ESTUDI VOLTAMÈTRIC DE L'INDIGO CARMÍ

VICTÒRIA SALVADÓ i FAUST SANZ
DEPARTAMENT DE QUÍMICA. COL·LEGI UNIVERSITARI DE GIRONA. U.A.B.
DEPARTAMENT DE QUÍMICA-FÍSICA. UNIVERSITAT DE BARCELONA.

1. INTRODUCCIÓ

El comportament electroquímic de l'indigo carmí ha estat l'objecte d'un treball general[1].

En polarografia clàssica, hom ha esbrinat la presència d'una pre-ona d'adsorció del tipus descrit per Bŕdicka[2], tot treballant en medi àcid fins un pH = 7,5.

L'estudi[1], fet per voltamètria amb variació linial de potencial, no ha assolit totes les possibilitats experimentals possibles, ni tan sols ha estat comparat amb els desenvolupament teòrics dels darrers anys[3, 4]. Laviron[3] havia presentat uns estudis teòrics dels pics d'adsorció que apareixen en voltamètria amb variació lineal de potencial, considerant que seguien una isoterma de Langmuir. En darrers treballs[5], a causa de les anomalies que presentaven alguns compostos, hom va fer noves consideracions teòriques, tenint en compte l'existència d'interaccions entre les molècules adsorbides, que senyalen cap a una isoterma de Frumkin.

Aleshores, la fita d'aquesta treball és el dur a terme un estudi sistemàtic de la resposta i-E en sotmetre el sistema a una variació lineal de potencial, la qual cosa ens permetrà de conèixer millor el procés d'adsorció del despolaritzant i els seus productes de reducció, i d'assolir el càlcul dels paràmetres d'interacció molecular, fet important tant de forma absoluta com per a possibles càlculs posteriors que algú pugui fer, o per a d'altres tècniques d'estudi a empendre.

2. TÈCNICA EXPERIMENTAL

El sistema de mesura forneix un conjunt de recerca típic amb tres elèctrodes, format per:

- Una cel·la tipus convencional termotatada a 25° C, amb dos compartiments, a fi i efecte de separar l'elèctrode auxiliar de la disolució problema, mitjançant una placa porosa i agar-agar, per evitar qualsevol reacció secundaria al contra-elèctrode.
- Un generador de funcions de la marca TACUSSEL, tipus G.S.T.A.P.
- Un potenciostat, també TACUSSEL, tipus P.R.T. 20-2X.
- Un oscil·lògraf marca TEKTRONIC R-5103 N amb dos mòduls (amplificadors diferencials) models 5A20-N i 5A21-N, que ens donen les coordenades horitzontals i verticals respectivament.

L'elèctrode de treball és un elèctrode de gota pendent, a fi d'obtenir una àrea de gota constant, fet que ha estat comprovat efectuant diverses corbes en les mateixes condicions i obtenint una àrea de gota A=1, 17 ± 0,04 mm^2; la reproducibilitat manual de l'àrea comporta una desviació del 1 %, i la marca de l'elèctrode és METROM mod. E-410 amb capilar METROM Mod. EA-842.120.

L'elèctrode de referència és un elèctrode de calomelanus saturat marca RADIOMETER Mod. K-40, i l'elèctrode auxiliar és una làmina de platí introduida dins una dissolució saturada amb clorur potàssic.

Hom mesura l'intensitat del corrent mitjançant la caiguda de potencial entre els borns d'una resistència calibrada de 1000 Ω en els amplificadors diferencials (horitzontal i vertical).

D'altres mesures de la resposta i-E amb l'elèctrode de gota pendent s'han realitzat amb un multipolaròg rat AMEL Mod. 471 i amb la cel·la abans esmentada.

Per realitzar les mesures s'han preparat dissolucions d'indigo carmí de la casa MERCK; altres productes utilitzats han estat acetat sòdic, àcid acètic i clorur potàssic, també de la casa MERCK, reactius purificats per a anàlisi.

Com és usual, les dissolucions s'han desoxigenat prèviament amb un corrent de nitrogen purificat per sals de vanadi (II).

3.1. ESTUDI EXPERIMENTAL

En tot procés que comporti una forta adsorció per part de l'elèctrode, com és el cas tractat aci, i que impliqui per tant fenòmens de recobriment importants, la variació de la concentració de l'electròlit ocasiona canvis substancials en el mecanisme del procés electròlic global. En efecte, la saturació d'una monocapa situada damunt l'elèctrode origina noves disposicions de les molècules restants a la disolució en el moment de la reducció. Hi ha diverses disposicions possibles i llur escaïença depèn de la concentració del despolaritzant.

Alhora, podem definir uns intervals de concentracions per als quals hom observa respostes diferents en els experiments fets, en els que hom ha fet ús de la tècnica de voltametria amb variació lineal del potencial.

