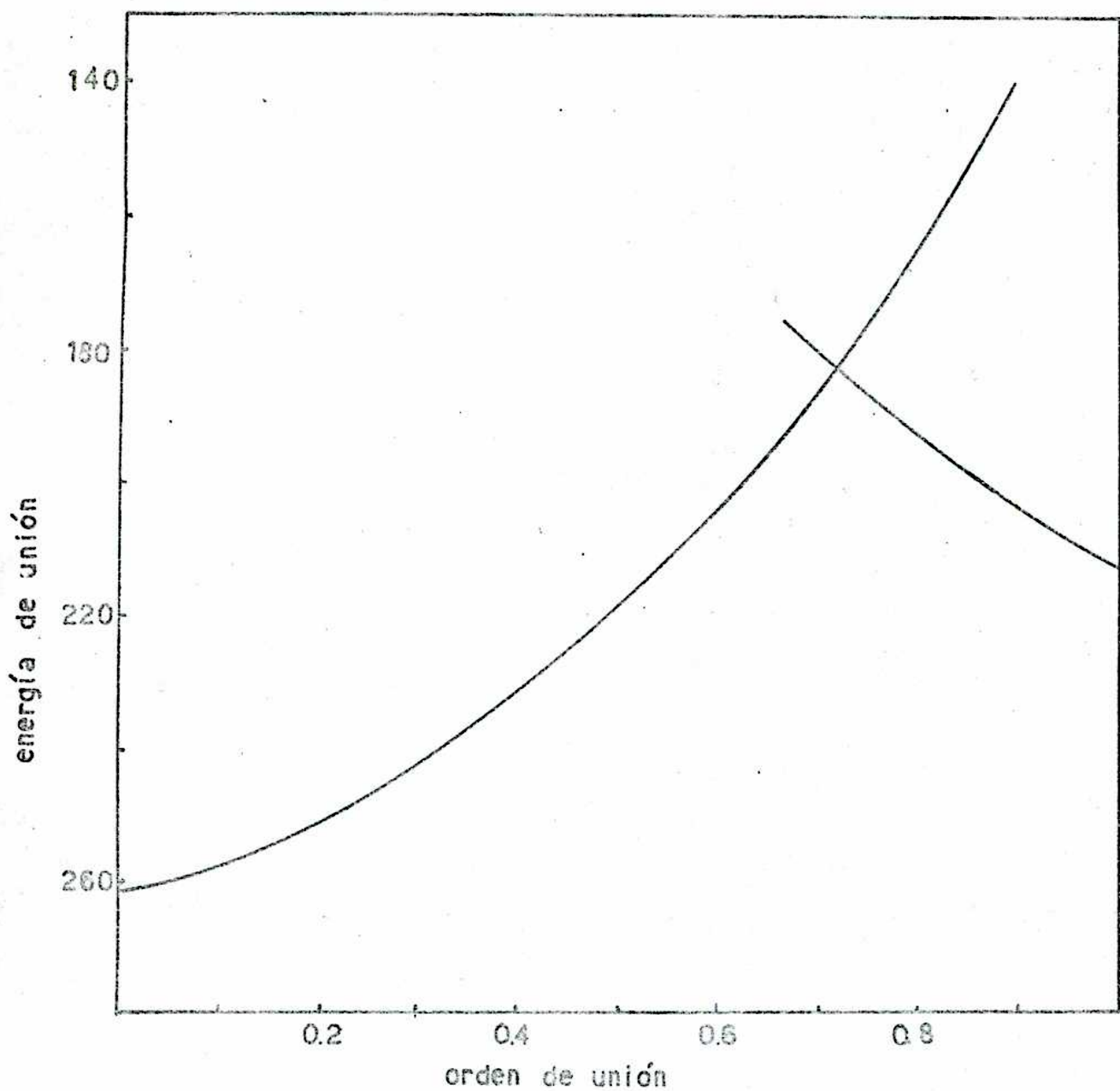


FIGURA 36: Curvas de energía para la r.d.h. sobre Hg cuando se aplica el postulado de Johnson para el estado inicial.

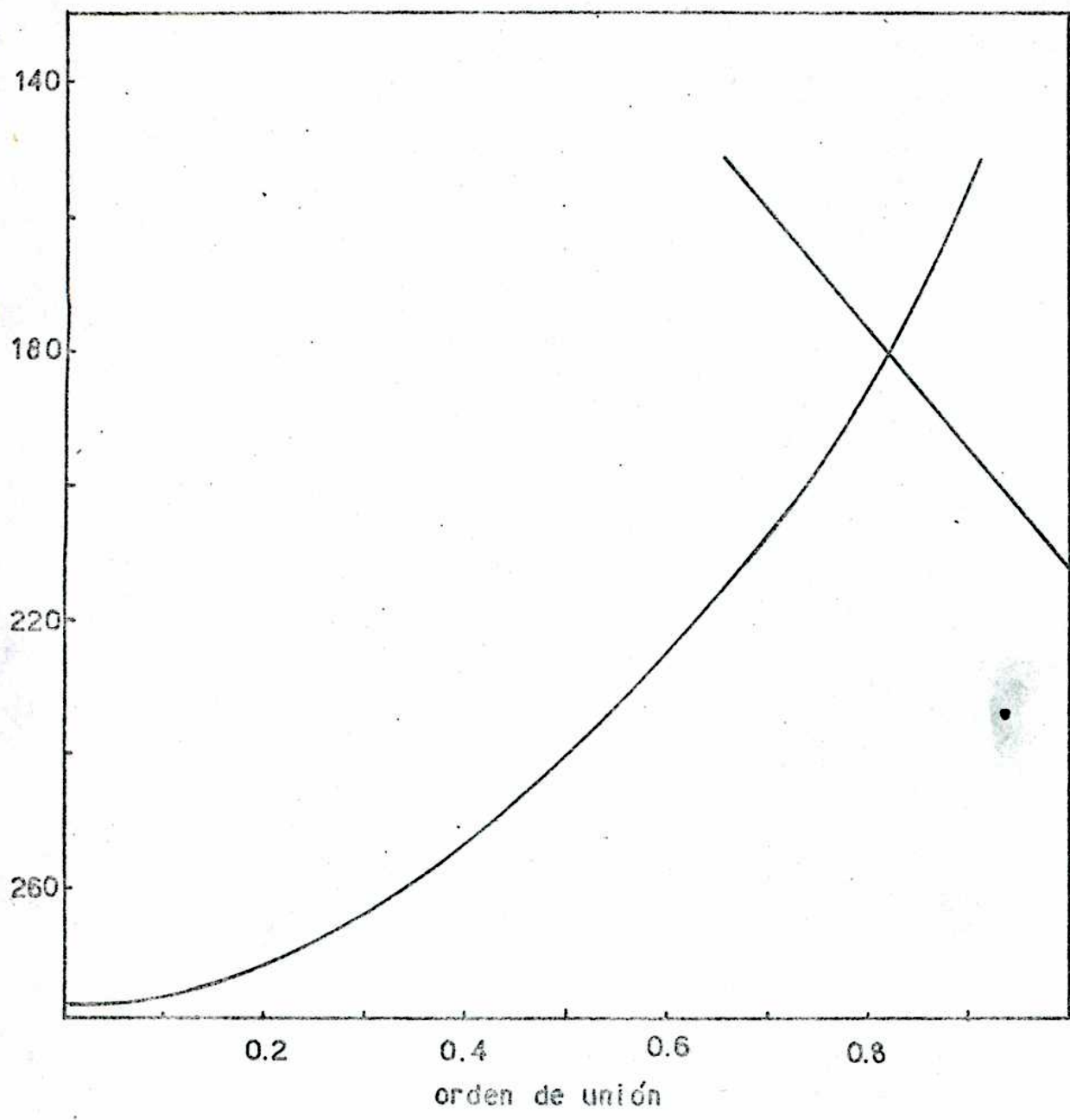


FIGURA 37: Curvas de energía para la r.d.h. sobre su considerando los órdenes de unión clásicamente.

