

Introducción al estudio de procesos electroquímicos para Trabajos de Fin de Grado (TFG) o de máster (TFM)

Y. Castrillejo, E. Barrado

Dpto. De Química Analítica. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid

Introducción

Como se pudo comprobar en la II Jornada de docencia celebrada en Alcalá, una de las cuestiones candentes consiste en encontrar Trabajos de Fin de Grado (TFG) que abarcando una parte importante del temario del grado en Química sean lo suficiente rápidos y baratos para poder dar abasto a la demanda. En este artículo aportamos una vía que puede servir para enfocar este problema, con un grado de experimentación aceptable.

Se trataría de llevar a cabo el estudio electroquímico de un sistema redox (soluble-soluble) en disolución acuosa o en un disolvente tipo RTIL (Room Temperature Ionic Liquids) o NADES (Natural Deep Eutectic Solvents). Ello implica la determinación de los parámetros que controlan el proceso: El coeficiente de difusión (D) y la constante de velocidad estándar de intercambio de electrones (k^0). La comparación de ambos valores nos indicará el fenómeno controlante lo que puede completarse con otros criterios de reversibilidad. El esquema podría ser:

-Preparación del medio.

-Selección de los electrodos.

-Estudio del campo de electroactividad.

-Caracterización cualitativa del sistema.

-Estudio experimental mediante una o varias técnicas:

-Voltamperometría de Onda Cuadrada (Square Wave Voltammetry, SWV) para determinar el número de electrones del proceso

-Voltamperometría cíclica (CV), Cronoamperometría (CA) y cronopotenciometría (CO) para el cálculo de D.

-Convolución de los voltamperogramas (convolutive potential sweep voltammetry CPSV) para determinar k^0 y α (coeficiente de transferencia de carga).

Si lo que queremos es un Trabajo de Fin de Máster (TFM) puede profundizarse algo más y obtener la Energía de activación (E_a) y procesos de nucleación para un sistema soluble-insoluble.

Se necesita un potenciostato, micro-electrodos apropiados (trabajo (Pt, GC, etc.) contra (Pt, Gc, etc.) referencia o pseudo-referencia (AgCl/Ag, Ag, etc.), una celda y un termostato si se quiere controlar la temperatura.

La mayor parte de los cálculos pueden realizarse con Excel.

Lo que sigue viene a ser una guía orientativa para el tratamiento de los resultados experimentales.

Procesos electroquímicos

Un buen símil de los procesos electroquímicos puede ser una carrera de relevos, por las disoluciones circulan iones (del griego ion, caminante) y por los conductores metálicos los electrones. ¿Dónde se pasan el testigo y se produce el relevo?. En la interfase electrodo-disolución. En ese espacio los iones captan o ceden electrones que circulan de los electrodos a la interfase o de la interfase a los electrodos. Por su parte los nuevos iones se mueven hacia la disolución (procesos soluble-soluble o insoluble-soluble) o se depositan en el electrodo (proceso soluble-insoluble). Este intercambio puede describirse como:



En la ecuación [1] no estamos representando un sistema redox (que también), sino la descripción completa del proceso que ocurre en la interfase y que denominamos "reacción electroquímica". Las sustancias reaccionantes son productos

químicos relacionados entre sí (forman parte, como acabamos de indicar, de un sistema redox) y el reactivo es el electrón.

Las magnitudes de todos los procesos electroquímicos son la intensidad de la corriente que circula, el potencial eléctrico (o diferencia de potencial entre los electrodos), la concentración de las especies químicas y el tiempo, de modo que la ecuación implícita de todos ellos es

$$f(E, i, C, t) = 0 \quad [2]$$

Además, como ocurre en todos aquellos mecanismos con varias etapas, los procesos electroquímicos vendrán limitados por la más lenta. Por tanto para caracterizar el comportamiento de un sistema electroquímico y poder controlarlo, tendremos que conocer

- ✓ la velocidad de intercambio de electrones, para lo que tendremos que determinar k^0 o constante standard de intercambio de electrones ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$),
- ✓ la velocidad con la que se mueven los iones, para lo que tendremos que determinar su coeficiente de difusión, D_0 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$),
- ✓ la simetría del proceso, para lo que determinaremos el coeficiente de transferencia de carga (α),
- ✓ el efecto de las condiciones experimentales, para lo que determinaremos el coeficiente de transferencia de masa $m^0 = D_0 / \delta$, donde δ (cm) es el espesor de la capa de difusión, por lo que m^0 viene dada en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, etc.

Como se deduce de lo anterior debemos comenzar por entender los fenómenos del transporte de materia por las disoluciones y los procesos de interfase (intercambio de electrones, doble capa, etc.), dado que los electrones circulan libremente por los enlaces metálicos.

