

T  
13  
98



**UNIVERSIDAD DE GRANADA**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA**

**SIMULACIÓN DIGITAL DE PROCESOS DE ELECTRODO.**  
**MÉTODO DE REDES.**

**TESIS DOCTORAL**

*M<sup>a</sup> Teresa García Hernández*

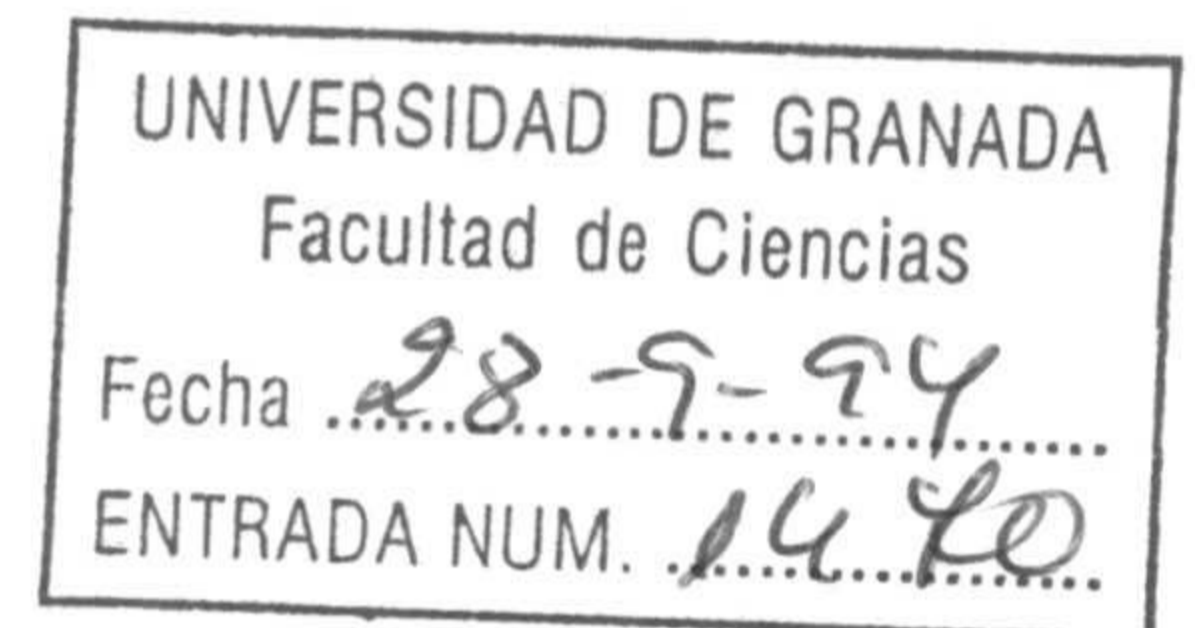
**SEPTIEMBRE DE 1994**

<b>BIBLIOTECA UNIVERSITARIA</b>
<b>GRANADA</b>
Nº Documento <u>619654650</u>
Nº Copia <u>121200646</u>

**SIMULACIÓN DIGITAL DE PROCESOS DE ELECTRODO.  
MÉTODO DE REDES.**

Memoria presentada para aspirar al Grado de  
Doctor en Ciencias (Sección Físicas).

Granada, Septiembre de 1994.



Mª Teresa García Hernández


Licenciada en Ciencias Físicas

Directores de la Tesis:



Dr. D. Carlos F. González Fernández

Catedrático del Departamento de  
Física Aplicada de la Universidad  
de Murcia.



Dr. D. José Horno Montijano

Profesor Titular del  
Departamento de Física  
Aplicada de la Universidad  
de Jaén.

Granada, Septiembre de 1994





D. José Horno Montijano, Profesor Titular de Física Aplicada,  
Departamento de Física Aplicada, Universidad de Jaén,

CERTIFICA:

Que el trabajo de investigación que se presenta en esta Memoria,  
titulado

SIMULACIÓN DIGITAL DE PROCESOS DE ELECTRODO.  
MÉTODO DE REDES.

ha sido realizado en este Departamento, bajo mi dirección, por la  
Licenciada D<sup>a</sup> M<sup>a</sup> Teresa García Hernández, y constituye su Tesis Doctoral.

Con esta fecha autorizo su presentación ante la Comisión de  
Doctorado de la Universidad de Granada.

Granada, Septiembre de mil novecientos noventa y cuatro.

  
Fdo.: José Horno Montijano

## ÍNDICE

### I.- INTRODUCCIÓN

I.1.- Antecedentes	1
I.2.- Objetivos y plan de trabajo	4
I.3.- Referencias	7

### II.- ASPECTOS TEÓRICOS Y METODOLÓGICOS

II.1.- Introducción	9
II.2.- Procesos de electrodo	
II.2.1.- Corriente de difusión	10
II.2.2.- Cinéticas homogénea y heterogénea	12
II.2.3.- Capa de difusión	18
II.2.4.- Reacciones químicas homogéneas acopladas.	
Capa de reacción.	22
II.3.- Termodinámica de redes	
II.3.1.- Introducción	24
II.3.2.- Variables dinámicas	29
II.3.3.- Monopuertas básicas	34
II.4.- Simulación	
II.4.1.- Análisis por ordenador de redes eléctricas	39
II.4.2.- Simulador de circuitos PSPICE	41
II.5.- Referencias	47



### **III.- MODELOS EN RED DE PROCESOS DE DIFUSIÓN-REACCIÓN**

III.1.- Introducción	49
III.2.- Procesos de difusión	52
III.3.- Procesos de difusión-reacción	58
III.4.- Ventana temporal de simulación	65
III.5.- Capa de reacción	69
III.6.- Referencias	76

### **IV.- MECANISMOS E, ECE Y CATALÍTICO. CRONOAMPEROMETRÍA**

IV.1.- Introducción	78
IV.2.- Transferencia de carga reversible	
IV.2.1.- Modelo matemático	79
IV.2.2.- Modelo en red	82
IV.2.3.- Elementos auxiliares y PSPICE	83
IV.2.4.- Simulación	87
IV.3.- Mecanismo ECE	91
IV.3.1.- Modelo matemático y en red	93
IV.3.2.- Simulación	96
IV.4.- Mecanismo catalítico de primer orden	102
IV.4.1.- Modelo matemático y en red	103
IV.4.2.- Simulación	106
IV.5.- Mecanismo catalítico de segundo orden	108
IV.5.1.- Modelo matemático y en red	109
IV.5.2.- Simulación	111
IV.6.- Referencias	114

## V.- ESQUEMAS ELECTROQUÍMICOS CE Y EC. VOLTAMETRÍA CÍCLICA

V.1.- Introducción	115
V.2.- Esquema E	
V.2.1.- Red equivalente	116
V.2.2.- Fuentes de tensión	121
V.2.3.- Voltamogramas teóricos	126
V.3.- Esquema CE	
V.3.1.- Red equivalente	134
V.3.2.- Voltamogramas teóricos	139
V.3.3.- Coeficientes de difusión	148
V.4.- Esquema EC	
V.4.1.- Red equivalente	152
V.4.2.- Voltamogramas teóricos	156
V.5.- Generalización del modelo	163
V.6.- Referencias	168

## VI.- MODELO EN RED GENERAL. ESQUEMA CUADRADO

VI.1.- Introducción	171
VI.2.- Implementación de un esquema general	172
VI.3.- Esquema catalíticos	
VI.3.1.- $EC_{cat}$	177
VI.3.2.- $CE_{cat}$	181
VI.4.- Esquema ECE	184
VI.5.- Esquema cuadrado	
VI.5.1.- Modelos matemático y en red	188



VI.5.2.- Simulación. Comparación de métodos	192
VI.6.- Referencias	205
<u>VII.- COCLUSIONES</u>	206
<u>APÉNDICE</u>	211

## **I.- INTRODUCCIÓN.**

**I.1.- Antecedentes**

**I.2.- Objetivos y plan de trabajo**

**I.3.- Referencias.**



## I.1- ANTECEDENTES.

El presente trabajo se enmarca en la línea de investigación que utiliza el método de redes en la obtención de la solución numérica de las ecuaciones que describen procesos de transporte, esto es, ecuaciones diferenciales con derivadas parciales espacio-temporales, línea que se inició en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada y que en la actualidad también se desarrolla en los departamentos homólogos de las universidades de Jaén y Murcia.

Por método de redes designamos el procedimiento que consiste en la obtención de un grafo equivalente al modelo matemático del proceso (ecuaciones constitutivas y condiciones iniciales y límites), y su simulación digital posterior. La asignación del grafo se realiza siguiendo los planteamientos de lo que se conoce como Termodinámica de redes, expuesta, inicialmente, en los trabajos de Peusner [1] y Oster, Perelson y Katchalsky [2]. La simulación del grafo se lleva a cabo mediante un programa de computación adecuado. Puesto que el grafo puede ser del tipo de red eléctrica, y éste es el que venimos utilizando, el programa ha de ser de simulación de circuitos, tal como PSPICE [3, 4, 5].

Dado que los procesos de electrodo vienen regidos por ecuaciones de difusión-reacción que admiten soluciones analíticas en un número muy restringido de casos, se ha venido realizando su simulación digital de manera continuada, prácticamente desde 1964 [6]. Y ello por la importancia que la simulación tiene en la interpretación de los resultados electroanalíticos, ya que permite desarrollar criterios de diagnóstico con los que caracterizar esquemas reactivos desconocidos, o bien establecer las condiciones



---

experimentales óptimas para el estudio de ciertos tipos de procesos. De hecho, el análisis de resultados electroanalíticos se facilita notablemente comparando curvas experimentales y datos teóricos obtenidos de un modelo supuesto del sistema electroquímico, sobre todo cuando se trabaja en condiciones no estacionarias. Pero la obtención de curvas teóricas pasa por el cálculo de alguna variable eléctrica en el electrodo de trabajo, o por el perfil de concentraciones, lo que, en cualquier caso, precisa de la resolución de las ecuaciones en derivadas parciales que describen el proceso, enmarcadas por las condiciones de contorno en que aquél se desarrolla.

Después de la publicación de Feldberg de 1969 [7] hubo numerosos investigadores que intentaron mejorar las técnicas numéricas en la simulación de procesos electroquímicos, entre los que cabe señalar a Joslin y Pletcher [8], que utilizaron intervalos espaciales desiguales; Whiting y Carr [9], que aplicaron el método de colocación ortogonal; Heinze y col. [10], que mostraron cómo incluir condiciones de contorno en las ecuaciones implícitas del método de Crank-Nicholson, evitando así una dificultad importante que éste presentaba; y Britz [11], que aplicó el método de integración de Runge-Kutta. Además, la consideración de procesos de electrodo en los que intervienen reacciones de electrodo rápidas dió lugar a modificaciones cada vez más sofisticadas, como las debidas a Seeber y Stefani [12], que proponen una división no uniforme del tiempo; Feldberg [13], que sugiere una división exponencial del espacio; Hertl y Speiser [14], que utilizan la llamada colocación spline en la capa de reacción; y Bieniasz [15], que considera la adaptación dinámica de las variables espacio y tiempo.

Ciertamente han existido otros desarrollos, sobre todo en los últimos años, y a lo largo del texto se hará mención a algunos de ellos, pero que, en cualquier caso, no



---

parece que se haya generalizado su utilización, principalmente a causa de que la mayoría de las nuevas técnicas requieren una preparación matemática considerable, y a que son difíciles de modificar cuando se desea simular una reacción diferente [16]. En este contexto es en el que proponemos un nuevo método, el de redes, para simular el comportamiento dinámico de sistemas electroquímicos, que presenta diferencias notables respecto de los anteriores, tanto desde el punto de vista del planteamiento -se trata de sustituir la manipulación de las ecuaciones por la obtención de una red equivalente-, como desde el punto de vista analítico -la sustitución del modelo matemático por el modelo en red supone una reticulación espacial, y no espacio-temporal-, como desde el punto de vista de la simulación -que ahora es la de un circuito, y no de un sistema de ecuaciones algebraicas-.

Realmente, el método de redes es conceptualmente diferente a los métodos numéricos para resolver ecuaciones diferenciales en derivadas parciales. Por un lado, porque proporciona una descripción alternativa del proceso mediante un circuito eléctrico, que muestra las interconexiones entre flujos y fuerzas. Por otro, porque este circuito eléctrico puede ser físicamente implementado en el laboratorio, y conectado a un osciloscopio nos permitiría analizar la señal de salida para una señal de entrada dada. Pero diseñar el circuito y después analizar experimentalmente la relación entrada-salida no es accesible para todos los electroquímicos, ni es útil, usualmente. En cualquier caso, no es fácil modificar el circuito real para tener en cuenta cambios en el sistema y, además, su respuesta se vería afectada por el error asociado a sus elementos eléctricos. Sin embargo, si se utiliza PSPICE para obtener el comportamiento de la red eléctrica no es necesario sintetizar el circuito, permitiendo, así, cualquier tipo de modificación,



---

y viniendo la respuesta sin error (al menos como tal circuito), ya que utiliza elementos eléctricos ideales.

## **I.2.- OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.**

Como se acaba de mencionar, el objetivo básico de este trabajo es la aplicación del método de redes a la simulación de procesos de electrodo, mostrando su excelente adecuación a este tipo de procesos por su versatilidad, en cuanto al tipo de mecanismo electroquímico a tratar y la incorporación de modificaciones relativas a distintas condiciones experimentales; a la alta precisión que puede conseguirse en los resultados; y, en tercer lugar, a la facilidad de utilización, tanto en el diseño del modelo en red como en su simulación mediante el programa PSPICE, que no requiere especiales conocimientos matemáticos ni de programación, al no tener que manipular ningún tipo de ecuaciones del sistema.