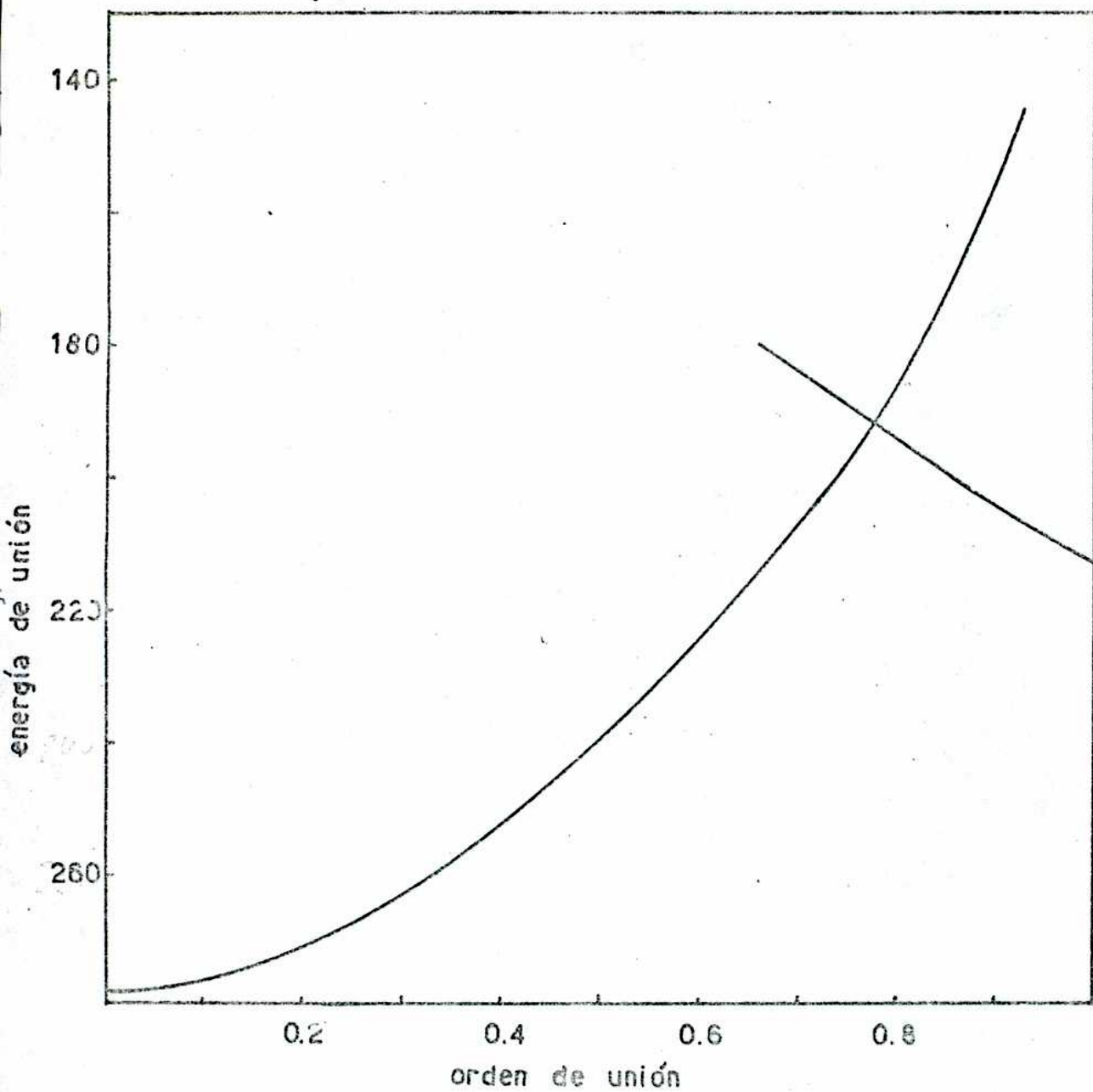


FIGURA 38: Curvas de energía para la r.d.h. sobre su asunción de válido el postulado de Johnston para el estado inicial.

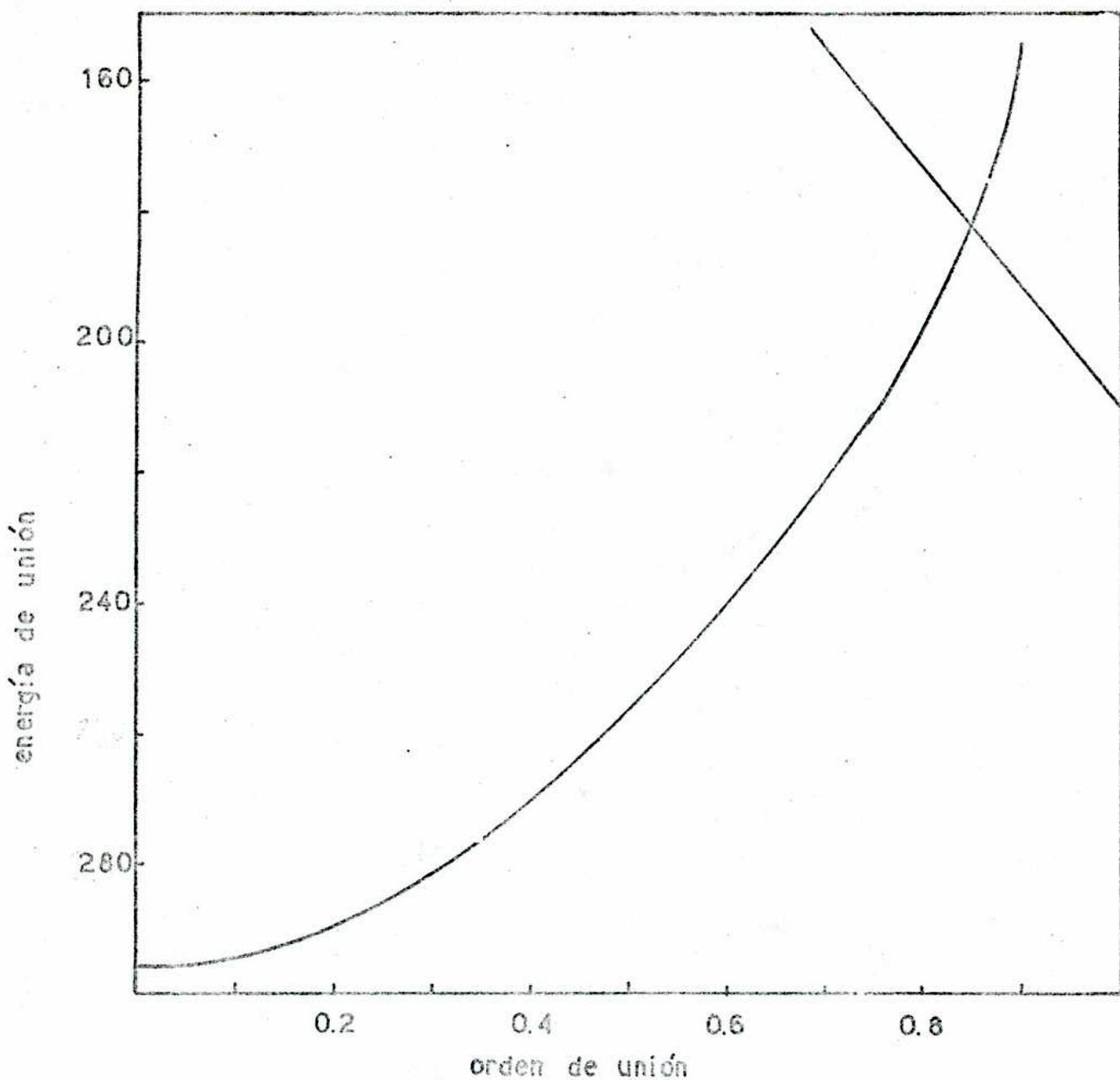


FIGURA 59: Curvas de energía para la r.d.h. sobre Ni considerando los órdenes de unión clásicamente.