En todo caso la primera conclusión en esta etapa tan inicial es que la corriente eléctrica puede describirse de tres formas:

- circulación de electrones por conductores metálicos
- circulación de iones en el seno de disoluciones y
- proceso del relevo en la interfase, es decir, la reacción electroquímica.

Para que ocurra un proceso electroquímico deben producirse estos tres fenómenos simultáneamente. El que uno de ellos no ocurra produce el mismo efecto que apagar el interruptor de la luz.

Comenzaremos entonces describiendo el transporte de iones cargados en una disolución.

1. Ecuaciones fundamentales del transporte de materia (iones).

Cualquiera que sea la condición hidrodinámica establecida en el sistema, la materia constituida por los iones j puede transportarse de tres formas: difusión, convección y migración, hacia o desde un electrodo que forma parte de la celda o reactor electroquímico, de tal manera que el vector densidad de flujo J_j , viene dado por la suma de esas tres contribuciones, según la ecuación de Nerst-Planck (1,2):

$$J_j = -D_j \nabla C_j - \frac{Z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \Phi + C_j v_j \quad [3]$$

Donde:

$-D_j \nabla C_j$ es el término debido a la difusión. Este flujo es el

resultado de un gradiente de potencial químico γ , de forma más general, del gradiente de concentración, ∇C_j , entre dos puntos del electrolito.

$-\frac{Z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \Phi$: es el término correspondiente a la migración iónica o electromigración, que corresponde al movimiento asociado con la conducción iónica del ión j en el campo eléctrico existente en el espacio interelectródico. Este término hace intervenir la movilidad $u_j = D_j / (RT)$, la concentración, C_j y el estado de oxidación, Z_j . El potencial eléctrico local en el electrolito viene dado por Φ , su gradiente es $\nabla \Phi$, y el término $Z_j F \nabla \Phi$ cuantifica el gradiente de la energía adquirida por el ion j bajo el efecto del campo eléctrico.

$C_j \nabla_j$: es el término de flujo convección, forzada o debida a la convección térmica.

Hipótesis:

A) Suponiendo que se trabaja en condiciones bajo las cuáles no existen fenómenos ni de convección forzada ni de convección térmica (tiempos suficientemente cortos), el término $C_j \nabla_j$ sería igual a cero.

B) Si en la disolución existe una concentración elevada de iones no electroactivos, lo que se consigue trabajando en medios altamente iónicos (sales fundidas, líquidos iónicos, etc. o añadiendo un electrolito inerte en la disolución), el número de transporte de las especies electroactivas será muy pequeño por lo que la migración de las estas especies se hace despreciable con respecto a la contribución total, y el término

$-\frac{Z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \Phi$, se hace despreciable. Entonces la ecuación [3] puede escribirse como:

$$J_j = -D_j \nabla C_j \quad [4]$$

que constituye la 1ª Ley de FICK

C) Hipótesis de Nernst: De manera general, para el caso de transferencia de masa tridimensional, el operador vectorial ∇ se expresa en función de los vectores unitarios a, b, c según:

$$\nabla = a \frac{\partial}{\partial x} + b \frac{\partial}{\partial y} + c \frac{\partial}{\partial z} \quad [5]$$

Si se considera un transporte de materia unidireccional y lineal, la expresión del gradiente se reduce a:

$$\nabla = a \frac{\partial}{\partial x} \quad [6]$$

Por lo que la ecuación [5] puede expresarse cómo:

$$J_j(x,t) = -D_j \left(\frac{\partial C_j(x)}{\partial x} \right) \quad [7]$$

Derivando los dos miembros con respecto a x , se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{\partial C_j(x)}{\partial t} = \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \left(D_j \left(\frac{\partial C_j(x,t)}{\partial x} \right) \right) \quad [8]$$

que constituye la 2ª Ley de FICK, y que para una geometría cualquiera, se expresa cómo:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \nabla^2 C_j \quad [9]$$

De esta ecuación se deducen las expresiones teóricas particulares correspondientes a los distintos métodos electroquímicos, imponiendo para ello distintas condiciones, en lo referente a concentraciones y a límites.