Anomenarem concentració màxima o límit a la concentració a la qual es presenta el primer canvi dràstic en el comportament del sistema, i de bell antuvi la podem assimilar a la concentració a la qual es forma la monocapa

[1] VICTORIA ORTEGA, Tesi Doctoral. Universitat de Barcelona.
[2] R. BŘDICKA, Z. Elektrochem., 48 (1942), 278. Collect. Czech. Chem. Commun., 12 (1947), 522.
[3] E. LAVIRON, Bull. Soc. Chim. France (1967), 717.
[4] E. LAVIRON, J. Electroanal. Chem., 52 (1974), 355.
[5] E. LAVIRON, J. Electroanal. Chem., 52 (1974), 395.

de saturació damunt l'elèctrode. A aquesta concentració límit, la corba i-E ens dóna només un pic força definit que presenta totes les característiques dels pics anomenats d'adsorció.

Per a concentracions molt superiors a la límit, hom ha observat diversos pics que corresponen a les diferents possibilitats de disposició del despolaritzant quan es verifica la reducció, o adsorbit de manera diferent, o bé en el pla exterior de Helmholtz, o formant una segona capa d'adsorció, etc.

Per a concentracions intermitjas, el sistema presenta la complexitat pròpia de qualsevol zona de transició.

3.1.1. Zona de concentració $Co^* < Co^*$ límit

La figura I mostra la resposta obtinguda per a la concentració d'indigo carmí de $1{,}2 \times 10^{-5}$ M. Cal tenir present que en les condicions de treball escollides, la concentració límit és aproxximadament de 2×10^{-5} M; per tant, la concentració que correspon a la representació és inferior a la límit.

No obstant, la concentració escollida ($1{,}2 \times 10^{-5}$M) es relativament propera al valor de la límit, a fi i efecte d'evitar els defectes de mesura originats per la presència d'una intensitat capacitiva de la doble capa.

Els pics catòdic i anòdic són simètrics respecte l'eix d'abscisses, com preveu el comportament teòric dels pics d'adsorció[3, 5]. La teoria també preveu una variació líneal de la intensitat de pic amb la velocitat d'escombrada, quan la reducció del despolaritzant te lloc en estat adsorbit, fet que no succeix, quan la reducció es fa en el pla exterior de Helmholtz.

La taula I, recull totes les caracteristiques de las variables (i, E) per a un interval de velocitats que oscil·la de 0,5 a 3 v/s, en aquesta taula es pot observar com a velocitats baixes es manté el mateix valor de E pic, per a la corba de reducció i la d'oxidació, és a dir que la simetria respecte l'eix d'abscisses és quasi bé perfecte. A mesura que augmenta la velocitat, la simetria és va perden mica a mica i per tant els valors de E red. i E ox es van diferenciant cada vegada més. Hem de tenir en compte que al no haver utilitzat per realitzar aquestes experiències un compensador I.R.[6], no es pot asegurar que les distorsions que presenten les corbes no siguin degudes a aquest fet, al qual lògicament dóna lloc a distorsions en les corbes proporcionals a la velocitat d'escombrada.

A velocitats d'escombrada baixes, al mantenir-se la simetria de les corbes, com ja hen dit abans, es poden mesurar gràficament las intensitats dels pics d'adsorció, sense cometre errors de mesura deguts a altres factors electroquímics, com podia ésser la presencia d'una intensitat capacitiva.

Al representar gràficament la intensitat dels pics de reducció en front de la velocitat d'escombrada, s'obté una línia recta que passa per l'origen de coordenadas, aquest fet coincideix amb el comportament teòric previst per als pics d'adsorció i ens assegura que el procés de reducció es produeix amb l'adsorció del despolaritzant i dels seus productes de reducció (fig. II).

La corba i-E obtinguda experimentalment s'ha assimilat a la teoria desenvolupada per Laviron[5], en el cas que el procés d'adsorció seguis una isoterma de Frumkin.

En aquest cas, la pendent de la representació gràfica abans esmentada correspon a l'expresió teòrica:

$$\frac{dI_p}{dv} = 3{,}76 \cdot 10^6 \cdot A \cdot n^2 \cdot \Gamma_0(t_1) \cdot \frac{1}{4 - 2vG\theta_t} \qquad (1)$$

d'on coneixent el valor de Γ_0 (t_1) pot obternir-se el valor del paràmetre d'interacció $vG\theta_t$.

El valor de Γ_0 (t_1) s'ha obtingut mesurant les diferents àreas envoltades per les corbes de reducció.

El valor obtingut per al $vG\theta_t$ mig de totes les corbes de reducció es:

$$vG\theta_t = -1{,}284$$

Fent el mateix procediment de mesura per a les corbes d'oxidació, representem la variació de la intensitat de pic amb la velocitat d'escombrada, el que ens dóna també una línia recta que passa per l'origen de coordenades, el que demostra que aquets pics també tenen les característiques dels pics d'adsorció.