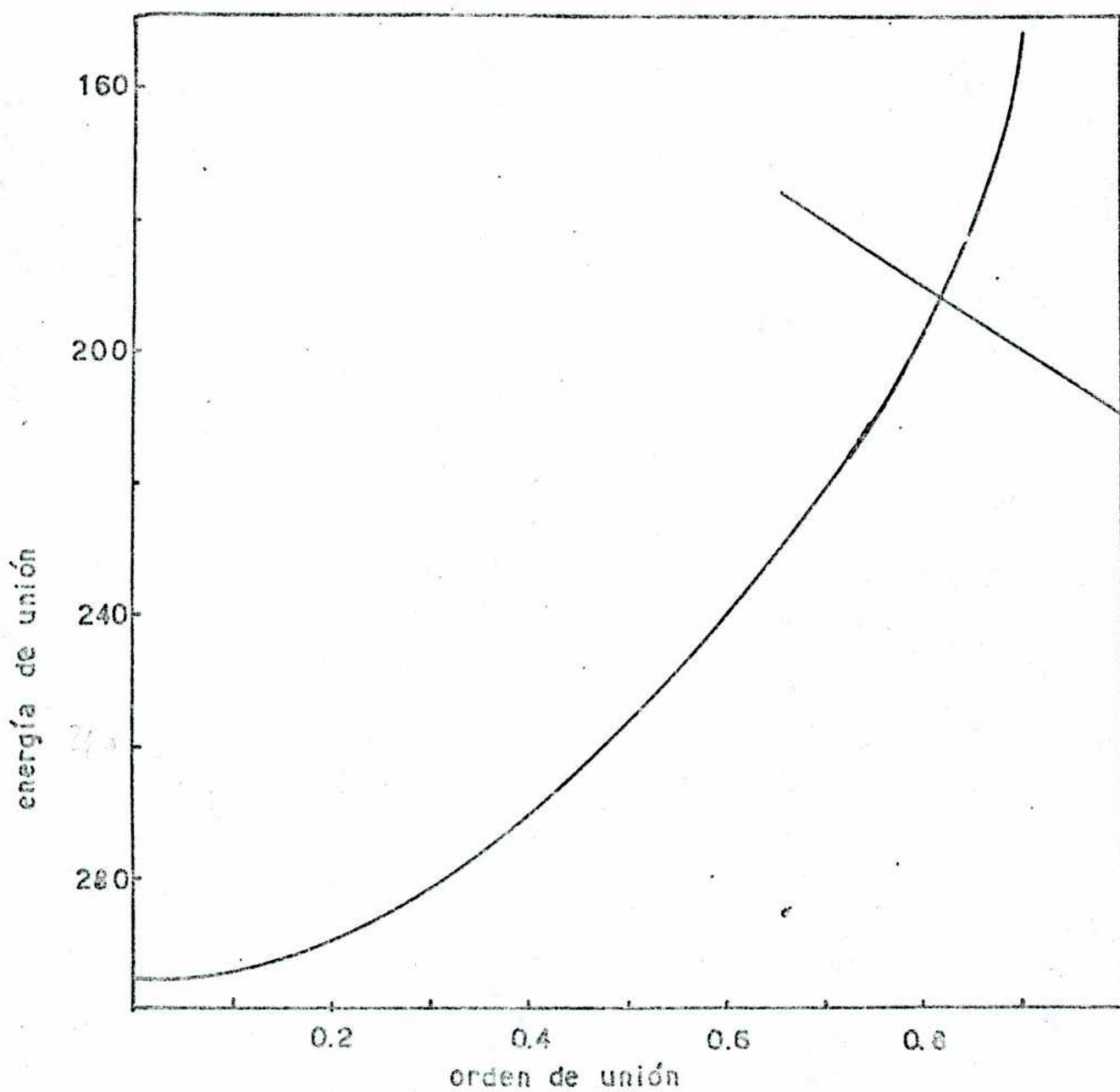


FIGURA 40: Curvas de energía para la r.d.h. sobre la ecuación de vínculo al postulado de Johnston para el estado inicial.

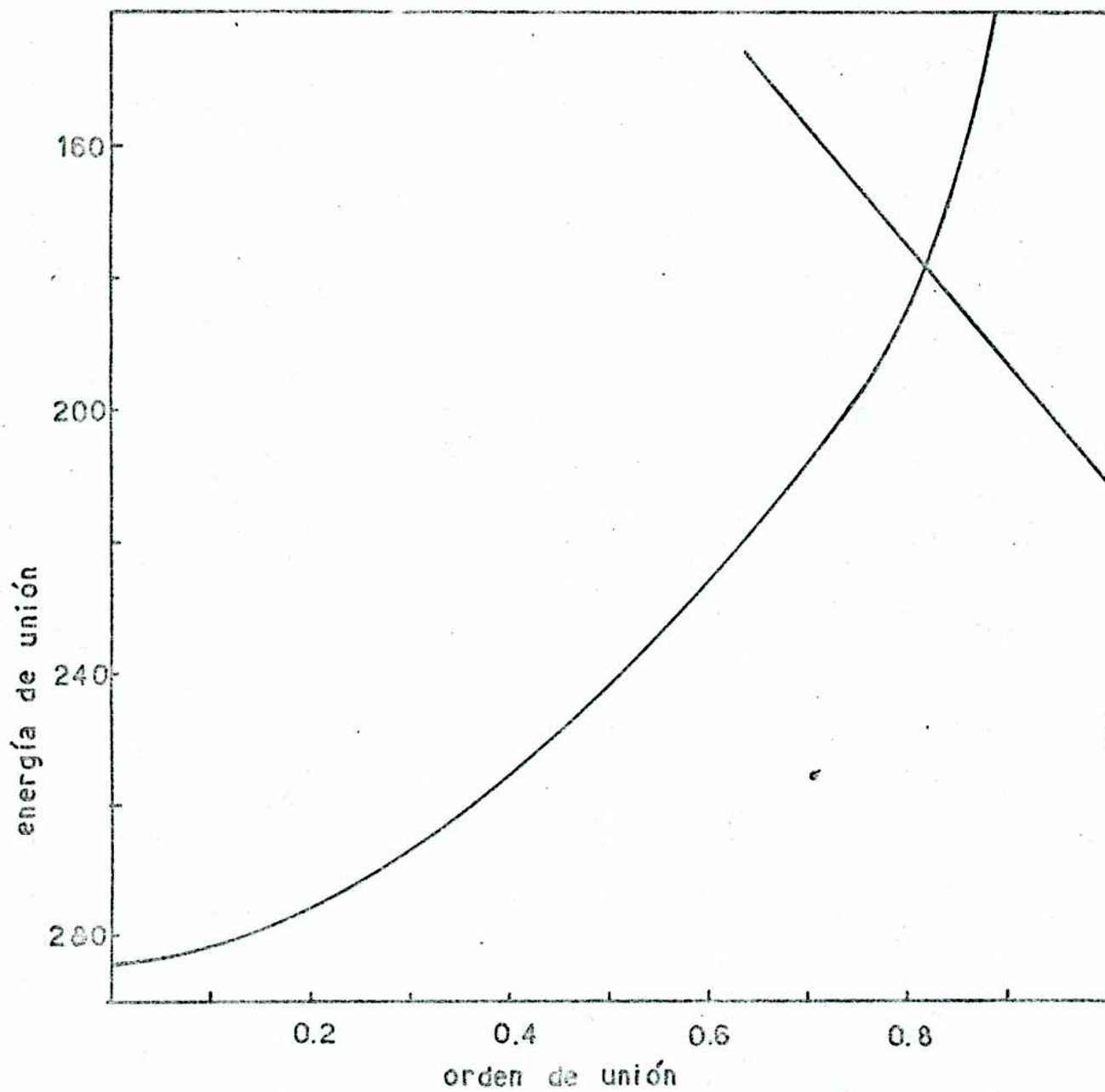


FIGURA 41: Curvas de energía para la r.d.h. sobre la consi-
derando los órdenes de unión clásicamente