D) Difusión semi-infinita: Si consideramos que:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_j(x,t) = C_j^* \quad [10]$$

donde $C_j(x,t)$ es la concentración en el seno de la disolución y C_j^* en el electrodo (C_{el}), x es la distancia al electrodo y t es el tiempo. Además, es importante tener en cuenta que en el caso de estudios electroquímicos para los cuales se impone un cierto potencial (E_{real}), éste viene dado por la expresión:

$$E_{real} = E_{impuesto} + R_s I_{total} \quad [11]$$

donde $R_s I_{total}$ representa la caída óhmica de la celda entre los electrodos de referencia y de trabajo debido a la resistencia del electrolito, R_s . De la misma manera, la corriente observada (I_{total}) no es exclusivamente faradaica, sino que una parte es corriente capacitiva, debida a la carga/descarga de la doble capa. Esta corriente capacitiva (I_c) tiene la expresión:

$$I_c = S C_d \frac{dE_{real}}{dt} \quad [12]$$

Donde C_d es la capacidad de la doble capa y S la superficie del electrodo (cm^2). Esta expresión es simplificada ya que no incluye el término debido a la variación de la superficie con el tiempo (dS/dt), muy importante en el electrodo de mercurio, ni la contribución de los fenómenos de adsorción (dC_d/dt).

Si se impone una variación de potencial del tipo: $E_{impuesto} = E_{inicial} + vt$, la expresión del potencial realmente impuesto vendrá dada por:

$$E_{real} = E_{inicial} + vt + R_s I_{total} \quad [13]$$

Entonces, la expresión de la corriente capacitiva dependerá de la velocidad de barrido a través de la expresión:

$$I_c = S C_d \left(v - R_s \frac{dI_{total}}{dt} \right) \quad [14]$$

La correcta aplicación de las ecuaciones está ligada al cumplimiento de las hipótesis anteriormente citadas. Es decir, los procesos considerados tienen lugar en régimen de difusión lineal semi-infinita, en ausencia de fenómenos de convección térmica, sin considerar la intervención de la difusión cilíndrica, de la caída óhmica ni de la carga de la doble capa.

2. Métodos de estudio de las reacciones electroquímicas en [6] régimen transitorio

Consideremos el proceso electroquímico $Ox + ne \leftrightarrow Rd$. Si se utilizan microelectrodos, para no alterar la composición de la disolución, $C = cte$. La corriente (i) es proporcional al flujo de sustancia y el área del electrodo

$$i = \pm n F S J = \pm n F S D_0 \left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right) \quad [15]$$

y si tenemos en cuenta que

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_0}{(\pi D_0 t)^{1/2}} \quad [16]$$

se genera la ecuación de Cottrell:

$$i(t) = \frac{n F S D_0 C_0}{(\pi D_0 t)^{1/2}} \quad [17]$$

Desde el punto de vista cinético, la velocidad del proceso directo será

$$v_d = K_d [Ox]e \quad [18]$$

y la del proceso inverso

$$v_i = K_i [Rd]e \quad [19]$$

Las concentraciones en la interfase electrodo-disolución son distintas que en la disolución puesto que se está gastando o generando sustancia como consecuencia del proceso electroquímico.

La velocidad global del proceso será

$$v = v_d - v_i \quad [20]$$

y la intensidad, de acuerdo con la ley de Faraday, será:

$$i = \pm n F S v = \pm n F A [K_d [Ox]_{el} - k_i [Rd]_{el}] \quad [21]$$

que teniendo en cuenta el valor de las constantes de velocidad

$$K_d = k^0 \exp(-\alpha n F (E - E_0^0)/RT) \quad [22]$$

$$K_i = k^0 \exp\left((1 - \alpha)n F \frac{E - E_0^0}{RT}\right) \quad [23]$$

nos permite establecer una relación entre el potencial impuesto al electrodo y la corriente que circula por el mismo (Ecuación de Butler-Volmer):

$$i = n F S k^0 ([Ox]_{el} \exp\left(-\alpha n F \frac{E - E_0^0}{RT}\right) - [Rd]_{el} \exp\left((1 - \alpha)n F \frac{E - E_0^0}{RT}\right)) \quad [24]$$

Si el sistema se comporta de forma reversible ($\alpha = 0,5$) y despejamos el potencial se obtiene la conocida ecuación de Nernst

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_0(Rd)}{m_0(Ox)} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Rd]} \quad [25]$$

2.A) Voltamperometría Cíclica

Esta técnica consiste en imponer al electrodo de trabajo un potencial que varía linealmente en función del tiempo y registrar la respuesta de la intensidad:

$$E = E_i + vt \quad [26]$$

Partiendo del potencial de abandono (Open Circuit Potential, OCP) al cual no se producen procesos electroquímicos, se barre hacia potenciales positivos o negativos, dependiendo de los procesos que nos interese observar, lo que da lugar a las correspondientes curvas intensidad-potencial, de las cuales se extraen los datos de interés según se muestra en la Figura 1.