Este objetivo general se constituye en dos fases, siendo la primera la elaboración de la red específica de cada mecanismo de reacción, incluidas, claro es, las condiciones de contorno e iniciales adecuadas a los sistemas reales; la segunda es la simulación del proceso dinámico del sistema electroquímico, en la que se constituye, como objetivo previo y prioritario, la determinación de criterios en la elección del reticulado de la zona espacial (número y espesor de cada elemento de volumen) asociados a límites de error. Pero tales criterios deberán tener en cuenta no sólo la existencia de capas de difusión, sino también la posible presencia de capas de reacción muy delgadas. Por ello, en el capítulo III de la memoria, se justifica el circuito equivalente de un proceso de reacción-



---

difusión y, estudiando las soluciones analíticas de la ecuación diferencial y de la red de un medio semiinfinito, así como las fuentes de error, se establecen ventanas temporales de simulación asociadas a distinta precisión, esto es, los intervalos temporales en los que los valores simulados tienen un error igual o menor al límite prefijado. Además, se establece el reticulado de la zona espacial adecuado según la precisión deseada y se analiza cómo tener en cuenta y solventar las dificultades a que da lugar, en muchos casos, la existencia de reacciones rápidas.

Los objetivos específicos se centran en el estudio de esquemas reactivos concretos, simulando unas condiciones de experimentación determinadas. Así, en el capítulo IV, suponiendo condiciones cronoamperométricas, se simulan desde el proceso elemental de transferencia de carga simple hasta éste con reacciones acopladas, considerando mecanismos catalíticos de primero y segundo orden. Como excepto éste último, los demás esquemas tienen solución analítica, hemos podido contrastar los valores de la simulación con los teóricos, permitiéndonos determinar la fiabilidad del método y de los criterios de elección del reticulado, en función de la ventana de simulación y del límite de error elegidos. El mecanismo catalítico de segundo orden ilustra sobre cómo implementar una reacción de este tipo.

Condiciones de voltametría cíclica, que es una de las técnicas electroanalíticas más usuales, se consideran en el capítulo V, para transferencia de carga con y sin acoplamiento de reacciones químicas de primer y segundo orden, reversibles e irreversible, y en donde se detalla la implementación de las fuentes de potencial controladas a que da lugar una variación lineal del potencial de electrodo. Además, se analiza el problema que originan distintos coeficientes de difusión de las sustancias que



---

intervienen en el proceso en consideración, como es la distinta reticulación espacial a que dan lugar en cada una de las respectivas ramas, y el coste en tiempo de computación a que da lugar.

Para mostrar con mayor generalidad la versatilidad y unificación de tratamiento que supone el procedimiento que utilizamos, en el capítulo VI se propone un modelo en red que engloba, bajo condiciones voltamétricas y entre otros, todos los esquemas reactivos tratados anteriormente. Y, además, el esquema cuadrado, con y sin reacción cruzada, lo que nos permite contactar con las dificultades de la computación asociadas a la simulación de sus voltamogramas teóricos cuando dicho esquema presenta rigidez (stiffness) matemática, debido a una capa de reacción de espesor mucho menor que el de la capa de difusión. Tomado el esquema cuadrado como test de eficiencia y precisión, se han reproducido las condiciones de simulación fijadas por otros autores utilizando otros métodos y se han contrastado sus resultados con los obtenidos mediante el método de redes.

Finalmente, además de los capítulos I y VII, de presentación y conclusiones, se incluyen también, en el capítulo II, los aspectos teóricos y metodológicos que hemos creído necesarios para poder enmarcar adecuadamente el trabajo que posteriormente se desarrolla. Así, se proporciona una aproximación al comportamiento general de los procesos de electrodo, planteando las ecuaciones de transporte asociadas a los mismos. Se da información respecto a los planteamientos básicos de la Termodinámica de redes que permiten construir el circuito equivalente de un modelo matemático dado. Por último, puesto que la simulación de los circuitos se realiza mediante el programa PSPICE, también se incluye el esquema de funcionamiento de tal programa de



---

simulación de circuitos eléctricos.

#### I.4.- REFERENCIAS.

- [1] L. Peusner, "The principles of network thermodynamics. Theory and biophysical applications", Ph. D. Thesis, Harvard Univ., Cambridge, Massachusetts, 1970.
- [2] G. F. Oster, A. Perelson, A. Katchalsky, *Nature*, 243 (1971) 393.
- [3] L. W. Nagel, "SPICE2: A computer program to simulate semiconductor circuits", Ph. D. Thesis, Univ. of California, Berkeley, CA, Memorandum M520, 1975.
- [4] P. W. Tuinenga, "SPICE: A guide to circuit simulation and analysis using PSPICE", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1992.
- [5] L. W. Nagel, "SPICE (Simulation program with integrated circuit emphasis)", Berkeley, CA; University of California, Electronics Res. Lab., ERL-m382, 1977.
- [6] S. W. Feldberg, C. Auerbach, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 505.
- [7] S. W. Feldeberg, *Electroanal. Chem.*, 3 (1969) 199.
- [8] T. Joslin, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, 49 (1974) 171.
- [9] L. F. Whiting, P. W. Carr, *J. Electroanal. Chem.*, 81 (1977) 1.
- [10] J. Heinze, M. Störbach, J. Mortensen, *J. Electroanal. Chem.*, 165 (1984) 61.
- [11] D. Britz, *J. Electroanal. Chem.*, 240 (1988) 17.
- [12] R. Seeber, S. Stefani, *Anal. Chem.*, 53 (1981) 1011.
- [13] S. W. Feldberg, *J. Electroanal. Chem.*, 127 (1981) 1.
- [14] P. Hertl, B. Speiser, *J. Electroanal. Chem.*, 217 (1987) 225.
- [15] L. K. Bieniasz, D. Britz, *Anal. Chem. Acta*, 278 (1993) 59.

---

[16] D. Britz, "Digital simulation in electrochemistry.", Springer-Verlag, Berlin, 1988.



## **II.- ASPECTOS TEÓRICOS Y METODOLÓGICOS.**

### **II.1.- Introducción.**

### **II.2.- Procesos de electrodo.**

#### **II.2.1.- Corriente de difusión.**

#### **II.2.2.- Cinéticas homogénea y heterogénea.**

#### **II.2.3.- Capa de difusión.**

#### **II.2.4.- Reacciones químicas homogéneas acopladas.**

#### **Capa de reacción.**

### **II.3.- Termodinámica de redes.**

#### **II.3.1.- Introducción.**

#### **II.3.2.- Variables dinámicas.**

#### **II.3.3.- Monopuertas básicas.**

### **II.4.- Simulación.**

#### **II.4.1.- Análisis por ordenador de redes eléctricas.**

#### **II.4.2.- Simulador de circuitos PSPICE.**

### **II.5.- Referencias.**

---

## II.1.- INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se pretenden describir las bases teóricas y metodológicas en que se asienta el trabajo que en esta memoria se expone, consistente, en esencia, en establecer el modelo en red de distintos procesos de electrodo. Con método de redes, en un sentido amplio, queremos designar el procedimiento que engloba tanto el establecer el modelo en red asociado a un sistema, como su posterior simulación digital.

Establecer el modelo en red de cualquier proceso de electrodo requerirá, en primer lugar, de un acercamiento al comportamiento general de este tipo de procesos, ya que la naturaleza de las reacciones de electrodo hace que presenten características especiales que no se hallan en las reacciones químicas corrientes, lo que permitirá establecer las ecuaciones fundamentales de cada sistema.

Dado que la modelación se realiza en base a la Termodinámica de Redes, es también necesario dar una breve introducción al método, que utiliza grafos lineales del tipo redes eléctricas para establecer el modelo del sistema, en correspondencia con el modelo matemático que lo describe.

En último término, nuestra pretensión será simular el modelo en red de cada sistema o proceso. Para ello hemos utilizado el programa de simulación de circuitos eléctricos PSPICE, miembro de la familia de simuladores SPICE2, del que daremos un esquema de funcionamiento en el apartado 4 de este capítulo.



---

## II.2.- PROCESOS DE ELECTRODO

### II.2.1.- CORRIENTE DE DIFUSIÓN.

Los procesos de intercambio de carga cuya transferencia tiene lugar entre dos fases, una de las cuales es un conductor electrónico, metal, y la otra un conductor iónico, disolución, se denominan procesos de electrodo, y agrupan el conjunto de cambios que acompañan a dicha transferencia.

La interfase metal-disolución viene caracterizada por un gradiente de potencial que da lugar a una redistribución de la carga, responsable de la estructura de la doble capa electroquímica [1]. La reacción que se produce en esta interfase se llama reacción de electrodo, y puede agrupar varias etapas, entre las que debe estar la transferencia de carga correspondiente a la etapa en que la carga pasa de una fase a otra, y en ella participan los constituyentes de las dos fases.

Las ecuaciones que gobiernan estos procesos expresan la concentración de las especies en disolución como una función del tiempo y de otras variables, en forma de ecuaciones diferenciales. Fundamentalmente, son ecuaciones de transporte de las especies (difusión, migración y convección), pero pueden complicarse con procesos químicos que tengan lugar heterogéneamente (en la superficie del electrodo), como es el caso de las reacciones electroquímicas, u homogéneamente (en la disolución), como es el caso de las reacciones químicas. Por ello es conveniente separar mentalmente los diversos procesos en términos que se suman



$$\frac{\partial c}{\partial t} = T_1 + T_2 + \dots + T_n \quad (2.1)$$

donde los subíndices se refieren a los diferentes procesos que contribuyen a los cambios en la concentración.

Aquí supondremos que el sistema a estudiar verifica las condiciones necesarias para que los efectos producidos por los transportes mediante migración y convección sean despreciables [2] y, por tanto, los términos en la ecuación (2.1) consecuencia de estos procesos podrán ser eliminados.

Los procesos de difusión están gobernados por la primera ley de Fick, que afirma la proporcionalidad entre el flujo de soluto y el gradiente de concentración, cambiado de signo. Suponiendo una difusión monodimensional en la dirección del eje X, esta ley puede escribirse como

$$f_x = \frac{\partial m}{\partial t} = -AD \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.2)$$

donde  $D$  es una constante de proporcionalidad llamada coeficiente de difusión,  $m$  es el número de moles y  $A$  es el área de la sección transversal. En consecuencia, si existe un gradiente de concentración en la interfase electrodo/electrolito, existirá allí un flujo de materia via la transferencia electrónica.

Las especies electroactivas se difunden hacia el electrodo, y dan lugar a nuevas especies. La corriente eléctrica,  $i$ , que fluye es, por ello, igual al flujo molar multiplicado por el número de electrones transferidos por cada molécula o ión,  $n$ , y la constante de Faraday,



$$i = nFAD \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2.3)$$

para una corriente de reducción. Así, la corriente y el flujo son equivalentes, y podrán ser expresados simplemente en términos del gradiente de concentración.

### II.2.2.- CINÉTICAS HOMOGÉNEA Y HETEROGÉNEA.

Las reacciones homogéneas son reacciones químicas que no dependen directamente de la interfase electrodo-electrolito, sino que tienen lugar dentro de la fase correspondiente al electrolito. Ésto conduce a cambios en la concentración de los reactantes y/o los productos, y puede tener efectos muy marcados en la dinámica de los procesos electroquímicos. De hecho, la potencial real de la simulación digital reside en su capacidad para predecir las relaciones corriente-potencial-tiempo cuando los reactantes o productos de una reacción de electrodo participan en una reacción química. La existencia de tal o tales reacciones químicas frecuentemente da lugar a ecuaciones diferenciales cuyas soluciones son difíciles de obtener por métodos ordinarios. Mediante la simulación, sin embargo, se pueden predecir los efectos de cualquier número de reacciones químicas. Para tener en cuenta los cambios de concentración a que dichas reacciones dan lugar, habrá que incluir en la ecuación (2.1) los términos cinéticos adecuados, cuya expresión dependerá del tipo de reacción química presente en el proceso. En el más simple de los casos, para una sustancia generada de forma muy rápida y que decae en la disolución por una reacción de primer o segundo orden, el término cinético vendrá dado, respectivamente, por

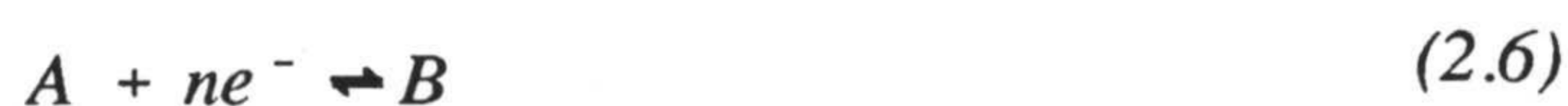


$$T = \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_r = -k_1 c \quad (2.4)$$

o

$$T = \left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_r = -2k_2 c^2 \quad (2.5)$$

que será sumado a los términos de transporte. Sea, por ejemplo, la reacción electroquímica



seguida de un decaimiento del producto B. Si éste es de primer orden y el proceso de difusión es monodimensional tendremos dos ecuaciones ( donde  $c_A$  y  $c_B$  denotarán las concentraciones de A y B, respectivamente, y  $D_A$  y  $D_B$  sus correspondientes coeficientes de difusión)

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2} - k_1 c_B \quad (2.8)$$

Existe una gran variedad de reacciones como ésta, entre las que se incluyen la dimerización, la desprotonación y reacciones de tipo catalítico, que pueden preceder o seguir a los pasos electroquímicos.