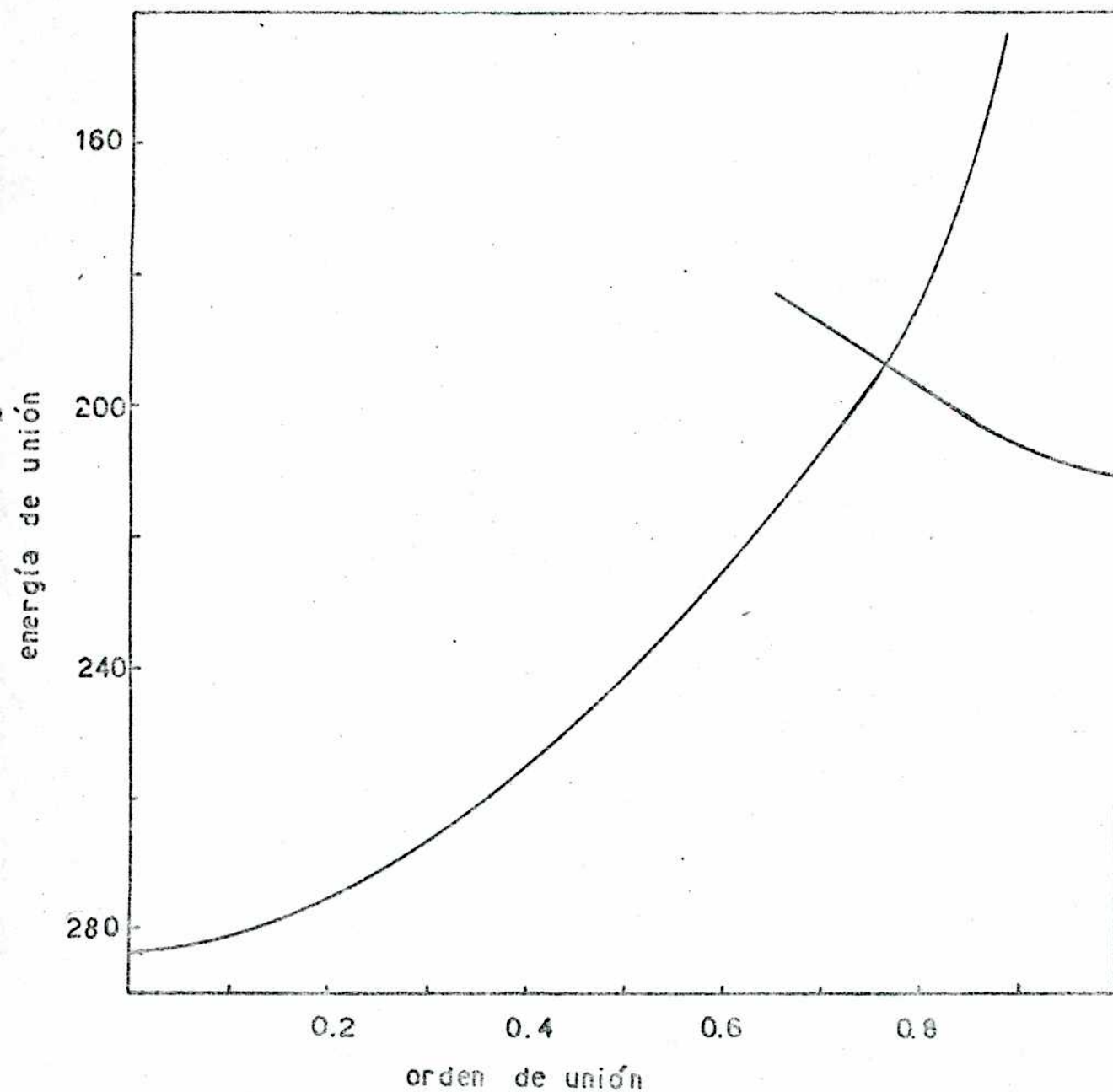


FIGURA 43: Curvas de energía para la r.d.h. sobre su asunción de válido el postulado de Johnston para el estado inicial.

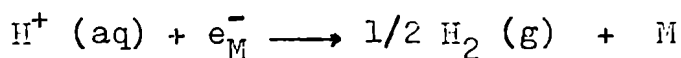
valores de la distancia de apantallamiento para cada metal se han calculado de acuerdo con la ecuación () bajo la suposición de que el número de electrones libres por átomo es igual al número del grupo de la Tabla Periódica al cual pertenece el metal en cuestión (Ver Tabla XXXI).

Los valores de la energía clásica de activación (E_c) se pueden obtener gráficamente a partir de las figuras y los valores obtenidos, suponiendo la validez del postulado de Johnston en complejo activado o en toda la curva del estado inicial, están dados en la Tabla XXXII junto con los valores experimentales. Vemos allí que los valores calculados para E_c son consistentemente mayores que los valores experimentales y que los resultados obtenidos suponiendo que la hipótesis de Johnston sólo se aplica al estado activado son bastante mayores que los que surgen de suponer que el orden total se conserva durante toda la "trayectoria" sobre la curva del estado inicial.

Los valores obtenidos se pueden analizar considerando la ecuación de Temkin para la energía experimental de activación de una reacción de electrodo:

$$E_{\text{exp}} = E_c + \sum h \nu_i + RT - \beta \Delta H \quad ()$$

donde ΔH se refiere a la variación de entalpía de la hemireacción:



El término $\sum h \nu_i$ se refiere a la corrección debida a los niveles de vibración fundamentales de los reactivos y del complejo activado. Este término se puede estimar a través de la siguiente consideración: dado que en el estado acti

T A B L A XXXI

Metal	λ^{-1} Å	$F_{1s} \cdot 10^{-5}$ dyn/cm	$F_{2s} \cdot 10^{-5}$ dyn/cm	$F_{3s} \cdot 10^{-5}$ dyn/cm	a Å ⁻¹
Hg	0,62	1	7,5(76)	5,5(76)	2,22(76)
Cu	0,55	1	4,7(165)	3,0(165)	1,47(165)
Ni	0,77	1	4,7(165)	---	---
Au	0,59	1	---	---	---

Metal	R_{1s} Å	R_{2s} Å	R_{3s} Å	D_{2s} kcal/mol	D_{3s} kcal/mol
Hg	1,05	1,6(76)	1,8(76)	53(165)	81(76)
Cu	1,05	1,4(165)	1,6(165)	67(165)	113(165)
Ni	1,05	1,4(165)	1,6(165)	71(165)	---
Au	1,05	---	---	71(165)	---

TABLA XXXI: Datos empleados para cada metal.

T A B L A XXXII

Metal	E_c	E'_c	E_{exp}
Hg	42	30	21()
Cu	33	21	10-11(166)
Ni	28	18	9(166)
Au	32	18	9(184)

TABLA XXXII: Comparación de los valores obtenidos por el método presentado en este trabajo sin considerar la interacción química del hidrógeno con el metal (E_c) y considerando esa interacción (E'_c), con los valores experimentales.

vado las uniones que intervienen en el proceso son más débiles que las uniones de los estados inicial y final es admisible suponer que las frecuencias de vibración de dichas uniones no completas serán menores que las correspondientes a las mismas uniones antes de que se produzca la activación.

Para estimar un límite superior (en valor absoluto) para este término es necesario recordar que, de acuerdo con nuestro modelo para la reacción de descarga, las uniones H-O que no participan en la transferencia de protón pueden considerarse inalteradas durante el proceso de activación, por lo tanto sus frecuencias de vibración serán las mismas en el estado inicial o en el estado activado; del mismo modo, las frecuencias vibracionales del átomo de metal en el sólido serán las mismas en el estado activado y en el estado inicial, por lo tanto, el término vibracional se reducirá a:

$$h(\nu_{\text{str}}^{\#} + \nu_{\phi})$$

donde ν_{str} y ν se refieren a las frecuencias reales del complejo activado y ν_{H^+} es la frecuencia de vibración de la unión que se rompe en el ion hidronio. Para obtener este valor debe tomarse en consideración que, de acuerdo al modelo, la molécula H_3O^+ se comporta como una molécula diatómica y por lo tanto, la frecuencia de vibración de esta unión se debe obtener como un promedio sobre las tres frecuencias vibracionales del ion hidronio. Este valor se puede obtener considerando que la función de partición vibracional de la molécula "diatómica" $(\text{H}-\text{CH}_2)^+$ debe ser:

$$q_{\text{vibr}}^{\dagger} = (q_{\text{vibr}_{\text{H}_3\text{O}^+})^{1/3} \quad (278)$$

Recordando que la función de partición vibracional se puede escribir como:

$$q_{\text{vibr}} = \prod \left(\sinh \frac{h}{2kT} \right)^{-1} \quad (279)$$

y tomando los valores de frecuencias vibracionales de H_3O^+ dados por Walrafen⁽¹⁴⁶⁾ se obtiene, empleando la ecuación (278) el valor 4700 cm^{-1} para la frecuencia correspondiente a la molécula "diatómica" $(\text{H}-\text{OH}_2)^+$. Este valor corresponde a una energía de $6,7 \text{ kcal/mol}$. De acuerdo con lo señalado respecto de los valores de las frecuencias del complejo activado y teniendo en cuenta los resultados obtenidos a través del método BEBO es razonable suponer un valor de 5 kcal/mol como el máximo valor que puede tomar el término vibracional.