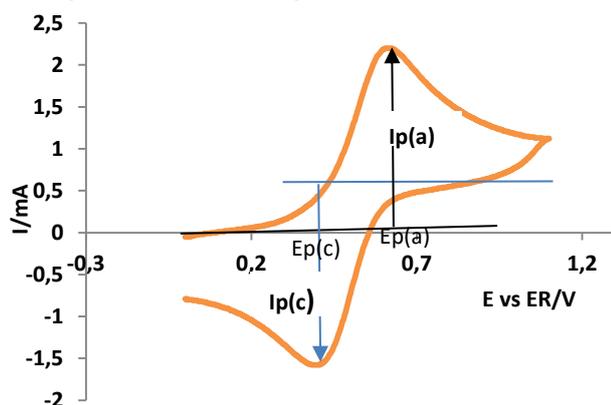


Figura 1.- Ejemplo de voltamperometría cíclica y modo de obtener los parámetros experimentales

Esta técnica es ampliamente utilizada en estudios electroquímicos debido a varias razones, entre las que destacan:

- i) lo desarrollados que están sus tratamientos teóricos para numerosos mecanismos electroquímicos,
- ii) el precio de la instrumentación (no demasiado elevado),
- iii) la rapidez con la que se obtiene ciertas propiedades de los sistemas, como su reversibilidad o el mecanismo que rige la transferencia de masa de un sistema que se estudia por primera vez.

Para un proceso controlado por difusión y reversible del tipo: $Ox + n e^- \rightleftharpoons Rd$, la intensidad de pico, el valor máximo de la corriente en la onda de reducción u oxidación, viene dada por la ecuación de Randles-Sevcik (3):

$$I_p = k n F S C_0 \sqrt{\frac{nF}{RT}} v^{1/2} D^{1/2} \quad [27]$$

Donde k es 0,446 para sistemas soluble-soluble y 0,610 (Berzins-Delahay) para sistemas soluble-insoluble.

Para procesos irreversibles, la intensidad de pico es proporcional al producto de $n(\alpha n_a)^{1/2}$, siendo α el coeficiente de transferencia de carga, n el número de electrones y n_a el número de electrones transferidos en la etapa limitante de la velocidad. El producto es menor que n originando intensidades de pico menores. También es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, pero con una pendiente distinta a la de los procesos reversibles.

La reversibilidad del sistema puede deducirse a partir de la diferencia entre el potencial de pico medio ($E_{p/2}$) y el potencial de pico catódico. La diferencia entre ellos es:

$$E_p - E_{p/2} = \frac{2,3RT}{nF} \quad [28]$$

$$E_{pA} - E_{pC} = \frac{2,3RT}{nF} \quad [29]$$

El comportamiento cuasi-reversible o irreversible del sistema viene dado por la desviación del potencial de pico o de la variación del potencial de pico con la velocidad de barrido.

En un sistema irreversible el potencial de pico es función de la velocidad al contrario que uno reversible. Los sistemas cuasi-reversibles se comportan como un híbrido de los anteriores, es decir, para bajas velocidades se comportan reversiblemente, pero a medida que la velocidad aumenta, se comportan de forma irreversible.

Para sistemas cuyo comportamiento no es reversible se pueden calcular los parámetros de transferencia de carga a partir del potencial y del logaritmo de la velocidad mediante la relación:

$$E_p = \frac{2,3RT}{2\alpha nF} \log v \quad [30]$$

De donde se deduce el coeficiente de transferencia de carga α válido para sistemas solubles. Además es posible calcular la constante de transferencia de carga k^0 para sistemas solubles a partir de la expresión:

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{\alpha nF} \left(-2,3RT \frac{k^0}{D^{1/2}} - 0,5 \cdot 2,3 \log \frac{\alpha n F v}{RT} - 0,78 \right) \quad [31]$$

Adicionalmente, se calcula el potencial normal del sistema reversible como:

$$E^0 = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \quad [32]$$

Otros criterios de diagnóstico pueden observarse en la Tabla 1.

Tabla 1.- Criterios de diagnóstico para datos voltamperométricos

Parámetro determinado	Criterio
$\Delta E_p = E_p(a) - E_p(c) = 2,303 \frac{RT}{nF}$	59/n mV
$ E_p - E_{p/2} = 2,303 \frac{RT}{nF}$	59/n mV
$I_p(a) / I_p(c)$	1
I_p	Proporcional a $v^{1/2}$
E_p	Independiente de v

2.B Técnicas de convolución

La voltamperometría (lineal, o cíclica) tiene el inconveniente de que solo permite determinar la intensidad y del potencial de pico, perdiendo la información contenida en el resto del voltamperograma. Además es necesario asumir *a priori* un

conocimiento de la ley de velocidad para comparar un determinado modelo matemático con los datos experimentales. Estos problemas se eliminan mediante un tratamiento adecuado de los datos voltamperométricos, transformando las señales en forma de pico en ondas polarográficas (que se denominan neopolarogramas, Fig. 2).