Por otra parte, en las células electroquímicas reales, la corriente neta que fluye será, a menudo, determinada parcialmente por la cinética de la transferencia electrónica entre el electrodo y la especie electroactiva en disolución. Ésta es la llamada cinética heterogénea ya que está referida a la interfase en lugar de a la disolución. En tales casos,



la corriente se obtiene de las expresiones de Butler-Volmer que relaciona la corriente con el potencial en el electrodo [3]. Así, en un proceso de electrodo dado por la ecuación (2.6), con concentraciones en la interfase electrodo-electrolito  $c_{A,0}$  y  $c_{B,0}$ , respectivamente, la corriente positiva o de reducción,  $i_f$ , (la que entra en el electrodo, es decir, los electrones lo dejan, lo que se corresponde con la reacción (2.6) de izquierda a derecha o de reducción) está relacionada, entonces, con el potencial  $E$  por [4]

$$i_f = nF A c_{A,0} k_h \exp\left[-\frac{\alpha n F}{RT} (E - E^0)\right] \quad (2.9)$$

siendo  $A$  el área del electrodo,  $k_h$  una constante de velocidad heterogénea estandar,  $\alpha$  el llamado coeficiente de transferencia, que varía entre 0 y 1, y  $E^0$  el potencial estandar del sistema. Para la corriente inversa (oxidación),  $i_b$ ,

$$i_b = -nF A c_{B,0} k_h \exp\left[(1-\alpha) \frac{nF}{RT} (E - E^0)\right] \quad (2.10)$$

Ambos procesos pueden ocurrir simultáneamente. La corriente es, entonces, la suma ( $i_f + i_b$ ), y esto, teniendo en cuenta la ecuación (2.3), determinará los gradientes de concentración en el electrodo para estos casos. Sin embargo, si la reducción es muy rápida, puede ser más fácil hacer la suposición de una reversibilidad completa o equilibrio electroquímico para un potencial dado  $E$ . La ecuación de Nernst puede entonces ser aplicada,

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{c_{B,0}}{c_{A,0}}\right) \quad (2.11)$$

o bien, en la forma utilizada para computación



$$\frac{c_{A,0}}{c_{B,0}} = \exp\left(\frac{nF}{RT}(E-E^0)\right) \quad (2.12)$$

En los experimentos reales se perturba el equilibrio de un sistema electroquímico por distintos procedimientos, siendo uno de los más frecuentes la variación de potencial en el electrodo. Por ello, en la simulación de tales experimentos habrá que tener en cuenta la variación temporal de dicho potencial, que deberá reflejarse en la implementación de la ecuación (2.12).

Las señales de potencial controladas que se pueden aplicar a un sistema electródico son muy variadas. El método más sencillo consiste en la aplicación de un pulso de potencial al electrodo y registro de la corriente resultante en función del tiempo. El procedimiento se conoce como *cronoamperometría*. A un tiempo dado, una vez cargada la doble capa electroquímica, el potencial de electrodo toma un valor determinado, que permanece estable, y la corriente medida disminuye, de acuerdo con la variación de la concentración de la especie electroactiva junto al electrodo. En el caso de reacciones de electrodo rápidas, la disminución de la corriente faradaica es importante, y la intensidad varía rápidamente con el tiempo bajo la influencia de la difusión. Cuando la reacción de transferencia de carga está acoplada a una reacción química, ésta podrá afectar a la cinética global, por lo que las ecuaciones correspondientes deben incluir la velocidad de la reacción química.

La variación de potencial en el método cronoamperométrico se muestra en la Figura 2.1



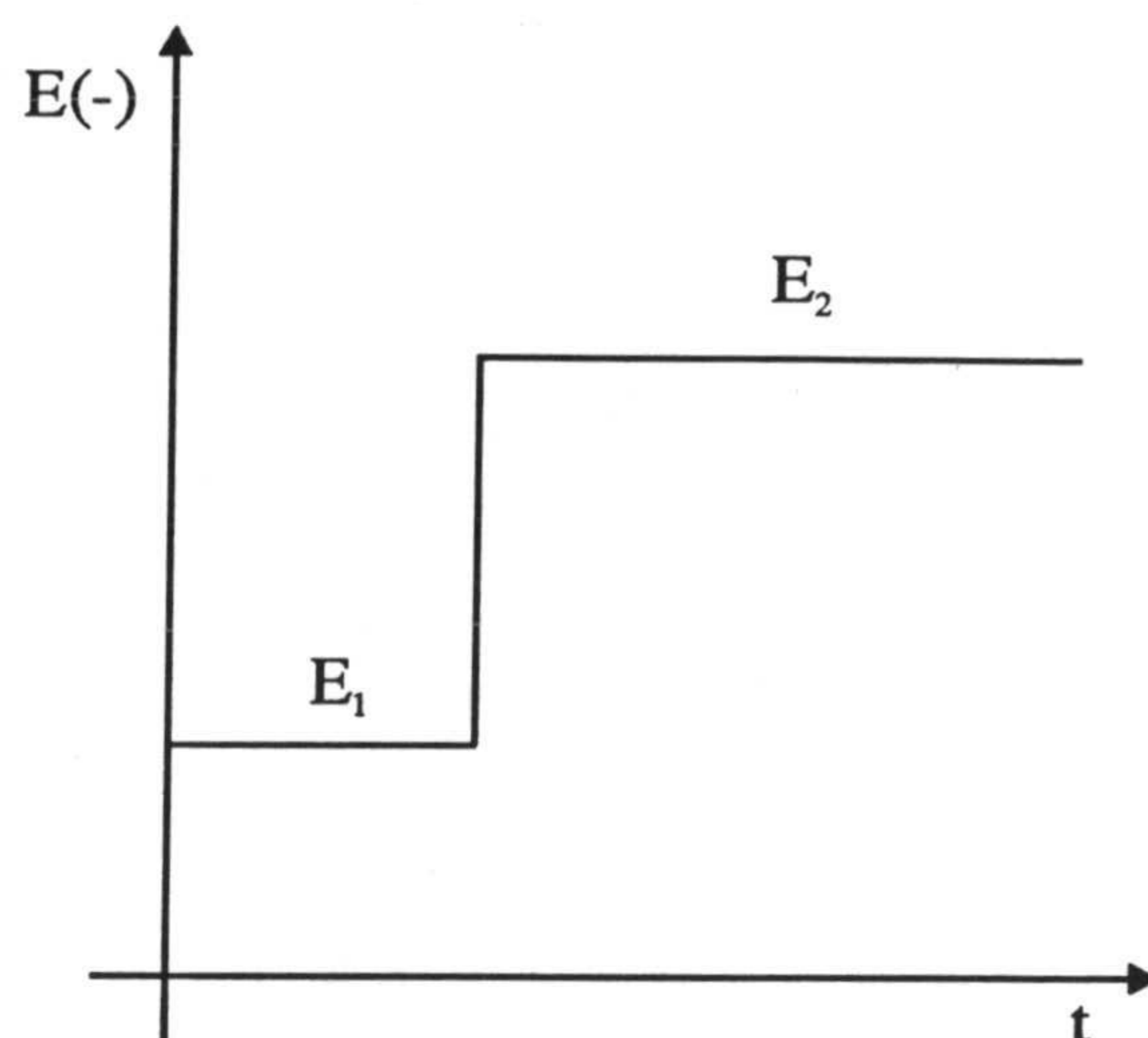


Figura 2.1

donde la especie que reduce no es electroactiva al potencial  $E_1$ , pero sí lo es al potencial  $E_2$ , es decir,

$$E = E_2 \quad \forall t \quad (2.13)$$

La imposición al electrodo de una variación lineal del potencial y la determinación de la corriente correspondiente, permite obtener directamente la curva de intensidad de corriente-potencial. El método se denomina *voltametría*. Las curvas de intensidad-potencial aportan una primera información acerca del proceso de electrodo en estudio, permitiendo conocer la reversibilidad del mismo y examinar las etapas en que se desarrolla. También se puede aplicar al electrodo una variación lineal cíclica de potencial, de forma que el potencial vuelve a su valor original. Este método se conoce con el nombre de *voltametría cíclica*, que tiene gran interés por sus numerosas aplicaciones, y es muy útil para estudiar los productos de la reacción y detectar la presencia de intermedios.

Cuando el método electroquímico es el voltamétrico, la variación de potencial con el tiempo es de la forma