A partir de esta estimación del término vibracional, se puede calcular, en cada caso, los valores de la variación de entalpía de la hemirreacción, obteniéndose los resultados de la Tabla XXXIII suponiendo un valor del coeficiente de transferencia igual a $0,5$ para todos los casos. Respecto de estos resultados, un trabajo reciente de Trasatti⁽⁴⁵⁾ ha mostrado que la variación de entalpía de la hemirreacción que nos preocupa no puede tomar valores demasiado grandes en valor absoluto, especialmente los valores positivos de ΔH difícilmente puedan ir más allá de unas 15 kcal/mol . Estas conclusiones de Trasatti se ajustan bastante bien a nuestro análisis, especialmente al caso en que se supone válida la hipótesis de Johnston mientras no se ha alcanzado el complejo activado. En el caso del Hg, para el que hay consenso casi unánime acerca de que el paso determinante es el de descarga, el valor de ΔH que se obtiene está dentro de los límites de Trasatti. Para Cu, Ni y Au, si

T A B L A XXXIII

Metal	E_c	E_{exp}	ΔH
-----	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
Hg	42	21	32
Cu	33	11	32
Ni	28	9	28
Au	32	9	36

Metal	E'_c	E_{exp}	ΔH
-----	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
Hg	30	21	8
Cu	21	11	10
Ni	18	9	8
Au	18	9	8

TABLA XXXIII: Valores de la entalpía de hemirreacción obtenidos para los electrodos analizados utilizando la hipótesis clásica (valores en la parte superior de la tabla) y considerando válido el postulado de Johnston para el estado inicial.

bien los valores de ΔH son un poco altos, debe recordarse que la carencia de datos sobre las moléculas MH^+ nos obligó a utilizar datos de los monohidruros y, por ende, los valores de energía de activación clásica que se obtienen serán más altos que los que surgirían si se dispusiera de los datos para las especies cargadas, con la consiguiente disminución del valor de ΔH . Vale decir que, desde el punto de vista energético, los valores obtenidos por la aplicación del método desarrollado suponiendo la validez del postulado de Johnston desde el estado inicial hasta que se alcanza el estado activado, son aceptables.

Si consideramos los resultados desde el punto de vista mecanístico veremos que los mismos son consistentes. En efecto, el valor de energía de activación que se obtiene para el mercurio es bastante próximo al valor real, en tanto que los valores que surgen para los otros tres casos deben ser sensiblemente disminuidos al introducir los valores de energía de unión de las moléculas ion MH^+ . Esto, también, está de acuerdo con la experiencia, ya que el paso determinante en la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre Hg es el paso de descarga en tanto que sobre Cu,⁽¹⁸⁴⁾ Ni⁽¹⁶⁶⁾, y Au⁽¹⁸⁵⁾ el paso determinante parece ser el de ion + átomo, aún cuando hay alguna discrepancia al respecto⁽¹⁶⁶⁾.

Nuestros resultados pueden corresponder a valores de Energía de activación para el paso de descarga menores que las energías de activación experimentales, lo que correspondería a un paso determinante ion + átomo, o pueden también dar valores cercanos a la energía experimental. De cualquier manera, muestran que, energéticamente, la suposición de que el paso determinante es el de descarga en cátodos de Cu o de Ni, no es ilógica.

Otro aspecto interesante en los resultados obtenidos y que se debe señalar es el acuerdo cualitativo entre los valores experimentales y los valores calculados. Este hecho, y los señalados arriba, muestran que el método trabaja bastante bien, sobre todo si se comparan sus resultados con los obtenidos por otros métodos teóricos, y es de esperar que con el acopio de datos y de más información sobre el comportamiento de las superficies metálicas y su unión con iones sencillos, sus resultados y, aún, sus mismos fundamentos puedan ser sensiblemente mejorados y extendidos, p.ej. a casos de electrodeposición.

CONCLUSIONES

Un análisis cuidadoso de los modelos teóricos presentados para explicar la r.d.h. reveló que, en todos los casos, - las aproximaciones utilizadas correspondían a modelos sobresimplificados en los cuales la influencia del metal sobre el proceso había sido subestimada. Reconociendo la importancia que este efecto debe tener sobre el proceso analizamos el paso de descarga utilizando primero una modificación del método BEBO que lo adapta al caso electroquímico y, luego, un método de construcción de curvas de energía potencial a partir del postulado de conservación del orden de unión. Los resultados que se obtuvieron, sobre todo en el último caso, permiten sostener que es imprescindible la consideración de los efectos electrostáticos del metal en cualquier análisis de procesos de electrodo. Además, se confirma la hipótesis de que el paso de descarga procede a través de una transferencia de protón como paso determinante. El método muestra poseer algún valor como criterio auxiliar en la determinación de mecanismos si se dispone de los datos espectroscópicos necesarios.



Carlos Miguel Marschoff



Dr. Pedro J. Aragón
Jefe del Laboratorio
de Electroquímica


```

0001      *3=(2.4N1A2/(6-1-1-1-2-0N11=2.100.50)  (G-1.7/1101N2)=12. GCRHY 970
0002      1) CCRHY 500
0003      FFU=(-1.0E+03)1C.2=1E1+2+317/11/MIC31/FRH1 98 CCRHY 900
0004      30C 1F11025.EG.111 M17E(3.180) CCRHY1000
0005      F11=(F00N2X(F56N1C12/(MIC+NR2)  CCRHY1010
0006      F22=(F00N1)C(F56N2C)/(MIC+N2C) CCRHY1020
0007      F33=(F56-FR01)N2Z1N(C+N2C) CCRHY1030
0008      F44=(3.123) F56FRU,F11F22.F12 CCRHY1040
0009      F33=1082 CCRHY1050
0010      FF=(R1)OR2F35=(F1)OR2)=0.5/2.00/14.00000) CCRHY1060
0011      G11=41L19M13 CCRHY1070
0012      G22=0U=0U3 CCRHY1080
0013      G12=0U3 CCRHY1090
0014      U3=0N11/1U2=2.100U2/1U1=0.100U3=11.7/1R2=2.10.1/1R1=2.102.1/1R CCRHY1100
0103      1R211 CCRHY1110
0104      F33=FF) CCRHY1120
0105      LAG=G33+R33 CCRHY1130
0106      NUP1=(R0P+C.5)/DPI CCRHY1140
0107      F=U/ANU/C CCRHY1150
0108      M17E(3.130) F11.LMU.FREQ CCRHY1160
0109      JMU=(G11-G22-G12+G122)01F22+F11-F12+121 CCRHY1170
0110      CAD1=-1.10IG11011+G22+G122+G122+G12) CCRHY1180
0111      GAC2=11 CCRHY1190
0112      KAT7=UAD10GAD1-4.4GND2+1ND CCRHY1200
0113      J14N1Z.LT.0.1 GO TO 60 CCRHY1210
0114      KATZ=SUM1+KAT1 CCRHY1220
0115      LO1=(GAD1-KAT1)/12.00000) CCRHY1230
0116      LO2=(GAD1-KAT1)/12.00000) CCRHY1240
0117      LOD2=-1 02 CCRHY1250
0118      FSTR=L10100C.91/DPI CCRHY1260
0119      FSTR=FSTR/C CCRHY1270
0120      FTR=L10200.51/DPI CCRHY1280
0121      FTRNG=FTR/C CCRHY1290
0122      W17E(3.140) FSTR.FTR CCRHY1300
0123      IF(FR01.GT.0.1) GO TO 300 CCRHY1310
0124      GO TO 305 CCRHY1320
0125      300 F=FR01+FR01 FSTR=AND.FSTR.GT.0.1 GO TO 310 CCRHY1330
0126      GO TO 315 CCRHY1340
0127      310 FSTR=FTR CCRHY1350
0128      315 SUMF=TR1E(3.150)2.00000.00000. CCRHY1360
0129      SUMF=C2.00000.FSTR CCRHY1370
0130      M17E(3.175) FREQ.FSTR.F01.F02.F03.F04 CCRHY1380
0131      F0=C+C2.00000.SUMF=SUMFTR/C.100000 CCRHY1390
0132      M17E(3.175) EC.TE0 CCRHY1400
0133      GO 350 1-1.2 CCRHY1410
0134      FREQ=FR01000R/171198.1 CCRHY1420
0135      EST0=FSTR+EC/171198.1 CCRHY1430
0136      P51NH=(EST0/FREQ)-E3DT=FR010000.1)1E1P1XSTR1-NP4=XSTR1 CCRHY1450
0137      P01V11000.1000000((ALOG1C171775N1H74N1C17100000E1C71E01) CCRHY1460
0138      DLT=PP1P01A(115+T(1)0FR01V8)0000001000000000000000000000000000 CCRHY1480
0139      100 CCRHY1480
0140      FTRNG=F01.000000171198.1 CCRHY1490
0141      1F1025.NF.T11 681025.NF.TR11 CCRHY1500
  