El principio del tratamiento de la semi-integración (4) está basado en la expresión de las distintas concentraciones de las diferentes especies electroactivas que difunden en función de la intensidad y el tiempo. Finalmente se llega esta expresión:

$$m(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{i(u)}{t-u} du \quad [33]$$

que representa la semi-integral de la corriente en $A\ cm^{-2}\ s^{-1/2}$. La expresión de la semi-integral es independiente de la naturaleza de la señal impuesta.

Las técnicas de convolución ofrecen una serie de ventajas respecto al análisis clásico de la CV entre las que se destacan:

- i) la corrección de la caída óhmica se realiza en las curvas $m(E)$ de forma muy simple,
- ii) como la semi-integral solo depende del potencial, la superposición de las curvas de ida y vuelta del neopolarograma constituye un test de reversibilidad, ya que solo coinciden en el caso de sistemas reversibles.

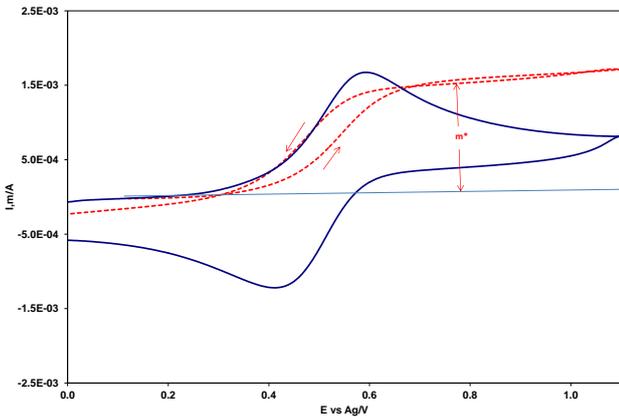


Figura 2.- CV del Cu(I) y sus neopolarogramas a $300\ mV\ s^{-1}$ en el eutéctico cloruro de colina-urea a 333K.

- iii) Por último, para todos los procesos regidos por difusión lineal semi-infinita, la curva $m(E)$ presenta un valor límite m^* , del cual se puede obtener el coeficiente de difusión de la especie electroactiva como:

$$m^* = nFSC_0D^{1/2} \quad [34]$$

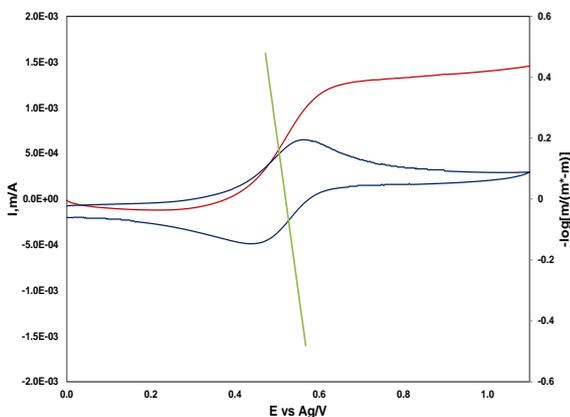


Figura 3.- Voltamperograma, neopolarograma y análisis según un modelo reversible

Además del coeficiente de difusión, mediante un análisis logarítmico de la semi-integral podemos determinar la reversibilidad del sistema mediante siguientes ecuaciones recogidas en la Tabla 2 (ver Fig. 3).

Tabla 2.-Ecuaciones para tratamiento de neopolarogramas

Modelo	Ecuación
Reversible	$E = E^0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{m^* - m}{m}$ [35]
Cuasi-reversible	$E = E_{1/2} + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg \frac{K^0}{D^{1/2}} + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg B$ [36]
	$B = \left(\frac{m^* - m - m \exp\left(\frac{nF}{RT}(E - E_{1/2})\right)}{I} \right)$ [37]
Irreversible	$E = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{K^0}{D_0^{1/2}} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{m^* - m}{I}$ [38]

Determinado el comportamiento, de la ecuación adecuada se obtiene el valor de los parámetros cinéticos k^0 y α .

2.C Cronoamperometría

En la cronoamperometría impone al electrodo un potencial adecuado y se registra la intensidad que circula por el electrodo frente al tiempo (Fig. 4).