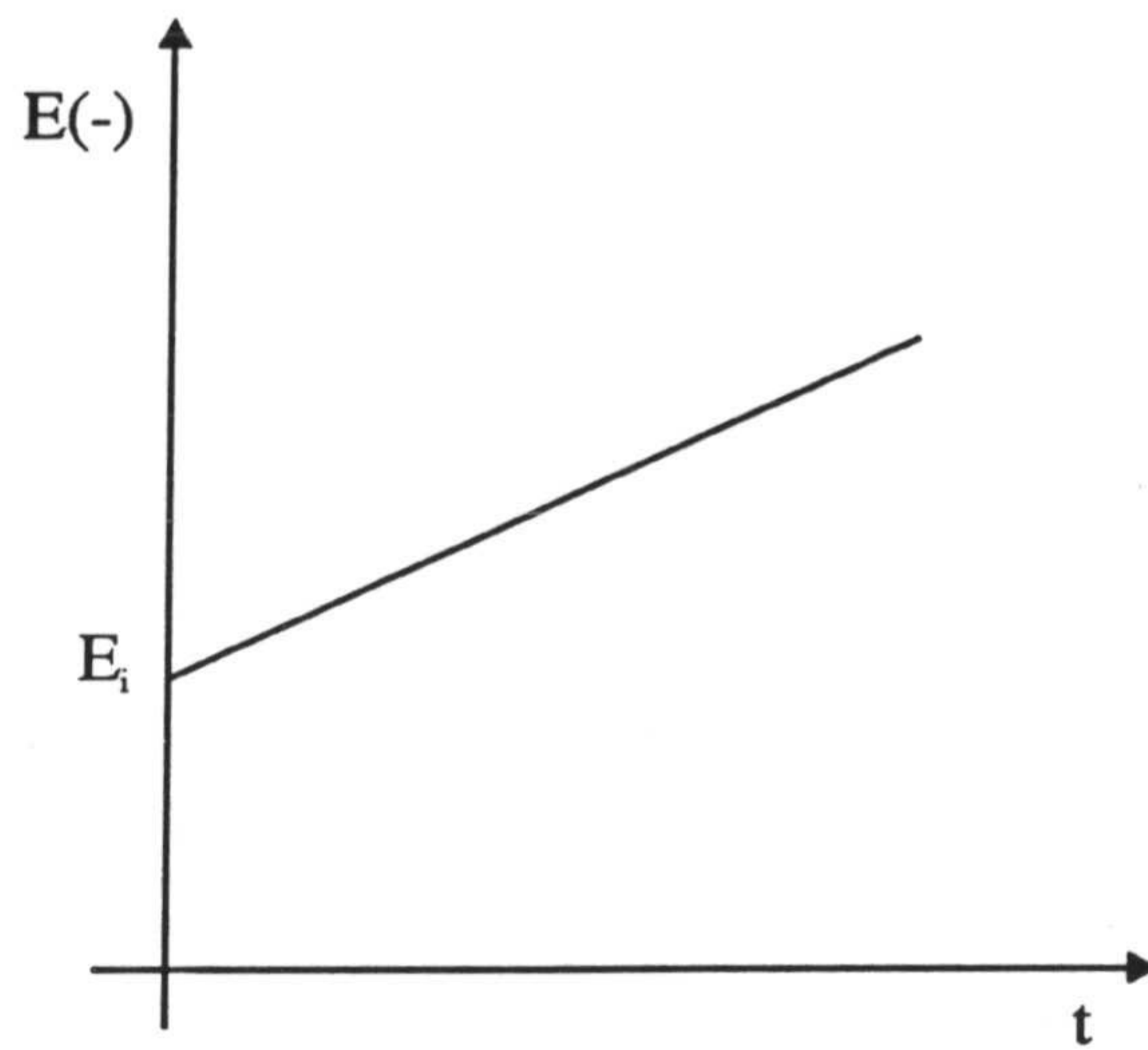


Figura 2.2

es decir,

$$E = E_i - vt \quad (2.14)$$

para voltametría lineal, y para voltametría cíclica,

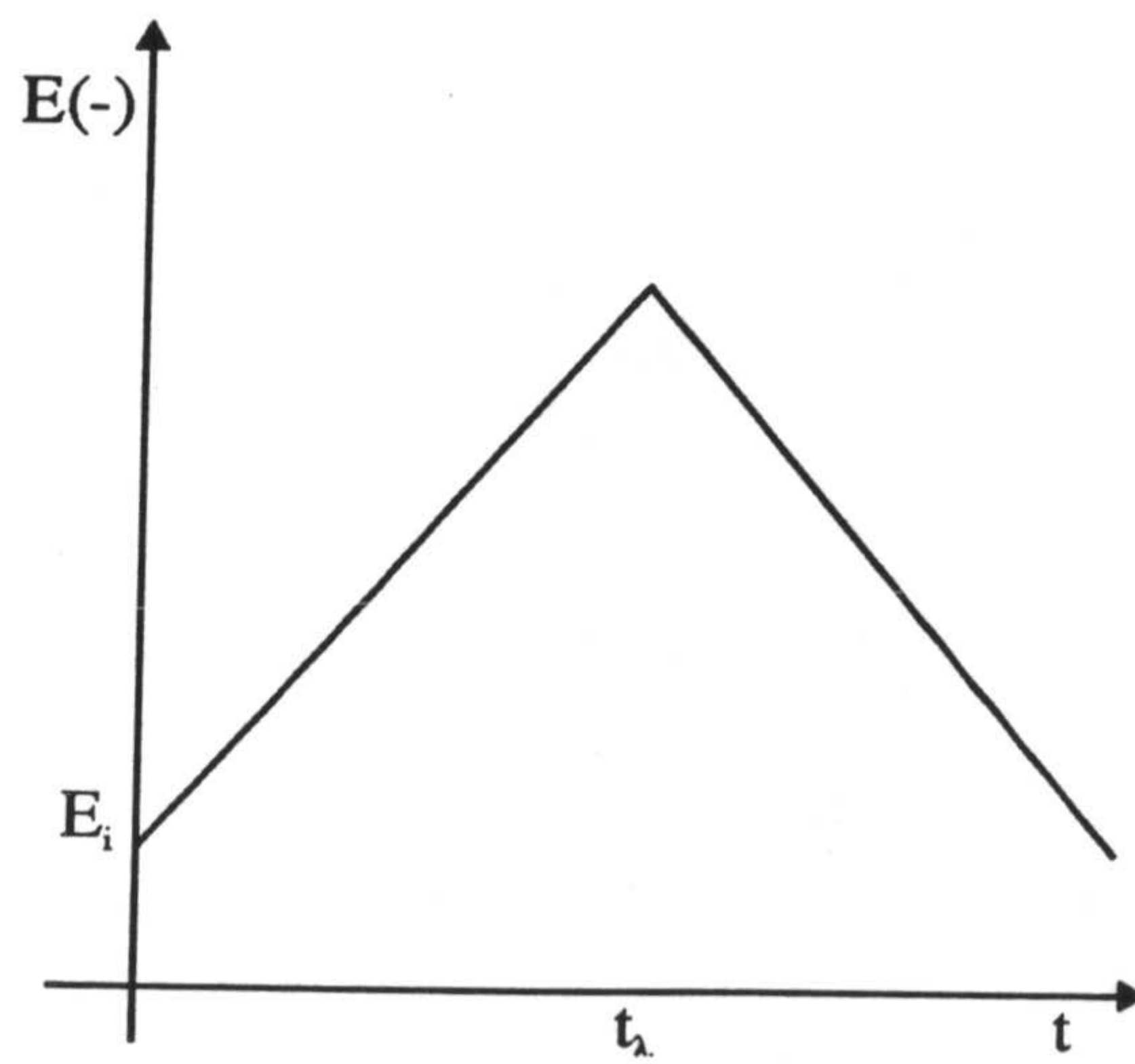


Figura 2.3

es decir,

$$E = E_i - vt \quad t \leq t_\lambda$$

$$E = E_i + vt - 2vt_\lambda \quad t_\lambda \leq t \leq 2t_\lambda \quad (2.15)$$

donde  $E_i$  es el potencial inicial,  $v$  la velocidad de barrido de potencial y  $t_\lambda$  es el tiempo en el que se produce la inversión de potencial.

### II.2.3.- CAPA DE DIFUSIÓN.

En la simulación digital de procesos electroquímicos son fundamentales los conceptos de capa de difusión y capa de reacción. Introduciremos, en primer lugar el concepto de capa de difusión, imaginando un tubo largo y delgado, limitado en una parte por un electrodo y lleno con un electrolito y una sustancia electroactiva de concentración inicial  $c_b$ , como muestra la Figura 2.4 [4].

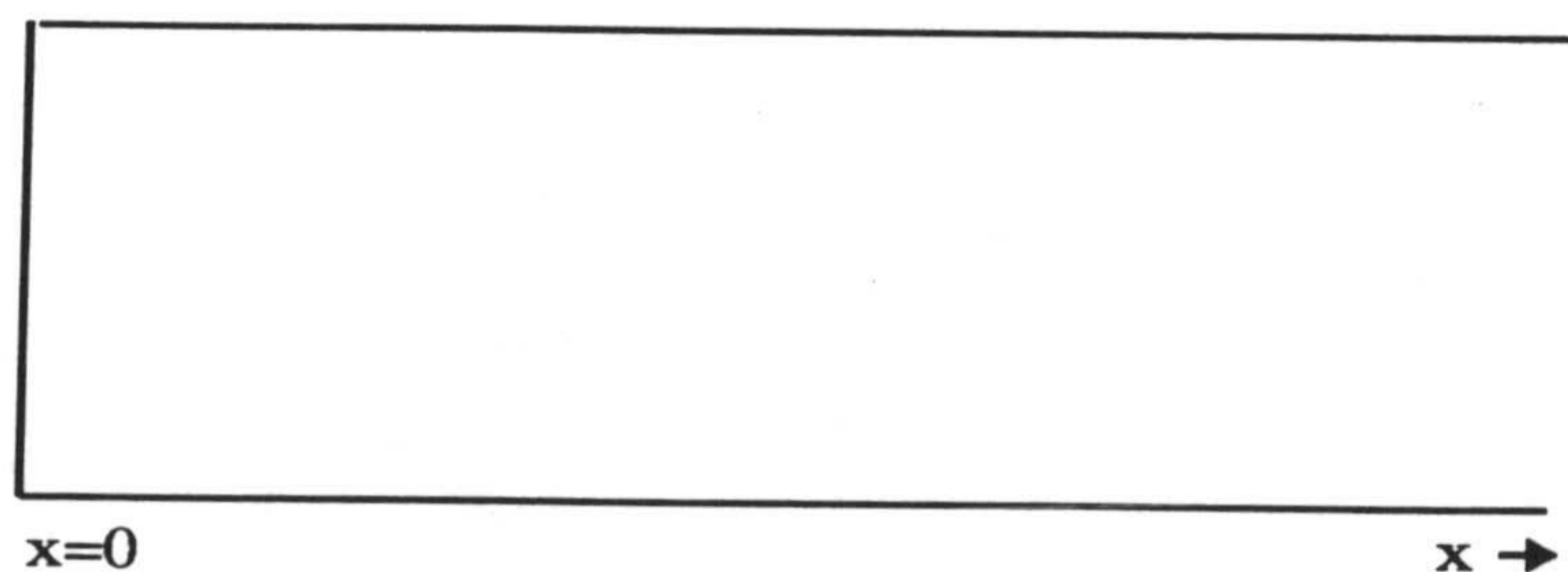


Figura 2.4

Situamos el electrodo en  $x=0$  y en el otro extremo el contraelectrodo, a una distancia lo suficientemente grande como para que no tenga influencia sobre nuestro proceso. Si aplicamos en  $t=0$  un potencial tal que la especie electroactiva reaccione en el electrodo con una rapidez infinita (esto es, su concentración en el electrodo se fuerza



a tomar valor cero), habrá flujo de materia hacia el electrodo por difusión que causará una disminución de concentración en la disolución cerca del electrodo. Esta región de baja concentración se expandirá, desde el electrodo, con el tiempo. Matemáticamente, el proceso se describe por la ecuación de difusión

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.16)$$

con las condiciones de contorno

$$\begin{aligned} t < 0: \quad c &= c_b & \forall x \\ t \geq 0: \quad c &= 0 & x = 0 \\ \forall t: \quad c &= c_b & x \rightarrow \infty \end{aligned} \quad (2.17)$$

cuya solución viene dada por:

$$c(x,t) = c_b \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (2.18)$$

En los experimentos electroquímicos se desea, usualmente, obtener la corriente, y ya que la corriente y  $\partial c/\partial x$  en  $x=0$  están relacionadas mediante la ecuación (2.3), lo que necesitamos conocer es  $(\partial c/\partial x)_{x=0}$ , esto es, de (2.18),

$$\left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{c_b}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (2.19)$$

La función *erf* es la función de error, para la que existen tablas [5], y que puede ser, además, computada con relativa facilidad. La solución, ecuación (2.18), se muestra en

la Figura 2.5 para diversos valores crecientes de  $t$ .

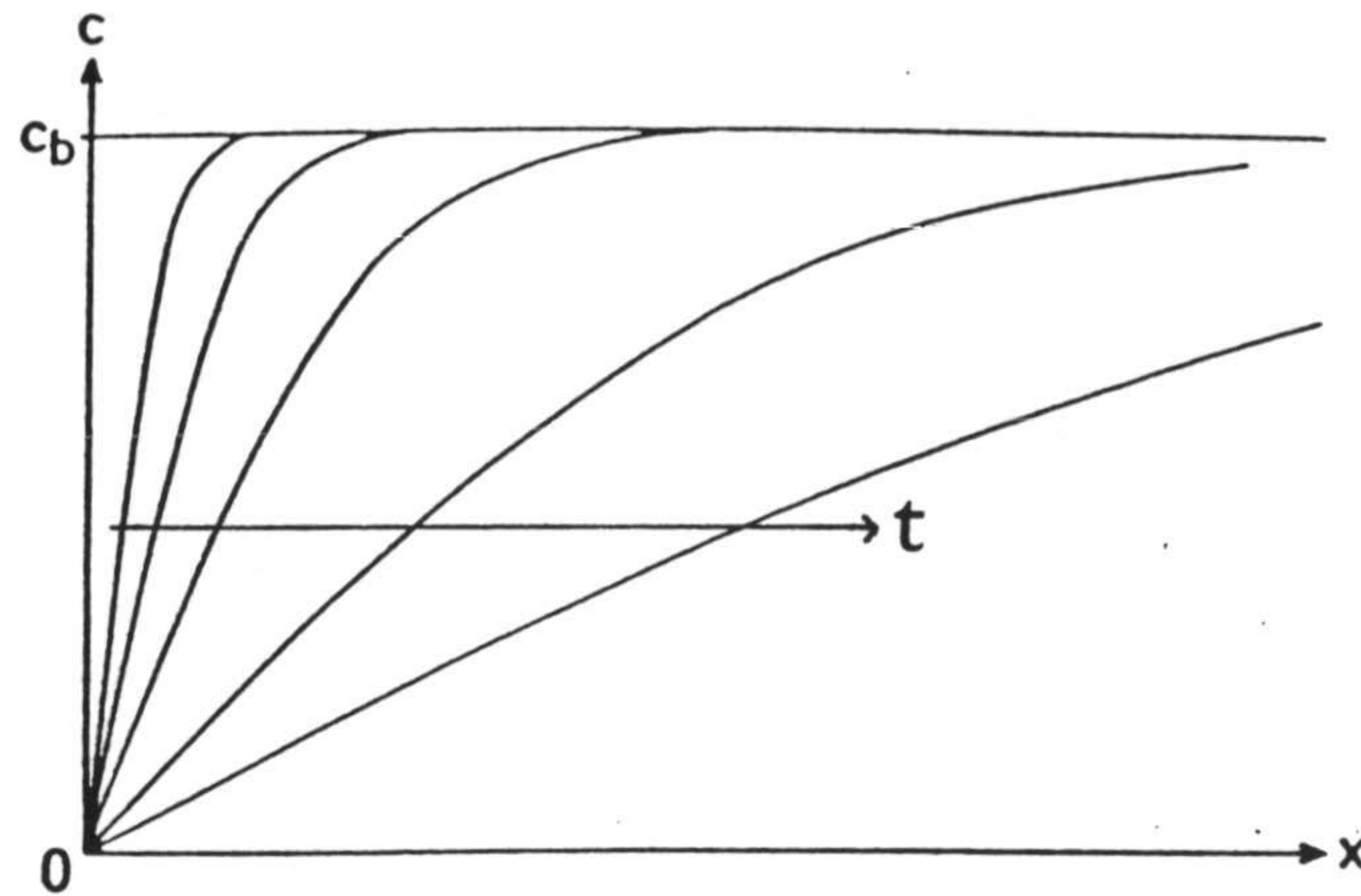


Figura 2.5

Estos son los perfiles de concentración que verifican la visión intuitiva de lo que debe ocurrir. Notemos que el gradiente de concentración en  $x=0$  decrece con el tiempo. La función de corriente decrece con la raíz cuadrada del tiempo, ecuación (2.19). Si, para un valor particular de  $t$ , se desea conocer la corriente, podemos incluir  $c_b$ ,  $D$  y  $t$  en esta ecuación y obtenerla de la ecuación (2.3).

De la Figura 2.5, es claro que se puede definir una distancia que corresponda, aproximadamente y para un tiempo dado, con la distancia a la cual tienen lugar la mayor parte de los cambios en la concentración. Elegiremos esta distancia,  $\delta$ , como se muestra en la Figura 2.6, por la continuación de la curva del gradiente de concentración en  $x=0$  hasta  $c_b$ .