```

```

0141      M17E(3.210) PDIRY(11.PDIRY(21.DLTM.EE0P CCRHY1510
0142      F56=(1.150N1)=3.0F254200.3.0F31000.00N1)0N2C/111(C+02C) CCRHY1520
0143      KL=D1541.0N100P1000000000000000000000000000000000000000000000000000000000 CCRHY1530
0144      F=0F160 CCRHY1540
0145      EL=EC/N CCRHY1550
0146      11-1121 CCRHY1560
0147      1F1025.EG.111 GO TO 300 CCRHY1570
0148      1000 CONTINUE CCRHY1580
0149      GO TO 40 CCRHY1590
0150      40 M17E(3.185) CCRHY1600
0151      GO TO 50 CCRHY1610
0152      20 M17E(3.110) CCRHY1620
0153      GO TO 50 CCRHY1630
0154      40 CONTINUE CCRHY1640
0155      50 ALOM.ORTIENYO PARA LA SORDIACIION EN CCRHY1650
0156      PUNC=100 CCRHY1660
0157      NU=100 CCRHY1670
0158      M=2 CCRHY1680
0159      ALA=0.90 CCRHY1690
0160      ALI=0.000000 CCRHY1700
0161      VLAB=31.5 CCRHY1710
0162      VL=0.31 CCRHY1720
0163      CALL PLOT(NU,NU,NU,N,N,NU,NU,PUNC,ALA,AL,VL,VL) CCRHY1730
0164      M17E(3.1C2) CCRHY1740
0165      M17E(3.22C) (BD1)NY1,1-1,NY1 CCRHY1750
0166      M17E(3.101) CCRHY1760
0167      M17E(3.220) (BD1)3,3-3,NV1 CCRHY1770
0168      50 CALL EXIT CCRHY1780
0169      END CCRHY1790
  
```

SCALAR MAP					
SYMBOL	LOCATION	SYMBOL	LOCATION	SYMBOL	LOCATION
11	144	NY	145	A2	146
D15	154	D15	150	D15	167
FR	160	F13	170	F25	190
R2	180	A	184	RU1	188
FRNU	194	F51	198	F61	198
F3	204	F	206	1023	206
AN	200	WC	100	BC	207
R	206	KA	100	RT	100
F56	204	MIC	100	NR2	100
F11	200	F1	100	F2	200
G11	220	F22	210	F12	214
LM2	244	NY	244	G12	246
G22	240	M17	244	FREQ	250
FTR	250	M12	244	LD1	254
XSTR	270	SUMF	250	LD2	254
EC	264	FSTR	250	SUMF1	250
ALIA	248	PSTR	250	SUMF2	250
		FR01	250	DCTR	270
		FRU	250	F56	280
		FR2	250	N	294
		FR3	250		
		FR4	250		
		FR5	250		
		FR6	250		
		FR7	250		
		FR8	250		
		FR9	250		
		FR0	250		
		FR1	250		
		FR2	250		
		FR3	250		
		FR4	250		
		FR5	250		
		FR6	250		
		FR7	250		
		FR8	250		
		FR9	250		

ARRAY MAP					
SYMBOL	LOCATION	SYMBOL	LOCATION	SYMBOL	LOCATION
PDIRY	240	F	290	NY	240
		FR	290	VLAB	240

REFERENCIAS

- 1.- J.Mizuguchi y T.Sato, J. Res. Inst. Catal. Hokk. Univ., 38, 148 (1970).
- 2.- K.Sugino y T.Sekine, J.Electrochem.Soc., 104, 497 (1957)
- 3.- H.Kita, remitido al J.Res.Inst.Catal.Hokk.Univ.
- 4.- F.T.Bacon y T.M.Fry, Proc.Royal Soc. A334 427 (1973)
- 5.- C.M.Marschoff y P.J.Aragón, remitido a Acta Científica Venezolana.
- 6.- B.E.Conway, "Theory and principles of electrode processes" The Ronald Press Co., New York, 1965.
- 7.- J.Horiuti, en "Transactions Symp. Electrode Processes", E.Yeager (Ed.), John Wiley & Sons, New York, 1961.
- 8.- J.Horiuti, Ann.N.Y.Acad.Sci., 213, 5 (1973)
- 9.- J.Horiuti, Ann.N.Y.Acad.Sci., 213, 46 (1973)
- 10.- R.W.Gurney, Proc. Royal Soc., A134, 137 (1931)
- 11.- J.A.V.Butler, Proc. Royal Soc., A157, 423 (1936)
- 12.- V.G.Levich, en "Advanced Treatise on Physical Chemistry", Vol. IXB, Electrochemistry, H.Eyring, D.Henderson y Y. Jost (Eds.), Academic Press, New York, 1971
- 13.- A.J.Appleby, J.Electroanal.Chem., 51, 1 (1974)
- 14.- E.A.Moelwyn-Hughes, "Physical Chemistry", Pergamon Press. Londres, 1961.
- 15.- J.N.Ager, Ann.Reports, 54, 5 (1947)
- 16.- J.Horiuti y M.Polanyi, Acta Physicochim. URSS, 2, 505 (1935)
- 17.- J.Horitui y M.Polanyi, Id., 16, 169 (1942)
- 18.- J.O'M.Bockris y D.B.Matthews, en Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 6, J.O'M.Bockris y B.E.Conway (Eds.) Plenum Press, New York, 1971.

- 19.- B.E.Conway y J.O'M.Bockris, J.Chem.Phys., 26, 532 (1957)
- 20.- S.Glasstone, K.J.Laidler y H.Eyring, "Theory of rate processes", Mc-Graw Hill Book Co., New York, 1941
- 21.- A.J.Appleby, J.O'M.Bockris y R.K.Sen, en Physical Chemistry Series One, Vol.6, Electrochemistry, J.O'M.Bockris (Ed.), MTP International Review of Science, Butterworths, Londres, 1973
- 22.- R.Parsons y J.O'M.Bockris, Trans.Faraday Soc. 54, 1053 (1958)
- 23.- J.O'M.Bockris y D.B.Matthews, Proc.RoyalSoc. A292, 479 (1966)
- 24.- J.O'M.Bockris y D.B.Matthews, J.Chem.Phys. 44, 298 (1966)
- 25.- J.O'M.Bockris, S.Srinivasan y D.B.Matthews, Disc. Faraday Soc. 39, 219 (1965)
- 26.- B.E.Conway, Can.J. of Chem. 37, 178 (1959)
- 27.- B.E.Conway y M.Salomon, J.Chem.Phys., 41, 3169 (1965)
- 28.- B.E.Conway y M.Salomon, Ber.Bunsenges.Physik.Chem., 68, 331 (1964)
- 29.- B.E.Conway y M.Salomon, Disc. Faraday Soc., 39, 223 (1965)
- 30.- M.Salomon y B.E.Conway, Ber.Bunsenges.Physik.Chem. 69, 669 (1965)
- 31.- K.J.Laidler, en Modern Aspects of Electrochemistry, Vol.3 J.O'M.Bockris y B.E.Conway (Eds.), Butterworths, Londres. 1964.
- 32.- C.Lamy, J.Chim.Phys., 70, 823 (1973)
- 33.- L.Landau y E.M.Lifshitz, "Quantum Mechanics", Addison-Wesley, Reading, 1965.
- 34.- P.Fong, "Elementary Quantum Mechanics", Addison-Wesley, Reading, 1962.