Mesurant les àreas envoltades per les corbes d'oxidació, obtenim un valor de Γ_0 (t_1) similar a l'obtingut per a les corbes de reducció (Taula V), com ja podria preveure's, puix les corbes són simètriques.

$$\Gamma_0(t_1) = 5{,}3 \cdot 10^{-11} \frac{mol}{cm^2}$$

TAULA 1

Co = $1{,}2 \times 10^{-5}$ M Vi = 0 mv V (v/seg)	pH = 5,05 Àrea de l'elèctrode = 1,8 mm² Ip reducció (μA.)
0,5	1,65
0,8	2,55
1,0	2,80
1,4	4,0
1,7	4,8
2,0	5,5
2,5	6,0
3,0	7,12

3.1.2. Evolució de la resposta voltamètrica amb $Co^* \rightarrow Co^*$ límit.

Escollida una concentració ($2{,}5 \times 10^{-5}$ M), lleugerement per damunt de la límit ($2{,}0 \times 10^{-5}$ M), apareix un nou pic E_{R_2} que presenta tanmateix les característiques dels pics d'adsorció, puix la variació de la intensitat de pic amb la velocitat d'escombrada és líneal. El pic obtingut a concentracions mes baixas E_{R_1} desapareix a mesura que es dóna l'aparició de E_{R_2} (fig. IV. Taula II).

Aquest fet senyala que no es tracta d'un desplaçament del pic E_{R_1} vers potencials més negatius, sino més bé d'un canvi en el procés de reducció de les molècules adsorbides que té lloc a l'augmentar la concentración del despolaritzant i produeix l'aparició del nou pic E_{R_2}.

A la fig. IV, es pot observar també, el pic d'oxicació E_{O_2} que correspòn al pic de reducció E_{R_2} i que es trobe desplaçat vers potencials positius respecte E_{O_1}. A l'estudiar la Taula VI es veu que els potencials de pic de E_{R_2}, E_{O_2} es troben desplaçats simètricament respecte al potencial dels pics E_{R_1}, E_{O_1}.

Laviron[7] proposa un tractament matemàtic per aquest cas de pèrdua de simetria de les corbes voltamètricas d'adsorció respecte a l'eix de potencials, i dóna diverses solucions, segons les característiques dels paràmetres d'interacció de les molècules adsorbides. A aquest fenomen, Laviron, l'anomena efecte d'histèrisis i coincideix el front abrupte que presenten les corbes polarogràfiques d'aquesta substància, amb el potencial on s'observa el pic

[6] F. GARREAU i J. M. SAREANT, J. Electroanal. Chem.
[7] E. LAVIRON, J. Electroanal. Chem. 63 (1975), 245.

E_{R_2} en las nostres corbes voltamètriques.

A concentracions molt superiors a Co* límit (5.10^{-5} M i 10^{-4} M) només s'observa un pic d'adsorció, el E_{R_2} (fig. V. Taula II), totalment definit i més agut que E_{R_1}.

Per configurar las seves característiques com a pic d'adsorció fem la representació gràfica de la intensitat de pic en front de la velocitat d'escombrada, i en efecte, obtenim una línia recta que passa per l'origen de coordenades (fig. VI).

TAULA II

V = 0,8 v/ s Velocidad d'escombrada. Tots els potencials venen donats en mV.

C (M)	E_{R_1}	E_{R_2}	E_{R_3}	E_{R_4}	E_{O_1}	E_{O_2}
$1,2 \times 10^{-5}$ M	−193					−193
$2,0 \times 10^{-5}$ M	−188	−198			−162	
$2,5 \times 10^{-5}$ M		−216		−269	−157	
$5,0 \times 10^{-5}$ M		−219	−257	−280	−150	
$1,0 \times 10^{-M}$		−225	−259	−282	−150	
V = 1,0 v/ s						
$1,2 \times 10^{-5}$	−193					−193
$2,0 \times 10^{-5}$ M	−188	−199			−160	
$2,5 \times 10^{-5}$ M		−213		−271	−153	
$5,0 \times 10^{-5}$ M		−226	−261	−283	−147	
$1,0 \times 10^{-4}$ M		−222	−263	−285	−149	
v = 1,2 v/ s						
$1,2 \times 10^{-5}$ M	−193					−193
$2,0 \times 10^{-5}$ M	−188				−161	−180
$2,5 \times 10^{-5}$ M	−197	−215	−264		−151	
$5,0 \times 10^{-5}$ M		−226	−261	−283	−147	
$1,0 \times 10^{-4}$ M		−223	−265	−288	−149	
V = 1,4 v/ s						
$1,2 \times 10^{-5}$ M	−193					−193
$2,0 \times 10^{-5}$ M	−187	−223	−270		−161	−180
$2,5 \times 10^{-5}$ M	−188	−205	−269		−151	
$5,0 \times 10^{-5}$ M		−226	−263	−284	−150	
$1,0 \times 10^{-4}$ M		−229	−266	−289	−151	

A potencials més negatius apareixen dos pics (E_{R_3}, E_{R_4}) dels que s'ha intentat d'esbrinar les característiques representant també la intensitat del pic en front la velocitat d'escombrada i la seva arrel quadrada (fig. VII). En aquest cas, la mesura de la intensitat es fa difícil degut al solapament dels dos pics; però, no obstant, fent un anàlisi gràfic de les corbes s'ha comprovat que la regressió de la recta que s'obté al representar I_p/v per al pic E_{R_3}, es pitjor que la de la representació $I_p/\sqrt{v}$, i que aquesta darrera passa per l'origen de coordenades, E_{R_3} doncs, semble presentar les característiques d'un pic de difusió, fet que va recolzat per la diferència de potencial existent entre aquest pic de reducció E_{R_3} i el seu corresponen d'oxidació (E_{O_2}) (Taula II).