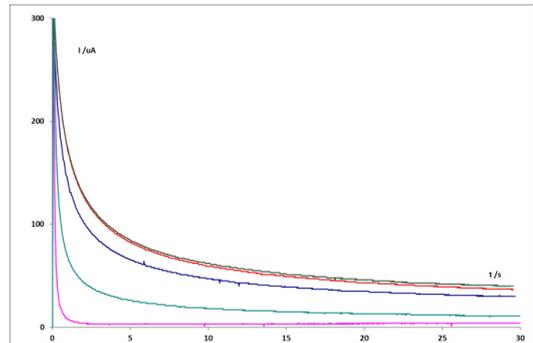


Figura 4.-Curvas cronoamperométricas de una disolución de Cu(I) en BMIMCl.

Si se representa la corriente (i) frente a $t^{1/2}$ en la zona de potenciales controlados por difusión (Figura 5), los datos experimentales obedecen la ley de Cottrell [Ecuación 17], lo que permite determinar también el coeficiente de difusión de la especie a partir de la pendiente de dicha línea.

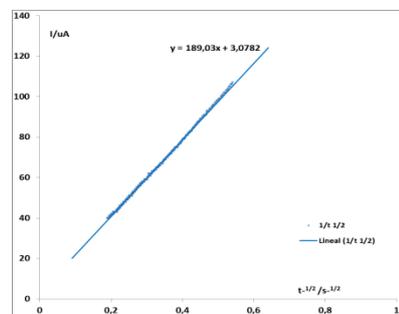


Figura 5.- Representación de i frente a $t^{1/2}$ en la zona de difusión.

En el caso de sistemas soluble/insoluble se puede estudiar también los procesos de nucleación utilizando las ecuaciones derivadas por Scharifker y Hills (16).

2.D Cronopotenciometría

Esta técnica consiste en imponer al electrodo de trabajo una intensidad de corriente constante y seguir la evolución del potencial del electrodo en función del tiempo (Fig. 6).

τ representa el tiempo en el que la concentración de especie electroactiva se anula en el electrodo y su difusión desde la disolución hasta este no es suficientemente rápida como para mantener constante la corriente de la electrólisis produciéndose un cambio brusco en el potencial hacia un valor correspondiente a otro sistema electrodródico.

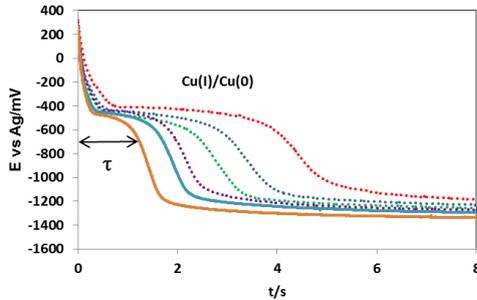


Figura 4.- Curvas cronopotenciométricas

Aplicando la condición de que a un tiempo igual al de transición esa concentración se anula, obtenemos la ecuación de Sand (2) de donde podemos calcular el coeficiente de difusión de la especie electroactiva.

$$\tau^{1/2} = \frac{nFC_0D^{1/2}\pi^{1/2}}{2I} S \quad [39]$$

Además realizando un análisis logarítmico de los cronopotenciogramas se puede conocer la reversibilidad del sistema o calcular el número de electrones. Para un sistema soluble/soluble:

$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \log C_0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}} \quad [40]$$

3. Condiciones de aplicación de las ecuaciones fundamentales de transporte de la materia.

3.1. Influencia de la caída óhmica

La caída óhmica debida a la resistencia del electrolito no puede eliminarse, aunque sí puede corregirse o minimizarse (por ejemplo, situando el electrodo de trabajo en una posición cercana al de referencia).

3.2. Influencia de la carga de la doble capa

3.2.1.-Voltamperometría.

En voltamperometría, la corriente de carga de la doble capa puede expresarse como (1):

$$I_c = SC_d \frac{dE_{real}}{dt} \quad [41]$$

Donde:

$$E_{real} = E_i - vt - IR \quad [42]$$

Siendo:

$$I_c = C_d v - R \frac{dI}{dt} \quad [43]$$

Por lo tanto, la corriente capacitiva depende de la velocidad de barrido de potencial y del sistema electroquímico estudiado (2).

La estimación del valor de la corriente capacitiva para un proceso reversible con formación de un producto insoluble, se realiza mediante la relación intensidad de corriente capacitiva (I_c) / intensidad de pico (I_p):

$$\frac{I_c}{I_p} = \frac{C_d v^{1/2} (RT)^{1/2}}{0.446(nF)^{3/2} C_0 D^{1/2}} \quad [44]$$

Suponiendo, por ejemplo, $C_0 = 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$, $D = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $T = 723 \text{ K}$, $C_d \approx 30 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$ y $n = 3$, la relación entre las intensidades es:

$$\frac{I_c}{I_p} = 6.35 \cdot 10^{-4} v^{1/2} \quad [45]$$

Lo que significa que la relación es menor del 1% para velocidades de barrido inferiores a $1,57 \text{ V s}^{-1}$

3.2.2. Cronopotenciometría.

La deformación de los cronopotenciogramas debido a los fenómenos capacitivos es más acusada en las zonas donde el potencial varía rápidamente, y sobre todo en las proximidades del tiempo de transición.