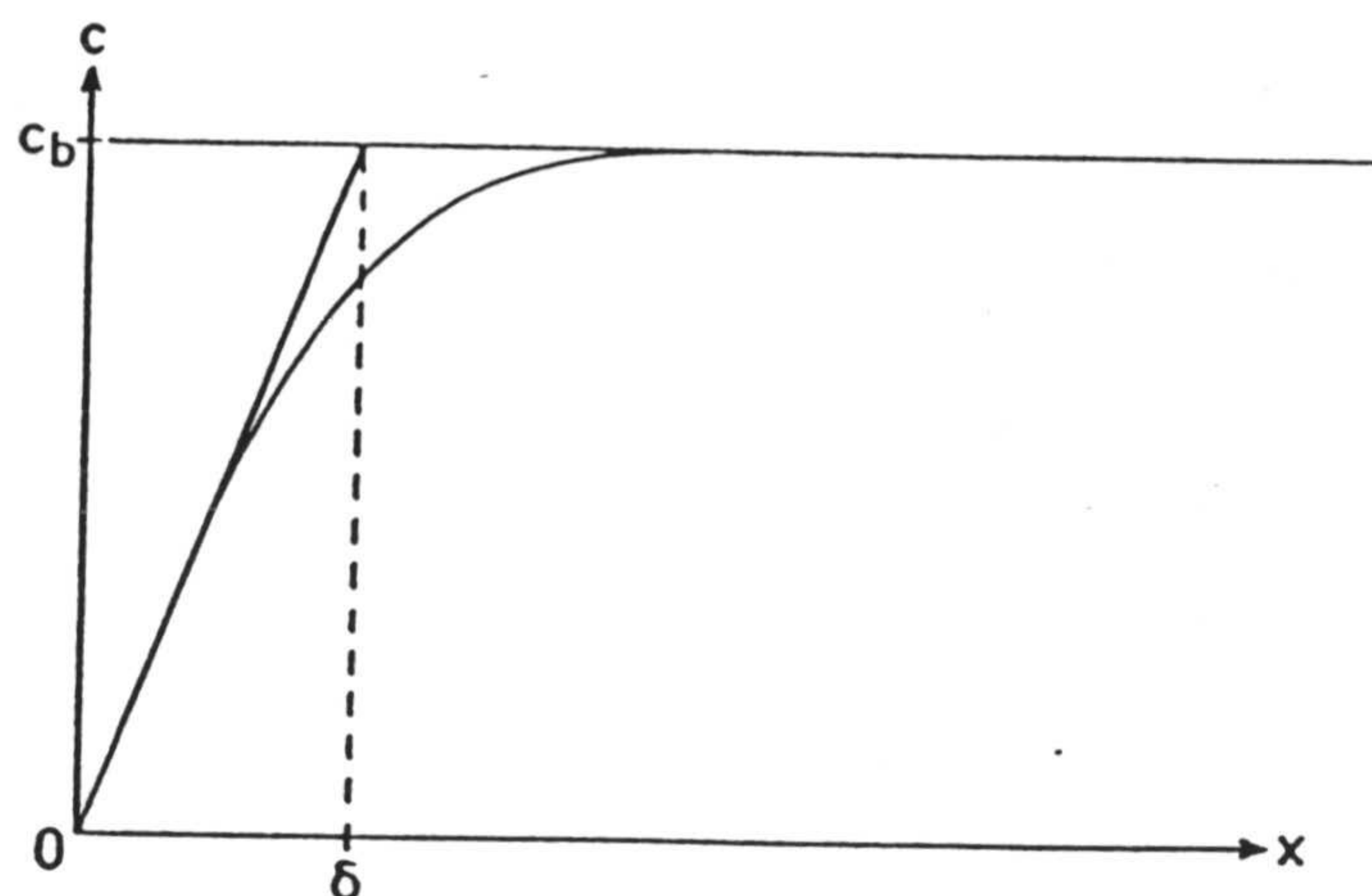


Figura 2.6

Ya que esta línea tangente tiene por ecuación

$$c = \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \cdot x = \frac{c_b x}{\sqrt{\pi D t}} \quad (2.20)$$

$\delta$  puede ser obtenida sustituyendo  $c=c_b$  y  $x=\delta$ , lo que nos da

$$\delta = \sqrt{\pi D t} \quad (2.21)$$

De acuerdo con lo anterior puede afirmarse que, en cualquier instante, sólo en una zona de espesor unos pocos  $\delta$  existirán cambios de concentración dignos de ser tenidos en cuenta.

Aunque  $\delta$  se ha obtenido en base a un caso concreto, el concepto de capa de difusión y la estimación de su espesor  $\delta$  proporcional a  $\sqrt{Dt}$  se puede generalizar. De hecho, en cualquier experiencia electroquímica el control se ejerce sobre la célula via el electrodo, es decir, se aplica un potencial o una corriente al mismo. Para cualquier perturbación en  $x=0$ , el efecto será siempre observable después de un intervalo de tiempo determinado, sobre una distancia de unos pocos  $\delta$ , independientemente de la



---

naturaleza precisa de la perturbación. La distancia  $\delta$  da, entonces, una buena guía de la zona de la disolución que debe ser considerada a la hora de simular el proceso.

#### II.2.4.- REACCIONES QUÍMICAS HOMOGÉNEAS ACOPLADAS. CAPA DE REACCIÓN.

En el estudio general de los procesos electroquímicos resulta que las reacciones electroquímicas simples (la especie A acepta o dona  $n$  electrones en el electrodo y se convierte en B) es la excepción a la regla general. En la mayoría de los casos hay reacciones químicas que tienen lugar en la disolución, con una o varias etapas, y que preceden o siguen a la transferencia electrónica, incrementándose, lógicamente, la complejidad del proceso.

Los mecanismos en que se encuentran implicadas reacciones químicas han sido clasificados asignándoles una nomenclatura. Ésta consiste, en su mayor parte, en una cadena de letras C, para reacción química, y E, para electroquímica, en el orden en que se suceden. Así, una reacción CE es una reacción química seguida de una electroquímica, EC es el mecanismo inverso, y así sucesivamente. Hay otras reacciones, difíciles de encuadrar en estos términos: DISP (desprotonación) y DIM (dimerización, también denotada por  $EC_2$  [6]).

Las reacciones homogéneas pueden ser, además, de diferentes órdenes, aunque la mayoría son de primer y segundo orden, siendo éstas últimas las causantes de algunos de los problemas matemáticos más complicados en la simulación de los procesos.

La presencia de reacciones químicas tiene como primer efecto la suma de los términos cinéticos a las ecuaciones de difusión, términos estos que lógicamente deberán



---

ser tenidos en cuenta en la simulación digital del proceso en cuestión.

Otro efecto es el aumento del número de especies cuyas ecuaciones de difusión deben ser simuladas en paralelo. Como señala Britz [4], los programas de computación utilizados normalmente requieren de un número igual de elementos de concentración, pero si los coeficientes de difusión no son los mismos para todas las especies, los valores para los parámetros de discretización serán diferentes para cada una de las especies envueltas en el proceso. Esta complicación es obviada, a menudo, tomando coeficientes de difusión aproximadamente iguales para todas las especies; pero si se quieren medir constantes de velocidad de un determinado mecanismo con una exactitud razonable, esta suposición no refleja la realidad. Hay, también, como consecuencia del número de especies, una mayor número de relaciones interfaciales entre las especies, lo cual, de hecho, acopla todas las ecuaciones de difusión.

Con reacciones químicas muy rápidas, se tienen diversas fuentes de problemas. En este tipo de reacciones las especies están presentes inicialmente pero decaen rápidamente via una reacción rápida, lo que hace que haya concentraciones muy pequeñas de ellas durante el tiempo de observación, causando problemas de precisión numérica. Si están incluidas diversas especies, en el mecanismo a estudiar, con constantes de velocidad muy diferentes, entonces, a veces, es posible eliminar alguna de ellas y simplificar el mecanismo y su estudio.

La más seria de las complicaciones asociadas a estas reacciones aparece cuando una especie importante para el esquema sólo está presente en o cerca del electrodo. Consideremos el mecanismo EC, ecuaciones (2.7) y (2.8): la especie B, ausente inicialmente, se produce en electrodo por la reacción electroquímica, pero reacciona químicamente para dar una nueva especie. Se formará así una capa de disolución cerca



del electrodo, que contiene a B. Al igual que se asignó una capa de difusión para la especie A de espesor característico  $\sqrt{\pi Dt}$ , se puede asignar una capa característica para la especie B, llamada capa de reacción, de espesor  $\mu$  [4]:

$$\mu = \sqrt{\frac{D}{k}} \quad (2.22)$$

para una reacción de decaimiento de primer orden.

En las reacciones rápidas  $\mu$  será mucho menor que la capa de difusión, lo que puede originar dificultades a la hora de computar perfiles de concentración en dicha capa, pues un número suficiente de puntos de computación en la misma puede originar un aumento inaceptable de tiempo de CPU. Los problemas se agravan caso de existir diversas reacciones con constantes de velocidad muy diferentes (son los llamados sistemas *stiff*). Más adelante se comentará cómo hemos resuelto estos problemas.

### II.3.- TERMODINÁMICA DE REDES.

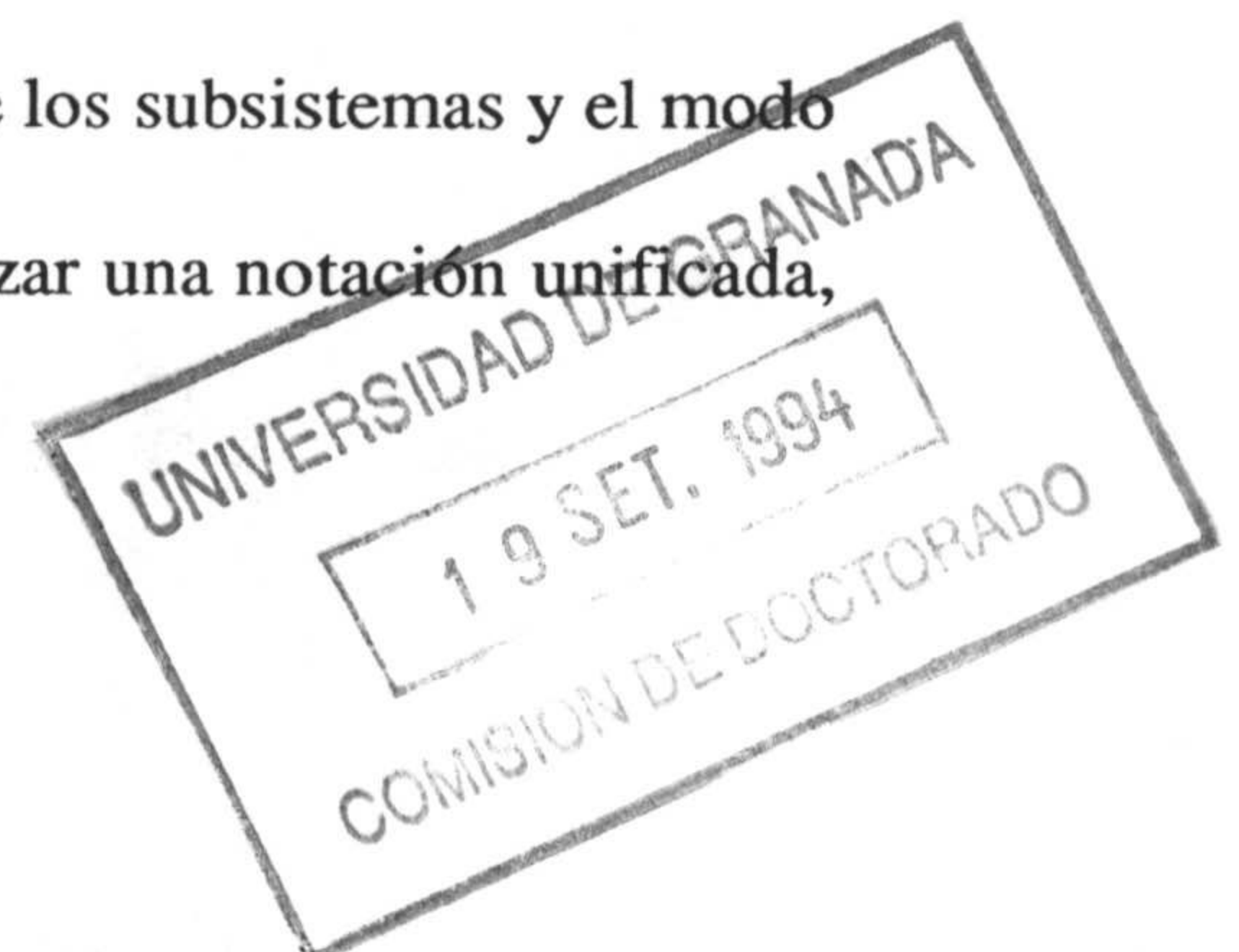
#### II.3.1.- INTRODUCCIÓN.

El tratamiento de sistemas dinámicos complejos, cuyo comportamiento como una función del tiempo es importante, resulta particularmente complicado por la diversidad de procesos que, generalmente, se manifiestan de forma simultánea y el elevado número de variables que hay que considerar. En el estudio de muchos de estos sistemas está teniendo una importancia cada vez mayor la elaboración de un modelo y su posterior simulación como medio de obtener mayor información sobre el comportamiento del



sistema, lo que permite profundizar en su comprensión y manipulación. Esto se lleva a cabo, en primer lugar, desarrollando un modelo conceptual del sistema real, es decir una descripción del mismo basada en la información disponible relativa al sistema. El segundo paso es la plasmación del modelo conceptual en términos cuantitativos, cuando ello es posible, lo que conduce al modelo matemático expresado por una o varias ecuaciones, generalmente diferenciales, que expresan las relaciones entre las variables de entrada y salida del sistema. Tales ecuaciones se obtienen, básicamente, a partir de las leyes físicas del proceso, o bien en otros casos, mediante el análisis estadístico de los datos experimentales. La tercera etapa la constituye la simulación o ejecución mediante ordenador del modelo matemático, permitiendo la comparación de los valores simulados con los datos empíricos y, en función de las discrepancias observadas, mejorar el modelo matemático e, incluso, el conceptual. Además, posibilita trabajar con el modelo para valores de las variables fuera del intervalo normal de experimentación. De todo ello se deduce su importancia en la comprensión cuantitativa de los sistemas complejos.