- 35.- K.J.Laidler, "Theories of chemical reaction rates", Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1969.
- 36.- L.Landau, Phys. Z. Spwietunion, 1, 88 (1932)
- 37.- L.Landau, Id. 2, 46 (1932)
- 38.- C.Zenner, Proc. Royal Soc. A137, 696 (1932)
- 39.- C.Zenner, Id. A140, 666 (1933)
- 40.- D.R.Bates, Proc. Royal Soc., A257, 22 (1960)
- 41.- C.A.Coulson y K.Zalewski, Id., A268, 437 (1962)
- 42.- R.Parsons, en Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 1. J.O'M.Bockris, (Ed.), Butterworths, Londres, 1954
- 43.- H.Lange y K.Wiedemann, Z.Elektrochem., 47, 568 (1941)
- 44.- A.Frumkin, Ergeb.Exact.Naturwiss., 7, 235 (1928)
- 45.- S.Trasatti, J.Electroanal.Chem., 52, 313 (1974)
- 46.- B.E.Conway y J.O'M.Bockris, Can.J.Chem., 35, 1124 (1957)
- 47.- D.C.Grahame, Chem.Rev. 41, 441 (1947)
- 48.- D.C.Grahame, J.A.C.S., 79, 2093 (1957)
- 49.- B.Topley y H.Eyring, J.A.C.S., 55, 5058 (1933)
- 50.- C.E.H.Bawn y G.Ogeden, Trans. Farady Soc, 30, 432 (1934)
- 51.- C.Eckart, Phys.Rev., 35, 1303 (1930)
- 52.- S.G.Christov, Z.Electrochem. 62, 567 (1958)
- 53.- S.G.Christov, Z.Phys.Chem. 212, 40 (1959)
- 54.- S.G.Christov, Z.Electrochem. 64, 840 (1960)
- 55.- S.G.Christov, Z.Phys.Chem., 214, 40 (1960)
- 56.- S.G.Christov, Electrochim.Acta, 4, 194 (1961)
- 57.- S.G.Christov, Electrochim.Acta, 4, 306 (1961)
- 58.- B.Post y C.F.Hiskey, J.A.C.S., 72, 4203 (1950)

- 59.- B. Post y C.F.Hiskey, J.A.C.S., 73, 161 (1951)
- 60.- J.O'M.Bockris y D.B.Matthews, Electrochim.Acta, 11, 143 (1966)
- 61.- J.O'M.Bockris, D.B.Matthews y E.Gileadi, Electrochim. Acta,
- 62.- J.O'M.Bockris y S.Srinivasan, J.Electrochem. Soc. 111, 844 (1964)
- 63.- T.Keii y T.Kodera, J.Res.Inst. Catlysis Hokk.Univ., 2, 1 (1951)
- 64.- H.F.Halliwell y S.C.Nyburg, Trans. Faraday Soc., 59, 1126 (1963)
- 65.- D.B.Matthews, Tesis doctoral, Universidad de Pensilvania, 1965.
- 66.- M.A.V.Devanathan, J.O'M.Bockris y K.Müller, Proc. Royal Soc, A274, 55 (1963)
- 67.- H.S.Johnston, Adv. Chem.Phys., 3, 131 (1960)
- 68.- H.S.Johnston y C.Rapp, J.A.C.S., 83, 1 (1961)
- 69.- J.H.Davy, C.R.Guerra, H.S.Johnnton, C.F.Weaver y C.E. Young, J.Chem.Phys., 41, 1517 (1964)
- 70.- L.Amdur, J.Chem.Phys. 17, 844 (1949)
- 71.- O.Klein y E.Lange, Z.Electrochem. 43, 570 (1937)
- 72.- F.Hund, Z.Physik. 32, 1 (1925)
- 73.- G.Ehrlich, J.Chem.Phys., 31, 1111 (1959)
- 74.- A.K.Vijh y A. Bélanger, Z. Physik.Chem.N.F., 83, 173 (1973)
- 75.- B.E.Conway y D.J.MacKinnon, J.Electrochem.Soc., 116, 1665 (1969)
- 76.- M.Salomon, C.G.Enke y B.E.Conway, J.Chem.Phys., 43, 3989 (1965)

- 77.- H.S.Johnston y P.Goldfinger, *J.Chem.Phys.* 37, 700 (1962)
- 78.- W.F.Libby, *J.Phys.Chem.*, 56, 863 (1952)
- 79.- J.Weiss, *Proc. Royal Soc.*, A222, 128 (1954)
- 80.- G.Gamow, *Z.Physik.*, 51, 204 (1928)
- 81.- R.J.Marcus, B.J.Zwolinski y H.Eyring, *Chem.Rev.*, 55, 157 (1955)
- 82.- R.J.Marcus, B.J.Zwolinski y H.Eyring, *J.Phys.Chem.*, 58 432 (1954)
- 83.- K.J.Laidler, *Can.J.Chem.*, 37, 138 (1959)
- 84.- E.Sacher y K.J.Laidler, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 396 (1963)
- 85.- N.S.Hush, *J.Chem.Phys.*, 28, 962 (1958)
- 86.- N.S.Hush, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 557 (1961)
- 87.- M.I.Temkin, *Zh.Fiz.Khim.*, 22, 1081 (1948)
- 88.- R.Parsons y E.Passeron, *J.Electroanal. Chem.*, 12, 524 (1966)
- 89.- R.A.Marcus, *J.Chem.Phys.*, 24, 966 (1956)
- 90.- R.A.Marcus, *Id.* 24, 979 (1956)
- 91.- R.A.Marcus, *Discuss. Faraday Soc.*, 29, 21 (1960)
- 92.- R.A.Marcus, *Trans. Symp. on Electrode Processes*, E. Yeager (Ed.), John Wiley & Sons, New York, 1961
- 93.- R.A.Marcus, *J.Phys.Chem.*, 67, 853 (1963)
- 94.- R.A.Marcus, *Ann.Review of Phys. Chem.*, 15, 155 (1964)
- 95.- R.A.Marcus, *J.Chem.Phys.*, 43, 679 (1965)
- 96.- R.A.Marcus, *J.Chem.Phys.*, 43, 1598 (1965)
- 97.- R.A.Marcus, *Electrochim.Acta*, 13, 995 (1968)
- 98.- A. Münster, "Classical Thermodynamics", John Wiley & Sons, New York, 1971

- 99.- C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics",
John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966
- 100.- C.J.F. Böttcher, "Theory of Electric Polarization",
Elsevier - North Holland, Amsterdam, 1957
- 101.- E.W. Cowan, "Basic Electromagnetism", Academic Press,
New York, 1968
- 102.- J.O'M. Bockris, 145^o Reunión de la Electrochemical So-
ciety, San Francisco, 1974
- 103.- V.G. Levich y R.R. Dogonadze, Dokl. Akad. Nau. URSS, 124,
123 (1959)
- 104.- V.G. Levich y R.R. Dogonadze, Id. 133, 158 (1960)
- 105.- V.G. Levich y R.R. Dogonadze, Coll. Czech. Chem. Commun. 26,
193 (1961)
- 106.- V.G. Levich y R.R. Dogonadze, Conferencia de la CITCE,
Moscú, 1963
- 107.- R.R. Dogonadze y Yu. A. Chizmadzhev, Dokl. Akad. Nauk URSS,
144, 1077 (1962)
- 108.- R.R. Dogonadze y Yu. A. Chizmadzhev, Id. 145, 849 (1962)
- 109.- R.R. Dogonadze y Yu. A. Chizmadzhev, Id. 150, 333 (1963)
- 110.- R.R. Dogonadze, A.M. Kuznetsov y V.G. Levich, Electrochim.
Acta, 13, 1025 (1968)
- 111.- V.G. Levich, en Adv. Electrochem. and Electrochem. Engine-
ering, Vol. 4, P. Delahay (Ed.), John Wiley & Sons, New
York, 1965
- 112.- M. Born y K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices"
Oxford University Press, 1954
- 113.- V.G. Levich, R.R. Dogonadze, F.D. German, A.M. Kuznetsov
y Yu. Kharkats, Electrochim. Acta, 15, 353 (1970)