En este caso, la relación entre la intensidad de corriente capacitiva y la corriente faradaica correspondiente a un proceso reversible con formación de un producto insoluble, puede escribirse como (3,5):

$$\frac{I_c}{I_f} = \frac{2C_d |\Delta E|}{nFC_0(\pi\tau D)^{1/2}} \quad [46]$$

Suponiendo las mismas condiciones anteriores, y una variación de potencial, $|\Delta E| = 0.2 \text{ V}$, la relación será inferior al 1% para tiempos de transición superiores a 18 ms.

3.3. Influencia de la convección térmica.

Las ecuaciones de flujo consideradas suponen que la variación de la concentración en las proximidades del electrodo es debida únicamente a fenómenos difusivos. Se ha demostrado que a temperaturas elevadas, el efecto de la convección térmica en experiencias de voltamperometría y cronopotenciometría cuya duración sea relativamente larga (del orden de varios segundos), es despreciable (6,7). Por este motivo, los experimentos deben realizarse a velocidades adecuadas.

3.4. Condiciones de difusión lineal semi-infinita

La utilización de electrodos cilíndricos introduce un término adicional de difusión cilíndrica en las ecuaciones de flujo [7,8]. Recordemos que la Ley de Fick para una geometría cualquiera se expresa como:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \nabla^2 C_j \quad [47]$$

La expresión de Laplace para el caso de una geometría cilíndrica es:

$$\frac{\partial C_j(x,t)}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 C_j(x,t)}{\partial x^2} + \frac{D}{x+r_0} \frac{\partial C_j(x,t)}{\partial x} \quad [48]$$

\longleftrightarrow \longleftrightarrow
 lineal cilíndrica

Siendo r_0 el radio del electrodo.

Como queda reflejado en la ecuación [48], en el caso de un electrodo de geometría cilíndrica, la ecuación de flujo consta de dos términos, uno de difusión lineal y otro de difusión cilíndrica propiamente dicha.

Por tanto, bajo ciertas condiciones experimentales, la difusión en el caso de electrodos cilíndricos puede considerarse unidireccional si el segundo término es despreciable (9).

3.4.1. Voltamperometría.

Se ha demostrado (10) que en el caso de un electrodo cilíndrico, la contribución del término correspondiente a la difusión cilíndrica es inferior al 1% si el término adimensional:

$$X = \frac{1}{2r_0} \left(\frac{RT}{nFv} \right)^{1/2} D^{1/2} = 1.6 \times 10^{-2} \quad [49]$$

Tabla II.- Ecuaciones

MECANISMO	CRONOPOTENCIOMETRÍA	VOLTAMPEROMETRÍA	ANÁLISIS CONVOLUCIONAL
I. TRANSF. REVERSIBLE Ox + ne ↔ Red Ox y Red solubles; D _{ox} =D _{red}	$I_t^{1/2} = \frac{nFSC_0(\pi D)^{1/2}}{2}$ $E = E^0 + \frac{2.3RT}{nF} \log \left(\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \right)$	$I_p = 0.446(nF)^{3/2} C_0 S \left(\frac{Dv}{RT} \right)^{1/2}$ $E_p - E_{p/2} = -2.2 \frac{RT}{nF}$ $E_p - E_{1/2} = -1.109 \frac{RT}{nF}$	$E = E_{1/2} + \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{m^* - m(t)}{m(t)}$ siendo $E_{1/2} = E^0 + \frac{2.3RT}{nF} \log \left(\frac{D_{red}}{D_{ox}} \right)^{1/2}$
II. TRANSF. REVERSIBLE Ox + ne ↔ Red Ox soluble, Red insoluble	$I\tau^{1/2}$ igual que en el caso I $E = E^0 + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log \left(\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{\tau^{1/2}} \right)$ siendo $E_m = E^0 + \frac{2.3RT}{nF} \log C_0$	$I_p = 0.61(nF)^{3/2} C_0 S \left(\frac{Dv}{RT} \right)^{1/2}$ $E_p - E_{p/2} = -0.77 \frac{RT}{nF}$ $E_p - E_{th} = -0.847 \frac{RT}{nF}$	$E = E_{th} + \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{m^* - m(t)}{m^*}$
III. TRANSF. IRREV. Ox + ne → Red Ox y Red solubles; D _{ox} =D _{red} Ox soluble, Red insoluble	$I\tau^{1/2}$ igual que en el caso I $E = E^0 + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log \left(\frac{2K^0(\tau^{1/2} - t^{1/2})}{(\pi D)^{1/2}} \right)$	$I_p = 0.496nFSC_0 \left(\frac{\alpha nFDv}{RT} \right)^{1/2}$ $E_p - E_{p/2} = -1.857 \frac{RT}{\alpha nF}$ $E_p - E^0 = -0.78 \frac{RT}{\alpha nF} - \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log \left[\left(\frac{\alpha nFDv}{RT} \right)^{1/2} \frac{1}{K^0} \right]$	$E = E^0 + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log \frac{k^0}{D^{1/2}} + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log \frac{m^* - m(t)}{I}$
IV. TRANSF. CUASI-REV. Ox + ne ↔ Red Ox y Red solubles; D _{ox} =D _{red}			$E = E^0 + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log \frac{k^0}{D^{1/2}} + \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{m^* - m - m \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E^0) \right]}{I}$
V. TRANSF. CUASI-REV. Ox + ne ↔ Red Ox soluble, Red insoluble			$E = E^0 + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log K^0 + \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{(m^* - m)D^{1/2} + nFS \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E^0) \right]}{I}$