L'altre pic E_{R_4}, no presenta ni les característiques adients als pics d'adsorció, ni als de reducció, sinó les previstes per Laviron[3] per als pics que ell anomena de reordenació.

En efecte, quand hom realitza una segona escombrada, el pic E_{R_4} desapareix (fig. VIII), i simplement s'observa el pic de difusió E_{R_3}, en certs casos aquest pic es desplaça lleugerament vers potencials més positius, i és perfectament simètric.

3.1.3. Estudi quantitatiu dels pics d'adsorció E_{R_1}, E_{R_2} al llarg de la concentració

Segons hem especificat en l'apartat 3.1.1., el pic E_{R_1}, que es presenta a concentracions per sota de la límit, té las característiques dels pics d'adsorció; per a aquesta concentració ($1,2 \cdot 10^{-5}$M) havíem trobat un valor per al paràmetre d'interacció $vG\theta_t = 1,284$ i en mesurar la quantitat d'electricitat deduïda de las corbes voltamètriques obteníem la concentració superficial de despolaritzant damunt l'elèctrode:

$$\Gamma_0(t_1) = 5,3 \times 10^{-11} \text{ mol./ cm}^2$$

Per a una concentració de $2,0 \times 10^{-5}$M, molt a prop de la límit, en la qual podem suposar que la monocapa de molècules adsorbides per l'elèctrode està ja saturada, és a dir que hem arribat al recobriment màxim, la Taula III ens dóna les mesures de la quantitat de l'electricitat, la concentració superficial i els paràmetres d'interacció ($vG\theta_t$) per a diverses velocitats d'escombrada. Puix que en aquest cas Γ_0 (T_1) ens dóna la concentració superficial màxima, podem calcular l'àrea total ocupada per una molècula de despolaritzant, que esdevé aleshores de 148 Å, valor que correspon justament a l'àrea obtinguda mitjançant les corbes i = f (t) i a partir del temps de màxim recobriment[8].

A concentracions elevades (5×10^{-5} M i 10^{-4} M), molt per damunt de la límit, el pic d'adsorció E_{R_2} dóna lloc a una concentració superficial del mateix ordre, que la de $2,0 \times 10^{-5}$M (Taula III).

En aquesta taula es pot observar que malgrat ésser del mateix ordre, la concentració superficial es un xic inferior a la que es presenta a la concentració límit ($2,0 \times 10^{-5}$M), aquestas dades podrien senyalar possiblement l'existència d'una ordenació diferent de las molècules adsorbides, en el moment de reduir-se, en el cas de que la concentració de l'elèctrolit sigui superior a la límit.

TAULA III

Àrea d'elèctrode = 1,17 mm²

C (M)	$\Gamma_0(t_1)$ (mol/ cm²)	$vG\theta_t$
$1,2 \times 10^{-5}$	$5,3 \times 10^{-11}$	−1,284
$2,0 \times 10^{-5}$	$1,12 \times 10^{-10}$	−1,955
$5,0 \times 10^{-5}$	$1,12 \times 10^{-10}$	−0,650
$1,0 \times 10^{-4}$	$0,99 \times 10^{-10}$	0,273

Els valors de $\Gamma_0(t_1)$ i de $vG\theta_t$ d'aquesta taula son valors mitjans.

Si calculem el paràmetre d'interacció $vG\theta_t$ per a aquestes concentracions ($5,0 \times 10^{-5}$ M i 10^{-4}M) Taula III, mitjançant l'equació[1] i els comparem amb els obtinguts per a les concentracions ($1,2 \times 10^{-5}$M i 10^{-5} M) Taula III, es pot veure que el valor de $vG\theta_t$ varia de valors molt negatius per al pic E_{R1} fins a valors lleugerement positius per al pic E_{R2} a concentracions per damunt de la límit. Tot tenint present que $G = a_o + a_R - 2a_{oR}$, θ_t representa el recobriment total de l'elèctrode, és a dir, que per a concentracions per damunt de la límit es pràcticament constant i v (nombre de molècules d'aigua desplaçades per una molècula de despolaritzant) no presenta variació; el canvi de valors de $vG\theta_t$ depèn tan sols de les variacions de a_o, a_R o bé a_{oR}. Si la funció G esdevé més positiva pot, aleshores, ésser degut a que les interaccions a_o, a_R s'esdevinguin més atractives o bé les interaccions a_{oR} menys atractives o més repulsives.