En todo lo que antecede, el punto central del modelado y simulación reside en el modelo matemático, frecuentemente de gran complejidad. En cambio, el método de síntesis denominado Termodinámica de Redes centra su atención en el modelo en grafo del sistema, alternativo al modelo matemático, que no sólo puede generarlo algorítmicamente, sino que también suministra mayor información que éste al incorporar la topología del sistema, haciéndose evidente la naturaleza de los subsistemas y el modo en que interaccionan entre sí, lo que, unido al hecho de utilizar una notación unificada, permite la comparación entre sistemas muy diversos [7].





---

Según Mikulecky [8], la Termodinámica de Redes (Network Thermodynamics), en su más estricto sentido, es "una extensión del método termodinámico que hace uso de conceptos topológicos, principalmente teoría de grafos, para incluir la estructura o morfología de un sistema en sus propiedades termodinámicas". Como resultado de la combinación de la Termodinámica con métodos topológicos, la Termodinámica de Redes es independiente de la teoría de redes eléctricas, por lo que no se trata de una versión de "circuitos equivalentes" o de "modelos analógicos de computación", dado que, aunque hay obvias similitudes, su alcance y profundidad va más allá que dichos planteamientos. Sin embargo ello no implica negar la gran contribución que han representado para este método los enormes progresos realizados en el tratamiento de la redes eléctricas, de las que ha tomado su simbología, y que en su sentido más amplio, podría considerarse como un caso especial dentro del alcance de la Termodinámica de Redes.

Surgida en la década de los setenta, a partir de los trabajos de Oster, Perelson y Katchalsky [9, 10], por un lado y Peusner [11], por otro, se propició en la búsqueda de dos objetivos diferentes, aunque no explícitamente diferenciados en las publicaciones al respecto. Uno era tratar de dotar a la Termodinámica de una estructura matemática similar a la teoría de sistemas dinámicos. El otro se conectaba con la dificultad que presenta el estudio de sistemas dinámicos altamente organizados mediante la Termodinámica de Procesos Irreversibles, como consecuencia de existir fenómenos no estacionarios, frecuentemente no lineales, y la práctica imposibilidad de tener en cuenta, en su descripción analítica, la estructura compleja del sistema, que influye notablemente en su comportamiento.

Ciertamente no se partía de cero, dado que existían una serie de contribuciones



que, si bien en otros campos y con otras perspectivas, fueron determinantes a la hora de establecer este método. Así, la gran exactitud obtenida en la descripción del comportamiento dinámico de sistemas continuos mediante la utilización de redes analógicas y la comprobación posterior de que ello no era accidental, sino una consecuencia natural de la subyacente unidad de la estructura matemática de las redes y la teoría de campos, al demostrar Branin [12] que la estructura operacional de la teoría de grafos lineales y del cálculo vectorial eran idénticas. También Trent [13] demostró que se puede establecer un isomorfismo entre un sistema físico y un grafo lineal, mientras que Meixner [14], considerando una red eléctrica como sistema termodinámico, mostraba la posibilidad de deducir de las ecuaciones de la red mediante una adecuada aplicación de la termodinámica del no equilibrio, así como representar el comportamiento de un continuo material, asiento de un proceso irreversible, mediante una red apropiada, al menos cuando las desviaciones respecto del estado de equilibrio no fuesen demasiado grandes. Oster y Deosder [15], en base a la igualdad de los fundamentos topológicos de la teoría de redes y del cálculo vectorial, es decir, del isomorfismo estructural entre las descripciones discreta y continua, que permite profundizar en la estructura de los sistemas dinámicos, señalaron la posibilidad de que las potentes técnicas de la teoría de grafos y de redes pudieran ser puestas a contribución del análisis termodinámico de estructuras biológicas complejas.

En la Termodinámica de Redes, así surgida, los efectos disipativos, de almacenamiento y de conversión energética en un sistema, se incorporan a la geometría del grafo, que junto con su topología, que incluye las leyes de conservación y continuidad que se pueden ahora denominar leyes de flujo y de fuerza de Kirchhoff,



---

definen al sistema completamente. El lenguaje de la Termodinámica de Redes permite elaborar modelos de sistemas que satisfacen las leyes termodinámicas, que tienen en cuenta los procesos e interacciones que se suponen son básicos en el fenómeno real y que, en definitiva, proporcionan su estructura dinámica esencial.

Sin embargo, dado que este tratamiento no aporta ningún aspecto físico sustancialmente nuevo, y disponiendo del potente bagaje termodinámico, puede plantearse su necesidad o utilidad. En una perspectiva general, la respuesta podría reducirse a una cuestión de conveniencia, ya que la utilización de un lenguaje apropiado es a menudo un paso decisivo a la hora de formular y resolver un problema. Pero desde un punto de vista más concreto, resulta que el proporcionar una representación gráfica de los procesos que acontecen en el sistema, además de proporcionar obvias ventajas intuitivas, revela el papel de la topología del sistema en su comportamiento dinámico, hasta el punto de que características de sistemas dinámicos previamente consideradas como restricciones energéticas, pueden ser clasificadas más apropiadamente como "ligaduras topológicas" y, como tales, consecuencia de la estructura del sistema [7]. Por otra parte, las ecuaciones dinámicas pueden ser generadas algorítmicamente del modelo en red, de modo que los diagramas pueden considerarse realmente como una notación alternativa de dichas ecuaciones conteniendo, incluso, información adicional al especificar la topología del sistema (distintas estructuras pueden dar lugar a las mismas ecuaciones). Y el que, a partir del modelo en red puedan ser generadas las ecuaciones dinámicas, no importa si lineales o no lineales, ni la complejidad del sistema, plantea la posibilidad de diseñar programas de ordenador que, aceptando los grafos como entradas sean capaces de computar el comportamiento dinámico directamente del



---

modelo, sin tratar con las ecuaciones diferenciales explícitamente. En la mayoría de los casos la complejidad del sistema impide soluciones analíticas, resultando más fácil tratar directamente con la representación gráfica, mucho más intuitiva.

En definitiva, y en función de la utilización que aquí se hace, la Termodinámica de Redes puede considerarse como un tratamiento de sistemas dinámicos mediante grafos lineales dirigidos, tipo redes eléctricas, que permiten visualizar su estructura dinámica, y especialmente adaptado al análisis de proceso termodinámicos complejos por existir conversiones energéticas, acoplamientos, no linealidades, ser dependientes del tiempo y tener lugar en medios heterogéneos.

### II.3.2.- VARIABLES DINÁMICAS.

La aplicación de la Termodinámica de Redes en el diseño de un modelo representativo de un sistema o proceso físico requiere, por una parte, la introducción previa de algunos conceptos y el simbolismo a utilizar, y por otra, establecer la estructura operacional necesaria para el análisis del problema. A ello dedicamos los comentarios que siguen.

Dado un sistema, a cada modo de interacción de éste con el medio se le designa como una puerta energética, de modo que puede hablarse de una puerta térmica, mecánica, eléctrica, etc. Si el sistema y el medio interactúan mediante una determinada puerta energética, su interacción implica una transferencia energética o de potencia. Tomando como referencia la transferencia de potencia, ésta viene expresada por el producto de dos variables, denominadas usualmente flujo,  $J$ , y fuerza  $X$ , magnitudes



---

medibles que se consideran variables dinámicas básicas. Tales variables pueden identificarse a partir de la descripción termodinámica del proceso. Las fuerzas pueden considerarse relacionadas con la diferencia de otras magnitudes, que suelen llamarse potenciales,  $\Phi$ , por analogía con el potencial eléctrico. Tal modo de interacción puede representarse, en el caso más simple, por una monopuerta, es decir un elemento con dos terminales al que se le asocian las variables flujo y fuerza, tal que el flujo es el mismo en cada terminal, y la fuerza es la diferencia de potencial entre sus extremos. Las monopuertas pueden considerarse versiones matemáticas idealizadas de componentes reales de un sistema o de los subsistemas en que éste pueda dividirse, o bien utilizarse para representar determinados efectos físicos.

Al analizar un sistema dinámico mediante la Termodinámica de Redes se subdivide mentalmente en subsistemas homogéneos y cada uno de ellos, a su vez, es separado, conceptualmente en partes, en base a los procesos reversibles o irreversibles que puedan coexistir. Los subsistemas reversibles, se supone, almacenan energía sin pérdida, mientras que los irreversibles disipan energía sin almacenarla. Cada uno de estos subsistemas se identifica con una puerta energética. Esto da lugar, en los casos más sencillos, a disponer de una serie de monopuertas que será preciso conectar para disponer de un modelo gráfico del sistema, es decir, un conjunto de líneas o ramas, un conjunto de vértices o nudos, y una ley de asociación de las ramas a los distintos pares de nudos, es decir, un grafo. En cada monopuerta se asocia, bien arbitrariamente, bien físicamente, un sentido al flujo, representándolo mediante una flecha, resultando así una red, es decir, un grafo dirigido en el que las ramas están asociadas. Pero para que tal red represente un cierto sistema dinámico, en la Termodinámica de Redes se imponen las



---

ligaduras topológicas de que las variables dinámicas obedezcan las leyes de Kirchhoff, que no son más que otra forma de expresar las condiciones de conservación y continuidad. Así a las variables de flujo se les exige el requerimiento de su conservación a través de los límites de los subsistemas, es decir que obedezcan la ley de corrientes de Kirchhoff, por lo que se las denomina variables LCK. Las variables fuerza vendrán definidas con la condición de que sean funciones únicas y continuas de la posición a través de los límites, esto es, que satisfagan la ley de voltajes de Kirchhoff, por lo que reciben el nombre de variables LVK. De este modo se asocia a los elementos del grafo o de la red dos estructuras algebraicas independientes: un conjunto de flujos que obedecen a una ley de conservación local (LCK) y un conjunto de fuerzas que satisfacen una condición de unicidad (LVK).

En consecuencia, cada monopuerta tiene asociada dos variables, una de ellas, variable LCK, y la otra, variable LVK. Desde un punto de vista más abstracto, una monopuerta puede definirse como una función que asigna a una variable LCK, una variable LVK, llamándose ecuación constitutiva a la relación que dicha función establece entre dicho par de variables. En este sentido, lo esencial en cuanto a las variables que caracterizan una monopuerta es el ser variables LCK y LVK, y no que su producto tenga necesariamente dimensiones de potencia. Por tanto, las propiedades puramente topológicas de una red están relacionadas con las leyes de Kirchhoff, mientras que las propiedades geométricas están conectadas con las relaciones constitutivas.

Las propiedades topológicas dependen únicamente de la asignación de las conexiones entre los diferentes puntos, o de las posibles combinaciones de trayectorias que unen un nudo dado con otros nudos. Son independientes de las medidas y, desde



un punto de vista topológico, dos grafos serán iguales o isomorfos si las asociaciones de vértices y ramas son las mismas. Las propiedades asociadas a las medidas son las geométricas. Dos grafos son iguales geoméricamente si los potenciales y flujos de cada punto y rama correspondiente son iguales para cualquier conjunto de valores que puedan ser elegidos para los flujos o las fuerzas, lo que requieren que deban ser específicas las relaciones constitutivas. Las propiedades topológicas de un sistema o de un proceso físico están relacionadas con la estructura lógica de la teoría, mientras que las propiedades geométricas estarán relacionadas con la fenomenología. Las propiedades geométricas de la red, es decir, sus características métricas, se siguen de las relaciones constitutivas. Las propiedades topológicas de una red representativa de un proceso o sistema físico se obtienen de las leyes de Kirchhoff, por los que se podría hablar de redes kirchhoffianas. De hecho, dichas leyes constituyen una serie de restricciones lineales en los valores instantáneos que pueden tomar los flujos y las fuerzas y, dado que estas limitaciones dependen únicamente del modo en que se conecten los elementos de la red, las leyes de Kirchhoff pueden considerarse como ligaduras topológicas.

Dichas ligaduras, además de implicar la conservación y continuidad de flujos y fuerzas, respectivamente, dan lugar al denominado teorema de Tellegen, aplicable a cualquier tipo de red, lineal o no lineal, pasiva o activa, que establece que la suma extensiva a todas las ramas de una red del producto de fuerzas y flujos en cada una de ellas es cero:

$$\sum X_i J_i = 0 \quad (2.23)$$

y que admite una inmediata interpretación en conexión con la conservación de la energía



o la potencia, lo que evidentemente no es un resultado físico nuevo, pero sí es importante, como señala Peusner [11], el hecho de que para establecer la ecuación (2.23) no se necesita hacer uso de las relaciones constitutivas, que son propiedades geométricas, sino que se asienta exclusivamente en las leyes de Kirchhoff para flujos y fuerzas, que son propiedades topológicas.