3.4.2 Cronopotenciometría.

La difusión cilíndrica introduce un término adicional en la ecuación de Sand (11):

$$\frac{I\tau^{1/2}}{C_0} = \frac{nFS(\pi D)^{1/2}}{2} \gamma \quad [50]$$

El término γ depende del coeficiente de difusión, D , del tiempo de transición, τ , y del radio del electrodo, r_0 . Suponiendo que el término de difusión lineal predomina sobre el de difusión cilíndrica para valores de $\gamma < 1.01$, a partir de los correspondientes valores tabulados por Evans (12), es posible determinar los valores de τ correspondientes.

4. Ecuaciones teóricas correspondientes a los diferentes mecanismos

En la tabla II se recogen las ecuaciones correspondientes a los diferentes mecanismos electroquímicos.

5. Referencias

- 1) A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical methods. Fundamentals and applications", Willey, NY. (2001).
- 2) G. Picard, F. Seon and B. Tremillon, "Oxoacidity reactions in molten LiCl+KCl eutectic (at 470°C): Potentiometric study of the equilibria of exchange of O₂⁻ between Al(III) systems and carbonate and water systems", J. Electroanal. Chem. 102 (1979) 65-75.
- 3) A.J. Bard, "Effect of Electrode Configuration and Transition Time in Solid Electrode Chronopotentiometry", Anal. Chem. 33 (1961) 11-15.
- 4) J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.L. Hussey, "Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: A new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy, and synthesis", Inorg. Chem. 21 (1982) 1263-1264.
- 5) L. Gierst, A. Juliard, "Non-steady State Electrolysis under Constant Forced Current", J. Phys. Chem. 57 (1953) 701-706.
- 6) Yu.K. Ryabukhin, Russ. J. Phys. Chem. 37 (1963) 363.
- 7) J.C. Poignet, Tesis Doctoral, Grenoble, Francia (1971).
- 8) M. Goto, K.B. Oldham, "Semiintegral electroanalysis. Shapes of neopolarograms", Anal. Chem. 45 (1973) 2043-2050.
- 9) K.B. Oldham, "Semiintegration of cyclic voltammograms", J. Electroanal. Chem. 72 (1976) 371-378.
- 10) D.D. McDonald, "Transient Techniques in Electrochemistry", Plenum Press, New York, (1977).
- 11) Y. Castrillejo, A.M. Martínez, M. Vega, E. Barrado, G. Picard, "Electrochemical study of the properties of iron ions in ZnCl₂ + 2NaCl melt at 450°C", J. Electroanal. Chem. 397 (1995) 139-147.
- 12) D.M. Evans, J.E. Price, "An aid to the interpretation of data in chronopotentiometry with cylindrical electrodes", J. Electroanal. Chem. 5 (1963) 77-80.
- 13) Z. Galus, "Fundamental of electrochemical Analysis", John Wiley and Sons., New York (1976).
- 14) W.H. Reinmuth, "Chronopotentiometric Potential-Time Curves and Their Interpretation", Anal. Chem. 32 (11) (1960) 1514-1517.
- 15) P. Delahay, G. Mamantov, "Voltammetry at Constant Current: Review of Theoretical Principles", Anal. Chem. 27 (4) (1955) 478.
- 16) B. Scharifker and G. Hills, "Theoretical and experimental studies of multiple nucleation", Electrochim. Acta, 28 (1983) 879-889.