[8] MISERICORDIA ROIG, Tesina. Universidad de Barcelona.

4 DISCUSSIÓ

Tal com hom ha esmentat, els treballs que figuren a la bibliografia sobre l'estudi teòric de l'aparició de pre-ones d'adsorció en polarografia només tracten d'una manera sencilla el procés de formació d'una monocapa de molècules adsorbides damunt l'elèctrode i la seva posterior reducció mitjançant un procés normal en el pla exterior de Helmholtz.

En un treball posterior de Guidelli[9], hom pot trobar un tractament matemàtic més elaborat per a la formació de l'esmentada pre-ona d'adsorció tot bassant-se en les propietats termodinàmiques del procés d'adsorció; aquest procés es completament reversible i s'obté un valor de ΔG més petit si la reducció té lloc en estat adsorbit i si els productes de reducció del despolaritzant es troben, també, en estat adsorbit, que en el cas de que la reducció del despolaritzant i la disposició de les molècules dels seus productes de reducció siguin diferentes que en el procés d'adsorció. Guidelli crea àdhuc un model teòric del procés, en el qual s'estudia la possibilitat de formació d'una segona capa de molècules adsorbides damunt la monocapa abans formada; l'aplicació d'aquest model teòric al blau de metilé sembla correcta donada la concordància de les dades experimentals amb les dades simulades teòricament.

En el cas de l'índigo-carmí, el model de formació d'una monocapa de molècules del despolaritzant damunt l'elèctrode, que es manté constant malgrat els canvis que es facin en les condicions experimentals del sistema, no sembla correcte.

A concentracions baixes, com s'ha comentat al paràgraf 3.1.1., el comportament de la substància estudiada segueix la teoria més simple de formació d'una monocapa de molècules adsorbides damunt de l'elèctrode tant per al procés de reducció del despolaritzant, com per als producte d'aquesta reducció.

Ara bé, en augmentar la concentració, l'estructura de la monocapa abans formada canvia, donant lloc a variacions en les interaccions entre les molècules adsorbides que en una primera hipòtesi, hom pot atribuir a que les forces de Van der Waals entre les molècules es transformen en un veritable enllaç que podría donar lloc a la formació de polímers.

Aquest fet, tindria com a conseqüència que els valors del potencial de semi-ona o, tant se val, del potencial de pic en voltametria, no coincideixen amb els de la teòria desenvolupada per Laviron o Guidelli.

En el paràgraf 3.1.2., hom ha comentat la desaparició del pic E_{R_1}, que s'observa a concentracions baixes per sota de la límit, a mesura que apareix el pic E_{R_2}; aquest fet que es dóna en voltametria, es pot assimilar a la formació d'un front vertical en la pre-ona polarogràfica quan treballem a concentracions elevades per damunt de la límit, aquest comportament s'observa per l'índigo-carmí i d'altres substàncies ja esmentades per Laviron.

Davant de les dades experimentals que es donen en el present treball podem comentar que la teoria desenvolupada per Laviron no es del tot aplicable per a aquest tipus de substàncies (l'indigo-carmí i d'altres).

És a dir, la teoria donada per Laviron o Guidelli per a l'estudi de les corbes d'adsorció només es aplicable, a concentracions per damunt de la límit, a un cert tipus de molècules que presentin interaccions diferents a les estudiades en aquest treball, independentment de que a concentracions baixes, per sota de la límit, es pugui aplicar segons sembla a qualsevol tipus d'interacció molecular.

L'afirmació donada abans, de que a l'índigo-carmí no se li pot aplicar la teoria desenvolupada per Laviron, ve recolzada experimentalment quan hom realitza unes escombrades succesives. Com s'ha dit al paràgraf 3.1.2., a la primera escombrada apareix un pic secundari, E_{R_4}, del tipus anomenat per Laviron de reordenament molecular que desapareix al verificar una segona escombrada; en aquesta segona escombrada, hom pot observar que el potencial d'aparició del pic de difusió E_{R_3} esdevé més positiu i coincideix amb el valor del potencial estàndar de reducció en l'elèctrode de platí, damunt del qual l'índigo-carmí no s'adsorbeix.

Aquest fet experimental ens asegura que el pic E_{R_4} es realment un pic de reordenament molecular; si el pic E_{R_3} apareix a la primera escombrada a potencial més negatiu això vol dir que la reducció de les molècules al pla exterior de Helmholtz ve dificultada en la primera escombrada per la naturalesa de la capa de molècules adsorbides damunt l'elèctrode, que posteriorment es reordena, donant lloc a una oxidació i una segona reducció a potencials que es corresponen al potencial estàndar ja esmentat.

Com a conclusió final, podem dir que per al model de formació d'una monocapa de molècules adsorbides i la seva posterior reducció al pla exterior de Helmholtz, cadascun dels sistemas a estudiar pot presentar altres formes de complexitat i no tan sols la proposada per Guidelli de formació d'una segona capa de molècules adsorbides damunt de la primera.