- 114.- L.I.Krishtalik, *Electrochim.Acta*, 13, 1045 (1968)
- 115.- L.I.Krishtalik, en Adv. in Electrochem. and Electroch. Eng., Vol. 7, P.Delahay (Ed.), John Wiley & Sons, New York, 1970
- 116.- R.R.Dogonadze, J.Ulstrup y Yu. Kharhats, *J.Electroanal. Chem.*, 39, 47 (1972)
- 117.- R.R.Dogonadze, J.Ulstrup y Yu.Kharkats, *Id.* 43, 161 (1974)
- 118.- P.P.Schmidt, *J.Phys.Chem.*, 77, 488 (1972)
- 119.- P.P.Schmidt, *J.Chem.Phys.*, 56, 2775 (1972)
- 120.- P.P.Schmidt, *J.Chem.Phys.*, 58, 4384 (1973)
- 121.- P.P.Schmidt, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, 69, 1105,(1973)
- 122.- P.P.Schmidt y H.B.Mark, *J.Chem.Phys.*, 58, 4290 (1973)
- 123.- P.P.Schmidt, *J.Phys.Chem.*, 78, 1684 (1974)
- 124.- P.P.Schmidt, remitido a *J.Solution Chem.*
- 125.- P.P.Schmidt y J.Ulstrup, remitido a *Nature*
- 126.- T.Yamamoto, *J.Chem.Phys.*, 33, 281 (1960)
- 127.- O.Essin, *Acta Physicochem. URSS*, 13, 429 (1930)
- 128.- H.Nürnberg, *Studien Min. Modernen Technik...* (1969) (citado en la referencia 21.
- 129.- J.O'M.Bockris y N.Azzam, *Trans.Faraday Soc.*, 48, 145 (1952)
- 130.- A.J.Arvia y S.L.Marchiano, "Los fenómenos de transporte en electroquímica", Comisión de investigaciones científicas de la provincia de Buenos Aires, (1972)
- 131.- A.J.Arvia, curso de "Cinética de electrodos", Mérida 1974

- 132.- A.T.Hubbard, comunicación personal
- 133.- J.C.Light, Adv. Chem.Phys., 19, 1 (1971)
- 134.- H.S.Johnston y C.Farr, J.A.C.S., 85, 2544 (1963)
- 135.- J.O.Hirschfelder, C.F.Curtiss y R.B.Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley & Sons, New York, 1954
- 136.- L.Pauling, J.A.C.S., 69, 542 (1947)
- 137.- S.Sato, J.Chem.Phys., 23, 592 (1955)
- 138.- J.O.Hirschfelder y J.W.Linnet, J.Chem.Phys., 18, 130 (1950)
- 139.- R.M.Badger, J.Chem.Phys., 2, 128 (1934)
- 140.- H.S.Johnston y P.Goldfinger, J.Chem.Phys., 31, 700 (1962)
- 141.- E.B.Wilson, J.C.Decius y P.Cross, "Molecular vibrations" Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1955
- 142.- B.E.Conway, en Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 3, J.O'M.Bockris y B.E.Conway (Eds.), Butterworths, Londres, 1964
- 143.- K.J.Laidler, en "Catalysis", P.H.Emmett (Ed.), Rheinhold Publ.Co., New York, 1953
- 144.- G.Nemethy y H.A.Scheraga, J.Chem.Phys., 36, 3382 (1962)
- 145.- C.G.Swain y R.F.W.Bader, Tetrahedron, 10, 182 (1960)
- 146.- G.E.Walrafen, J.Chem.Phys., 36, 1035 (1962)
- 147.- Ver referencia 47.
- 148.- Ver referencia 48.
- 149.- R.Parsons, en Adv. in Electrochem. and electrochem. Engineering, Vol. 1, P.Delahay (Ed.), John Wiley & Sons, New York, 1961.

- 150.- B.E.Conway, "Electrochemical Data", Elsevier Publ. Co. Houston, 1952
- 151.- A.K.Covington y T.Dickinson, "Physical Chemistry of Organic Solvent Systems", Plenum Press, New York, 1973
- 152.- D.Posadas y A.J.Arvia, *Electrochimica Acta*, 18, 205 (1973)
- 153.- R.A.Fifer y J.Schiffer, *J.Chem.Phys.*, 52, 2664 (1970)
- 154.- J.B.Bates, E.R.Lippincott, Y.Mikawa y R.J.Jakobsen, *J. Chem.Phys.*, 52, 3731 (1970)
- 155.- J.R.Smith, S.C.Ying y W.Kohn, *Phys.Rev.Let.*, 30, 610 (1973)
- 156.- L.H.Thomas, *Proc.Camb.Phil.Soc.*, 23, 542 (1927)
- 157.- E.Fermi, *Z.Phys.*, 48, 73 (1928)
- 158.- N.H.March, *Adv. Phys.* 6, 1 (1957)
- 159.- J.W.Gadzuk, *J.Phys.Chem. Solids*, 30, 2307 (1969)
- 160.- P.R.Antoniewicz, *J.Chem.Phys.*, 56, 1711 (1972)
- 161.- J.Heinrichs, *Phys.Rev.*B8, 1346 (1973)
- 162.- D.M.Newns, *J.Chem.Phys.*, 50, 4572 (1969)
- 163.- R.Gomer y L.W.Swanson, *J.Chem.Phys.*, 38, 1613 (1963)
- 164.- G.W.Castellan, "Physocal Chemistry", Addison-Wesley Publ. Co. Reading, 1972.
- 165.- G.Herzberg, "Spectra of Diatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold Publ. Co., New York, 1950
- 166.- J.O'M.Bockris, en Modern Aspects of Electrochemistry, Vol 1, J.O'M.Bockris (Ed.), Butterworths, Londres, 1954
- 167.- S.Benson, "Introduction to Chemical Kinetics", Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1964
- 168.- H.Schey, *Phys.Rev.*, 137, A709 (1965)

- 169.- R. Smoluchowski, Phys. Rev. 60, 661 (1941)
- 170.- C. Herring y M.H. Nichols, Rev. Mod. Phys. 21, 228 (1949)
- 171.- J.W. Gadzuk, Surface Sci., 6, 133 (1967)
- 172.- J. Bardeen, Surface Sci., 2, 385 (1964)
- 173.- P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- 174.- J.R. Smith, Phys. Rev., 181, 522 (1969)
- 175.- J.R. Smith, Tesis doctoral, Universidad de Ohio (1970)
- 176.- S. Trasatti, J. Electroanal. Chem., 39, 163 (1972)
- 177.- D.J. Barclay, Id., 44, 47 (1973)
- 178.- N.V. Joshi, comunicación personal
- 179.- D.D. Eley y P.R. Norton, Proc. Royal Soc., A314, 301 (1970)
- 180.- Handbook of Chemistry and Physics, 48a. edición, R.C. Weast (Ed.), The Chemical Rubber Co., Cleveland, 1967
- 181.- B.J. Hopkins y S. Usami, Surface Sci. 28, 423 (1970)
- 182.- R. Parsons, Trans. Faraday Soc., 54, 1053 (1958)
- 183.- W.M. Mueller, J.P. Blackledge y G.G. Libowitz (Eds.), "Metal Hydrides", Academic Press, New York, 1968)
- 184.- A.T. Kuhn y M. Byrne, Electrochim. Acta, 16, 391 (1970)
- 185.- B.E. Conway, E.M. Beatty y P.A.D. DeMaine, Electrochim. Acta, 7 39 (1962)