Para describir el comportamiento dinámico de un sistema, además de las variables flujo y fuerza, es a veces necesario disponer de las variables denominadas momento,  $p$ , y desplazamiento,  $q$ , definidas mediante las expresiones diferenciales:

$$dp(t) = X(t) dt \quad (2.24)$$

$$dq(t) = J(t) dt \quad (2.25)$$

Si la potencia viene definida por el producto de las variables flujo y fuerza, la energía será:

$$E(t) = \int P(t)dt = \int X(t)J(t)dt \quad (2.26)$$

o bien, introduciendo las variables  $p$  o  $q$ :

$$E(t) = \int X(t)dq(t) = \int J(t)dp(t) \quad (2.27)$$

El momento,  $p$ , y el desplazamiento,  $q$ , son variables LVK y LCK, respectivamente, si así lo son  $X$  y  $J$ , y estas cuatro variables son los únicos tipos que se necesitan para modelar un sistema físico dinámico. Sin embargo, la energía no puede ser evaluada mediante las expresiones (2.25) o (2.26), a menos que se conozcan las relaciones entre las variables del integrando. Es decir, antes de que las variables  $J$ ,  $X$ ,  $q$ ,  $p$ , se puedan utilizar para describir el comportamiento de un sistema real, se deben



introducir las propiedades físicas del sistema, mediante las llamadas relaciones constitutivas.

### II.3.3.- MONOPUERTAS BÁSICAS.

Las monpuertas pueden clasificarse en dos grupos bien diferenciados. El primero es el de monpuertas pasivas, que representan disipación o almacenamiento energético, pero no generación de potencia. El segundo, es el de las monpuertas activas o fuentes. Las monpuertas pasivas, a su vez, pueden clasificarse en tres tipos, dependiendo del tipo de relación existente entre las variables LCK y LVK asociadas.

**Monopuerta resistiva**, que es un elemento en el cual las variables fuerza y flujo de una misma rama están relacionadas por una función independiente del tiempo:

$$X(t) = F_R(J) \quad (2.28)$$

Una monopuerta resistiva o resistor representa efectos disipativos (resistencia eléctrica, amortiguadores mecánicos, reacciones químicas, etc) en el sistema, de modo que en él se produce una creación de entropía. Además, no tiene "memoria", esto es, no almacena o integra nada en el tiempo, así que su acción es instantánea. Cuando la función  $F_R$  representa una dependencia no lineal, el resistor es un elemento no lineal. Para caracterizar la relación constitutiva (2.26) se puede definir la resistencia,  $R$ , mediante:

$$R = \frac{dX}{dJ} = \frac{dF_R}{dJ} \quad (2.29)$$

En el caso de que  $F_R$  sea una función lineal,  $R$  es una constante y, para resistores



disipadores de energía, es decir resistores pasivos,  $R$  es positiva. Por tanto, para una resistencia óhmica:

$$X = R J \quad \text{y} \quad R = \frac{X}{J} \quad (2.30)$$

El hecho de que  $R$  sea positiva es una restricción impuesta por el segundo principio de la Termodinámica. Según el mismo:

$$\sum X_i J_i \geq 0 \quad (2.31)$$

y haciendo uso de la ecuación (2.27), resulta que:

$$\sum X_i F_{R_i}^{-1}(X) \geq 0 \quad (2.32)$$

que es una significativa restricción sobre la forma de  $F_R$ . En el caso de una monopuerta resistiva lineal, la condición (2.31) exige que  $R \geq 0$ . La representación simbólica que utilizaremos es la eléctrica ( Figura 2.7.a)

La **monopuerta capacitiva** es un elemento en el cual las variables fuerza y desplazamiento de una misma rama están relacionadas por una función no dependiente del tiempo:

$$q = F_c(X) \quad (2.33)$$

Tal elemento almacena y entrega energía sin pérdidas, de modo que no suministra información en relación con efectos irreversibles que pudieran tener lugar. Por otra, tiene "memoria", es decir, su estado representa el resultado de todas las operaciones llevadas a cabo sobre él en el pasado y no puede cambiar instantáneamente. Es una idealización de procesos que dan lugar a una acumulación energética o de componentes como



condensadores eléctricos, acumuladores, etc. Una forma alternativa de expresar la relación constitutiva (2.33) es introduciendo la capacidad,  $C$ , definida por:

$$C = \frac{dq}{dX} = \frac{dF_c}{dX} \quad (2.34)$$

que resulta ser constante cuando la dependencia (2.33) es lineal. En este caso,

$$C = \frac{q}{X} \quad (2.35)$$

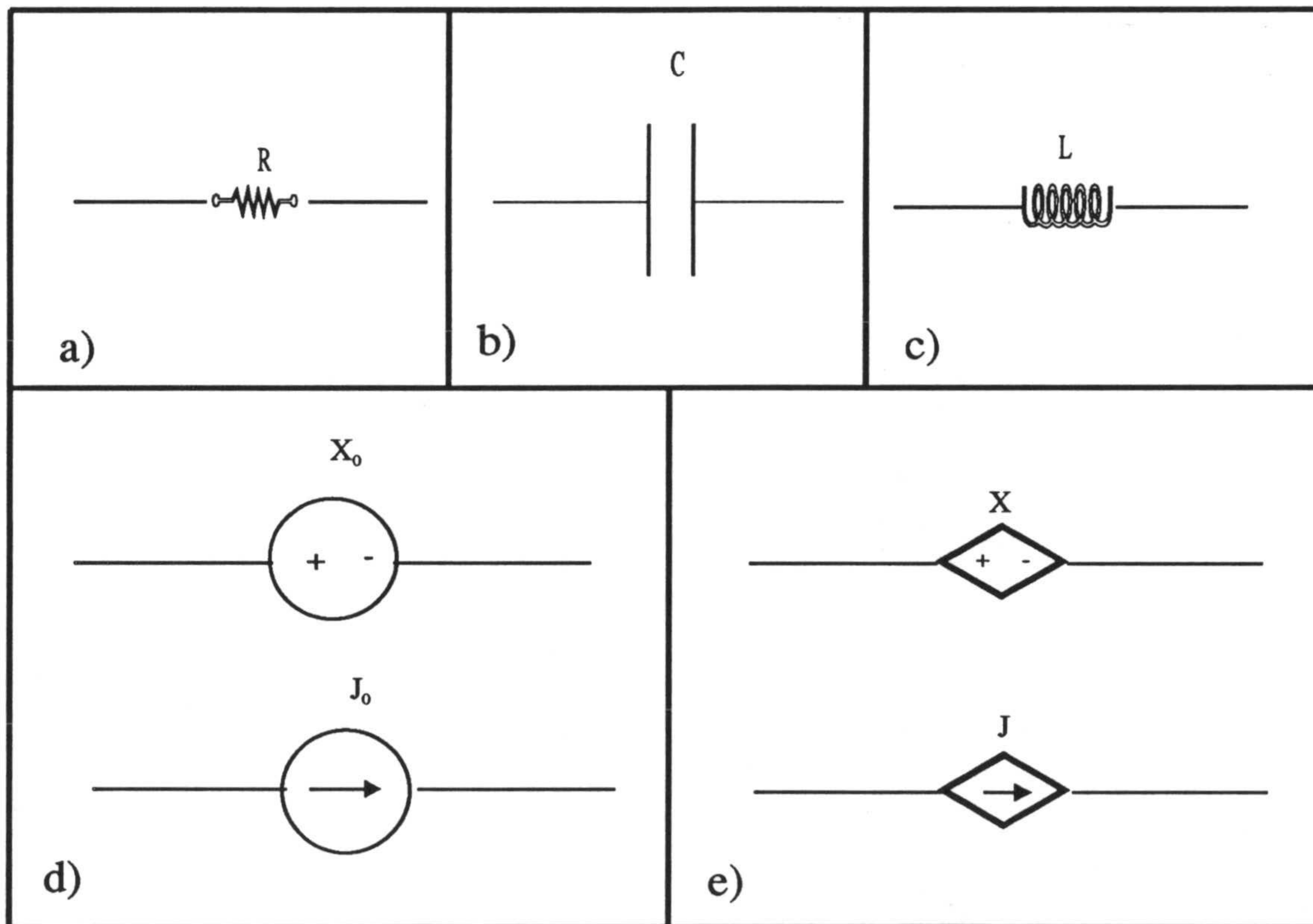


Figura 2.7

De (2.34) también se puede escribir,



$$\frac{dq}{dt} = C \frac{dx}{dt} \quad (2.36)$$

que según (2.25), resulta:

$$J = C \frac{dX}{dt} \quad (2.37)$$

Su símbolo representativo es también el eléctrico (Figura 2.7.b)

**La monopuerta inercial o inductiva surge cuando la relación se establece entre las variables flujo y momento de una misma rama:**

$$p = F_L(J) \quad (2.38)$$

Se utiliza para modelar efectos de inductancia en sistemas eléctricos o efectos de masa o inercia en sistemas mecánicos o fluidos. Es también, un elemento acumulador de energía, definiéndose la inductancia, L, como:

$$L = \frac{dp}{dX} = \frac{dF_L}{dJ} \quad (2.39)$$

de la que

$$\frac{dp}{dt} = L \frac{dJ}{dt} \quad (2.40)$$

y teniendo en cuenta (2.24),



$$X=L\frac{dJ}{dt} \quad (2.41)$$

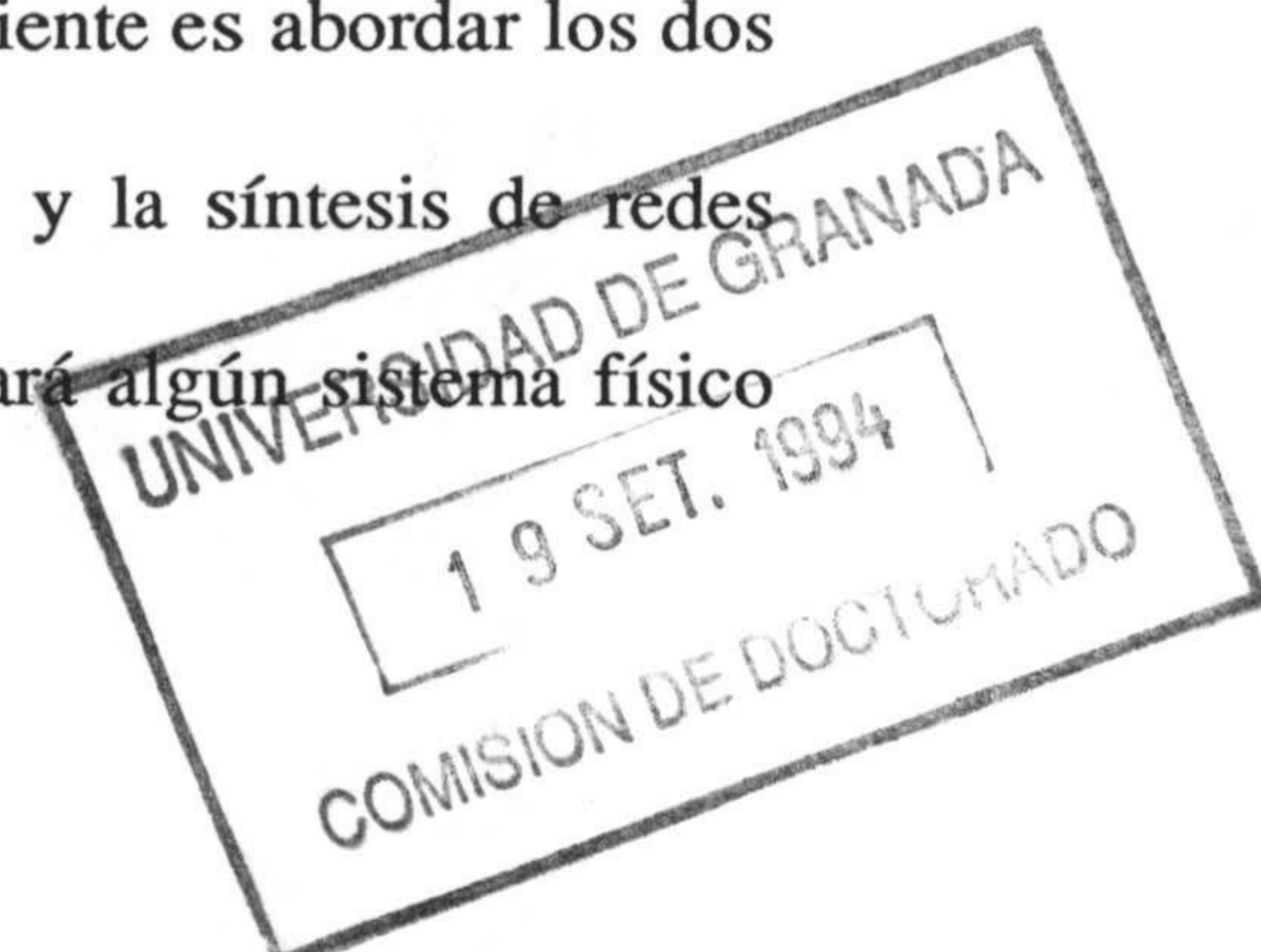
Su símbolo, al igual que las demás monopuertas, es el eléctrico (Figura 2.7.c)

Los procesos de almacenamiento y disipación de energía se originan, normalmente, en cada punto del sistema, pero, como ya se ha dicho, los elementos R, C y L se consideran, conceptualmente, como subsistemas separados, que se comunican energéticamente mediante enlaces ideales de energía, es decir, conductores de resistencia nula.