No obstant, per a la substancia aquí estudiada caldria, per esbrinar definitivament que el model de Guidelli no és aplicable, fer una simulació a partir dels valors de les constants d'interacció per a les corbes polarogràfiques de l'índigo-carmí i comprobar si de fet, no es pot aplicar aquest model també tenim que comentar, que en una primer estudi les corbes $i = f(t)$ obtingudes per a l'indigo-carmí, en un altre tesina, presenten, com s'ha dit al paràgraf 3.1.3., concordància amb les nostres conclusions i s'aparten molt de les corbes $i = f(t)$ obtingudes pel blau de metilé i simulades per Guidelli.

[9] GUIDELLI i col., J. Electroanal. Chem., 84 (1977), 235.

APÈNDIX

CÀLCUL DE Γ_0 (t_1)

La quantitat d'electricitat es dedueix mesurant l'àrea de les corbes de reducció per cadascuna de les velocitats d'escombrada.

$$Q = I \times t = A\ (cm^2) \cdot \frac{H\ (v) \cdot V\ (v)}{1000 \cdot X\ (cm^2) \cdot V(v/s)} = C$$

La concentració superficial màxima, Γ_0 (t_1), ve donada per:

$$\Gamma_0\ (t_1) = \frac{Q \cdot (C)}{n \cdot A \cdot F}$$

n = N.º d'elèctrons
A = Àrea de l'elèctrode
F = Faraday

CÀLCUL DE L'ÀREA OCUPADA PER UNA MOLÈCULA DE DESPOLARITZANT

$$A = \frac{1}{\Gamma_0(t_1) \cdot \frac{mol.}{cm^2} \cdot \frac{6{,}023 \cdot 10^{23} molec}{1\ mol.} \times \frac{1\ cm^2}{10^{16} Å^2}} = \frac{Å^2}{molec.}$$

RESUM

En aquest estudi sobre l'índigo carmí, hom ha observat que el procés de reducció en l'elèctrode es diferent al del blau de metilè, substància que també presenta preona d'adsorció en polarografia. La formació i l'estructura de la primera pel·lícula molecular damunt l'elèctrode s'altera quan es fa compacta i els canvis en les interaccions moleculars fan més difícil la reducció.

La presència d'un pic voltamètric no reproduïble en escombratges succesius pot fer pensar en la formació d'una segona pel·lícula adsorbida damunt la primera amb una nova reordenació de les molècules.

SUMMARY:

Even if both the indigo red and the methylene blue show a prewave adsorption it has been observed in the following work that the reduction process on the electrode of the first one is different than for the second one. The formation and the stucture of the first molecular film on the electrode undergoes an alteration when it becomes compact and the changes in the molecular interactions make the reduction process more difficult.

The presence of a non reproducible voltametric peak in successive sweeping times could be indicative of the formation of a second adsorption film with a new reordenation of the molecules.

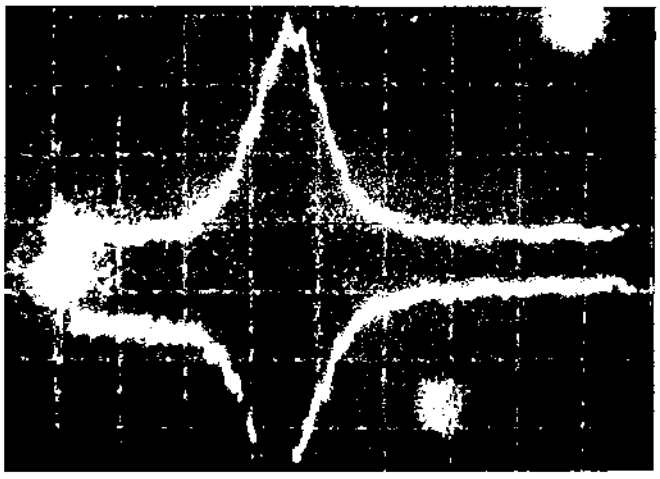


Fig. I

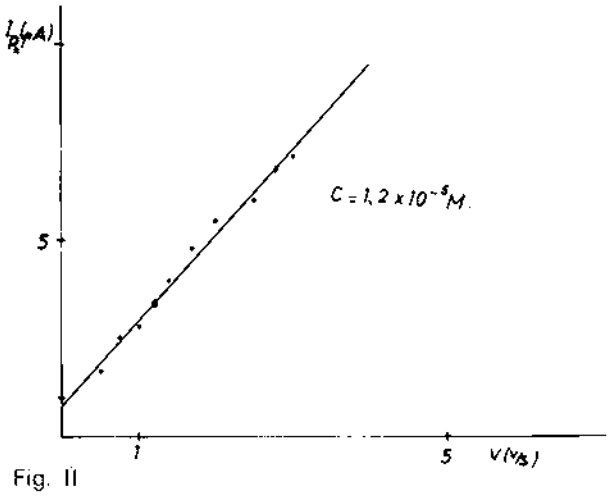
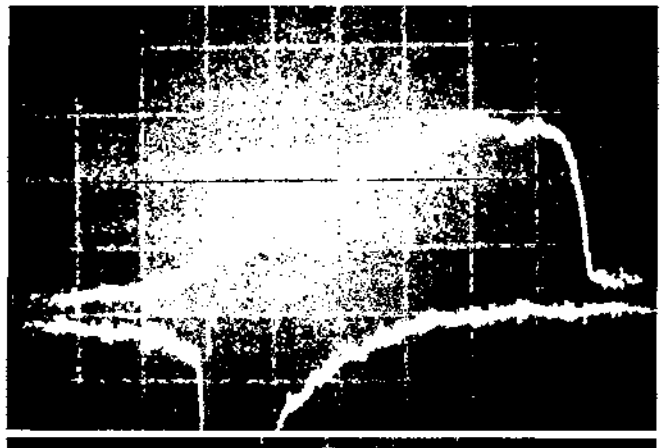


Fig. II



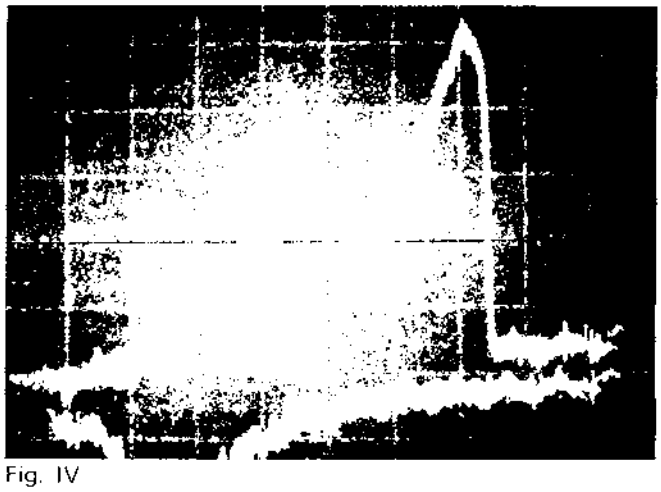


Fig. IV

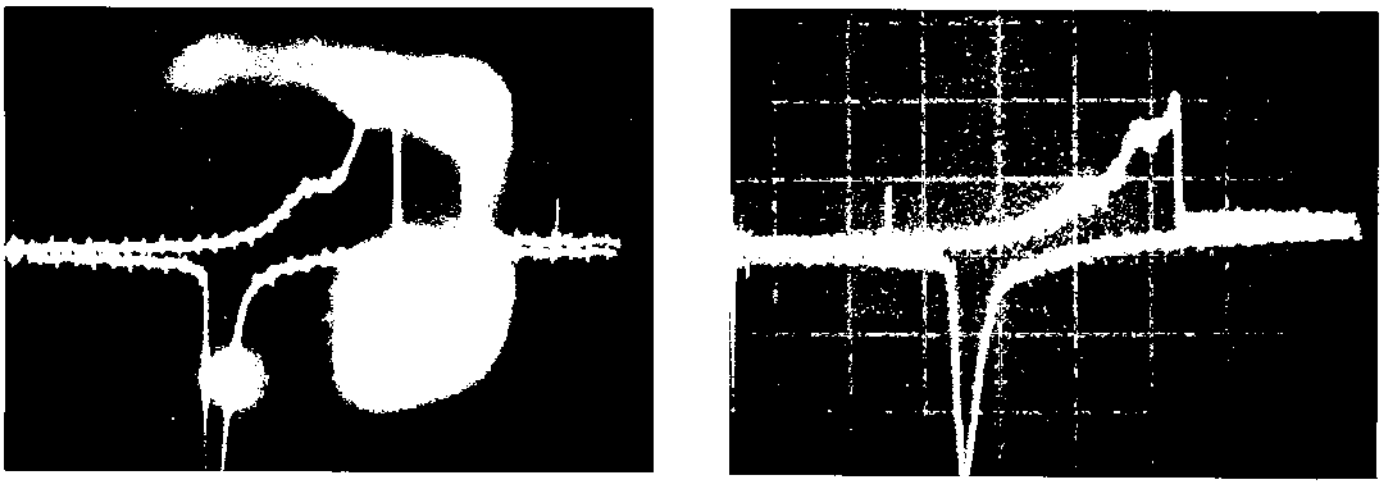


Fig. V

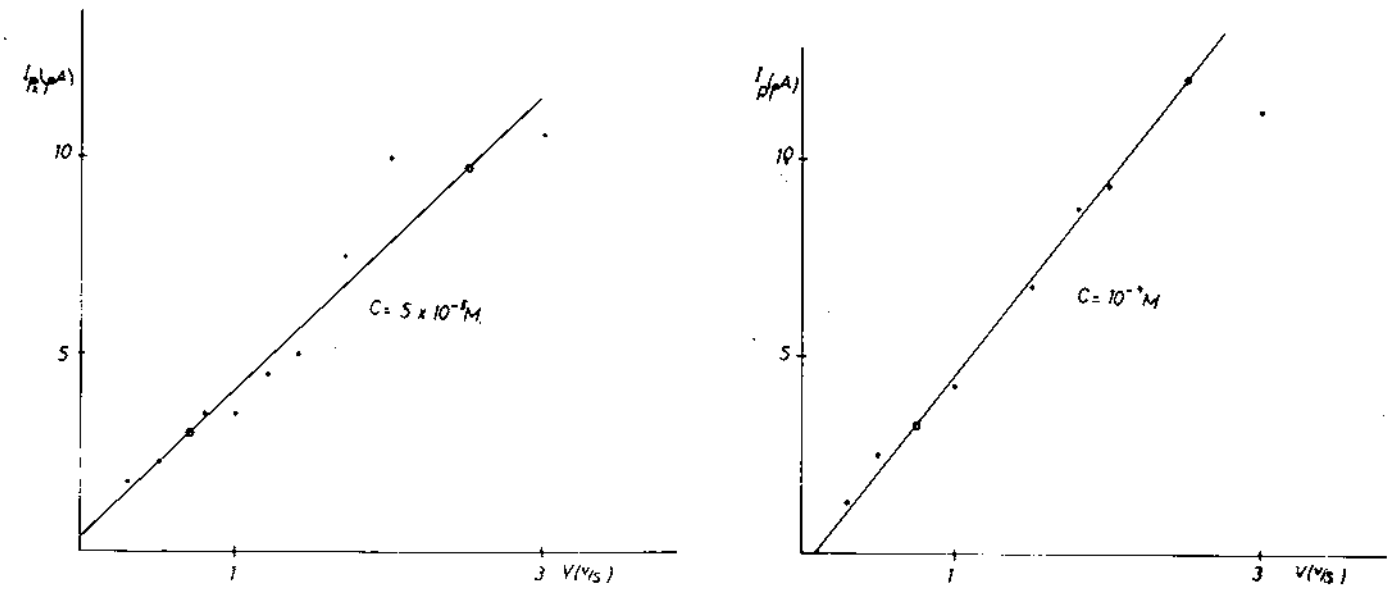


Fig. VI

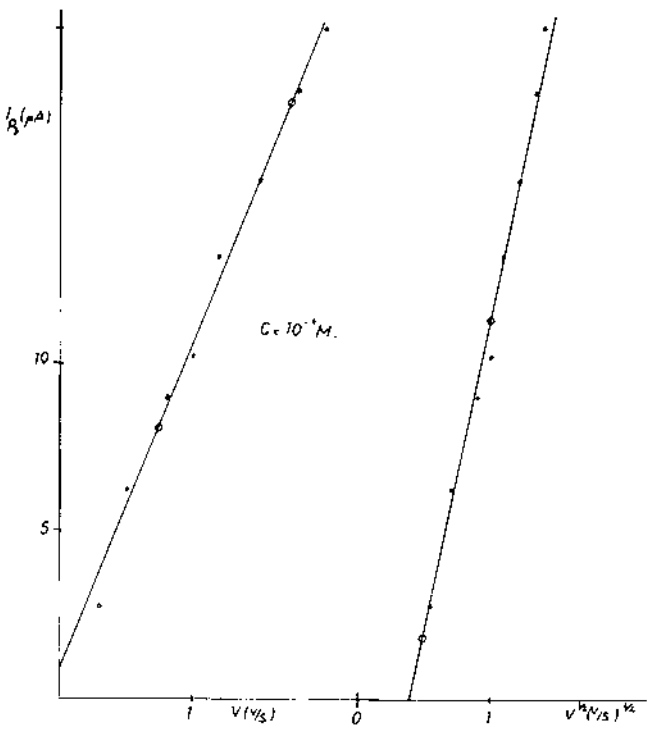


Fig. VII

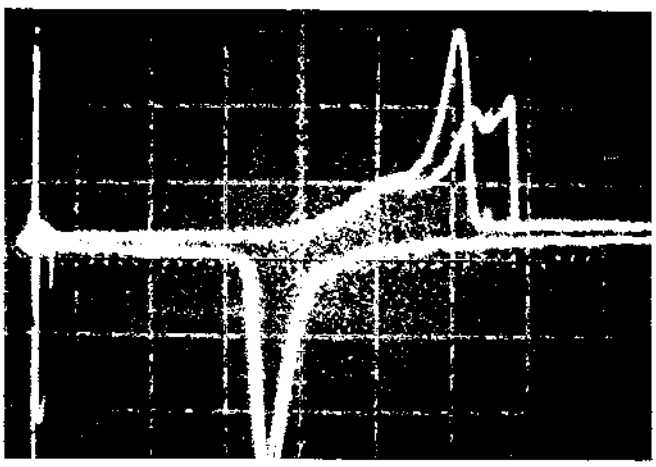


Fig. VIII