En cuanto a las monopuertas activas es preciso mencionar las **fuentes de fuerza y de flujo**. Los caso más sencillos son las fuentes constantes, en el que las relaciones constitutivas toman la forma  $F_J(J)=0$  y  $F_X(X)=0$  para las fuentes de flujo y fuerza constante, respectivamente, y que se simbolizan en la figura 2.7.d). Las fuentes dependientes, o controladas, de flujo y fuerza son elementos de entradas múltiples con una única salida que corresponde a un flujo o una fuerza que dependen de otros flujos o fuerzas de distintas ramas o circuitos, y que van a permitir especificar acoplos energéticos de distinto tipo. Su representación gráfica viene dada en la Figura 2.7e.

De la simbología utilizada, es evidente que de las dos notaciones alternativas utilizadas en la Termodinámica de Redes, bond graphs y grafos lineales, en este trabajo vamos a seguir la segunda, lo que permite utilizar las avanzadas técnicas empleadas en la teoría de circuitos eléctricos.

Definidos los elementos de circuito básicos, el paso siguiente es abordar los dos los dos problemas centrales de la teoría de redes: el análisis y la síntesis de redes específicas. En el primer caso, dada una red (la cual representará algún sistema físico





---

de interés) hay que determinar la ecuaciones que describen su comportamiento; en el segundo caso, que corresponde al problema inverso, se trata de encontrar un modelo en red que obedezca a una serie de ecuaciones o que sea isomorfo con el sistema físico.

En los problemas de análisis se está frecuentemente interesado en determinar el comportamiento de flujos y fuerzas a través de ciertos pares de terminales (puertas), para lo que se hace uso de las propiedades básicas y métodos de resolución de la teoría clásica de circuitos. En el análisis de redes es especialmente interesante la resolución numérica mediante ordenador, es decir la simulación en red, lo que se lleva a cabo, generalmente, mediante programas de simulación de circuitos eléctricos muy potentes [16]. En el próximo apartado haremos algunos comentarios al utilizado en este trabajo.

En relación con el problema de síntesis, repetidamente lo abordaremos en los capítulos que siguen respecto a los sistemas objeto de estudio, por lo que no nos extendemos más aquí.

## **II.4.- SIMULACIÓN.**

### **II.4.1.- ANÁLISIS POR ORDENADOR DE REDES ELÉCTRICAS.**

Como ya se ha indicado anteriormente, una vez diseñado el modelo en red de un proceso dado, el paso siguiente es simular sus respuestas mediante un programa de simulación de circuitos. Para ello, se ha utilizado el programa PSPICE, miembro de la familia del programa de simulación de circuitos SPICE2 [15] (mucho más poderoso y rápido que sus predecesores y que fué desarrollado en la Universidad de California



---

durante los años setenta) utilizando ambos los mismos algoritmos numéricos y con iguales formatos de entrada y salida. El programa PSPICE es capaz de realizar análisis transitorios y en corriente continua de circuitos lineales y no lineales, así como de realizar análisis en corriente alterna de circuitos lineales.

La sintaxis de entrada del programa PSPICE es un estilo de formato libre que no requiere que los datos sean introducidos en una localización fija. El programa suple una falta de razonable de valores para los parámetros del circuito que no son especificados y hace funcionar una gran cantidad de chequeos de error para asegurar que el circuito ha sido escrito correctamente. El usuario sólo necesita especificar un número mínimo de parámetros del circuito y controles de simulación para obtener resultados razonables en la simulación.

El programa de entrada define el circuito que debe ser simulado mediante elementos básicos, cuyos modelos matemáticos están previamente definidos, como son resistencias, autoinducciones, condensadores, transformadores y líneas de transmisión, entre los elementos pasivos, y fuentes independientes, controladas, diodos y distintos tipos de transistores, como elementos activos, entre otros. Estos elementos de circuito están definidos mediante una tarjeta que contiene el nombre del elemento, los nudos que lo conectan y los valores que definen sus características eléctricas.

Aunque los programas de simulación de circuitos difieren considerablemente en su tamaño y capacidad, la estructura de la mayoría de los programas, incluido el PSPICE, es similar, constando de cinco subprogramas principales: entrada, organización, análisis, salida y utilidades, interactuando entre ellos a través de una estructura de datos que es almacenada en un área común del programa.



---

El subprograma de entrada lee el archivo de entrada, construye con él una estructura de datos (que contiene una completa descripción del circuito) y la chequea para detectar los posibles errores del usuario. Una vez ejecutado con éxito el subprograma de entrada, el de organización construye estructuras adicionales de datos que serán requeridas en el subprograma de análisis. Éste es la parte principal del programa de simulación; es el que realiza el análisis del circuito que se especifica en el archivo de entrada y del que depende la eficiencia de todo el programa. El subprograma de salida genera los resultados especificados por el usuario, en formato gráfico o tabular. Debido a que el usuario del programa interactúa con los subprogramas de entrada y salida, la flexibilidad y facilidad de uso de éstos determina la flexibilidad y facilidad de uso del programa de simulación completo, que es muy grande en el caso del PSPICE.

#### **II.4.2.- SIMULADOR DE CIRCUITOS PSPICE.**

El subprograma de análisis de un programa de simulación de circuitos determina la solución numérica de la representación matemática del circuito. Para llevar a cabo la transición desde el circuito físico hasta un sistema de ecuaciones, cada elemento en el circuito es representado por un modelo matemático. Las ecuaciones que describen el circuito completo deben satisfacer, en consecuencia, las restricciones que implican las relaciones de rama, es decir, las ecuaciones del modelo matemático de cada elemento, así como las ligaduras topológicas que implican satisfacer las leyes de Kirchhoff en cada instante. Analizar el circuito es, en definitiva, obtener la solución de las ecuaciones del circuito que son, en general, un sistema de ecuaciones algebraico-diferenciales. Pero en



---

un circuito dado, se pueden hacer distintas clases de análisis. Como ya dijimos, el PSPICE puede realizar análisis transitorios y en corriente continua para circuitos lineales.

El análisis en continua del PSPICE determina el punto de trabajo del circuito en continua, con las bobinas cortocircuitadas y los condensadores en circuito abierto. Antes de hacer un análisis transitorio, se realiza automáticamente un análisis en continua para determinar las condiciones iniciales del transitorio. El análisis transitorio determina la respuesta temporal del circuito en un intervalo de tiempo especificado  $(0, T)$ . La solución transitoria es determinada computacionalmente dividiendo el intervalo temporal en un conjunto discreto de puntos temporales  $(0, t_1, t_2, \dots, T)$ . En cada punto temporal se utiliza un algoritmo de integración numérica para transformar las ecuaciones diferenciales del modelo de cada elemento de circuito capaz de almacenar energía en ecuaciones algebraicas equivalentes, que podrán ser lineales o no. Caso de ser no lineales se linealizan mediante el método de Newton-Raphson, que aproxima cada no linealidad en el circuito por una serie de Taylor que es truncada después del término de primer orden. Con ello, en cada iteración se obtiene la solución de un circuito lineal, para lo cual se precisa, además de los procesos de integración y linealización ya mencionados, formular las ecuaciones del circuito linealizado y obtener la solución de tal sistema de ecuaciones. Una vez que se alcanza la convergencia, la solución correspondiente a cada punto temporal es almacenada y se repite el proceso para el siguiente  $t$ , hasta llegar al final del intervalo temporal. En la Figura 2.8 se ilustra lo anterior mediante un diagrama de flujo. Para un análisis en continua, el lazo externo de la figura no se utiliza y, además, si el circuito contiene únicamente elementos lineales,



---

el lazo interno de iteración se elimina ya que la solución es obtenida en una iteración.

Los algoritmos utilizados en el PSPICE, que se documentan en la tesis de Nagel [17], son el resultado de implementaciones cuidadosas, modificaciones y comparaciones de los métodos numéricos existentes en el contexto especial de la simulación de circuitos. El objeto de estos análisis es, lógicamente, la elección de los mejores métodos en un programa de simulación de circuitos electrónicos que pretende ser exacto y eficaz, con una interacción mínima por parte del usuario.

En concreto, en el PSPICE la formulación de las ecuaciones del circuito se realiza utilizando el método conocido como Análisis Nodal Modificado, que proporciona la misma generalidad que otros métodos de formulación y origina un sistema de ecuaciones casi simétrico que se resuelve con un esfuerzo computacional (número de instrucciones en lenguaje máquina, en definitiva) comparable a los métodos nodales más simples [17].

Para resolver sistemas de ecuaciones lineales, el programa PSPICE utiliza el método directo de eliminación conocido como de factorización LU. Y para minimizar el esfuerzo computacional mediante el reordenamiento de las ecuaciones (para minimizar el número de elementos de matriz nulos que se convierten en no nulos en las distintas operaciones) usa el método de Markowitz, equivalente a otros más sofisticados pero que requiere menor cantidad de tiempo cpu para reordenar las ecuaciones [17].



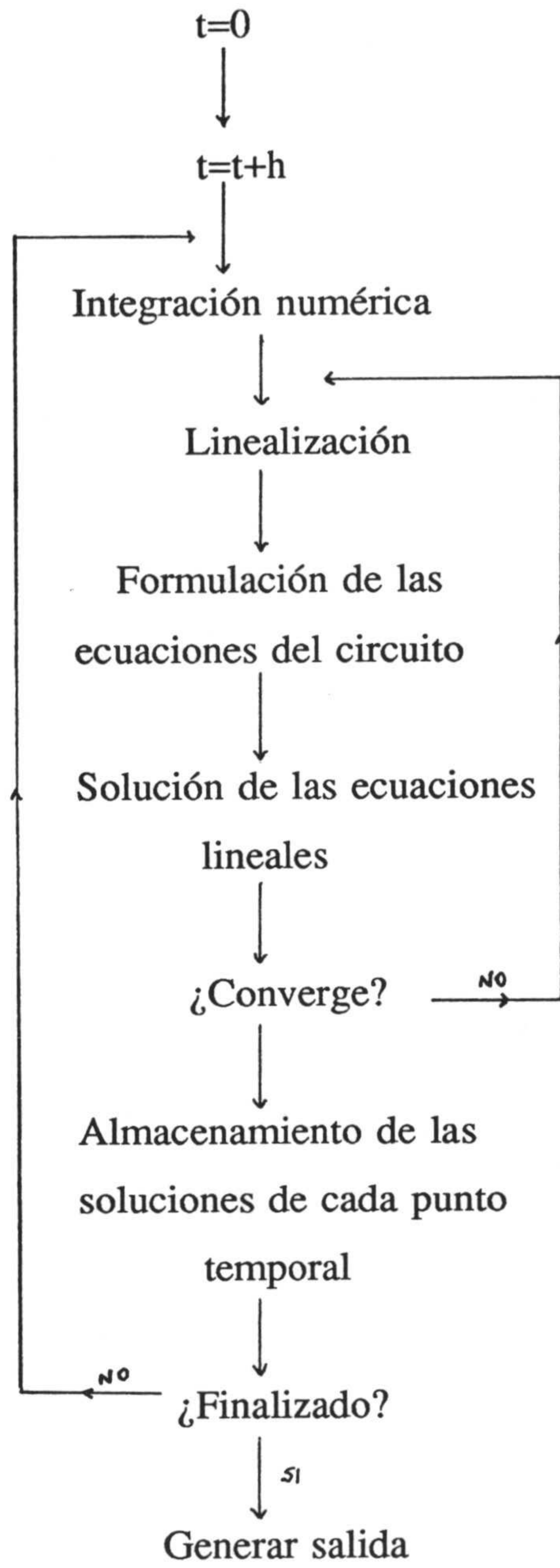


Figura 2.8



---

Si un circuito tiene elementos no lineales, tanto el análisis transitorio como en continua del circuito requieren un método de resolución de ecuaciones algebraicas no lineales, que determinará la solución del sistema mediante una secuencia iterativa de soluciones de ecuaciones linealizadas. Pero, señala Nagel [17], en un programa de simulación de circuitos el método de resolución de ecuaciones no lineales es aplicado a dos problemas marcadamente diferentes. Uno de ellos es determinar el punto de operación en continua del circuito y el algoritmo correspondiente debe tener características de convergencia fiables, como primera prioridad, siendo el número de iteraciones que se requieren para la convergencia de importancia secundaria. La segunda aplicación del método de resolución son los análisis transitorio y en continua. En el transitorio, la rapidez de convergencia es más importante que la seguridad de la convergencia.

Como método de resolución de ecuaciones no lineales, el método de Newton-Raphson es el utilizado en la mayor parte de los programas de simulación de circuitos. Sin embargo, el algoritmo de Newton-Raphson no puede ser aplicado directamente a problemas de simulación de circuitos a menos que se realicen modificaciones, debido a la naturaleza exponencial de las ecuaciones que modelan ciertos dispositivos electrónicos, que pueden dar lugar a "overflow" numéricos. Nagel, en su tesis, analiza distintas modificaciones del método de Newton-Raphson encuadrados en alguno de los grupos: métodos "simple-limiting", métodos de reducción de error y métodos "source-stepping", concluyendo que los primeros, y de entre ellos, el método Colon, es el más fácil de implementar y requiere el menor número de iteraciones para converger, por lo que es el implementado en el programa PSPICE, junto con un nuevo criterio de



---

convergencia, basado en el grado de aproximación de las relaciones de rama linealizadas respecto de las relaciones de rama originales no lineales, criterio que es independiente de qué variables del circuito sean elegidas como incógnitas en el algoritmo de formulación de las ecuaciones.

Finalmente, el análisis transitorio requiere un algoritmo de integración y un método de variación dinámica del paso de tiempo de integración para mantener una razonable exactitud en la solución. La elección, por Nagel, de los métodos de integración implementados en el programa PSPICE está basada en el análisis del error de truncación local y en la estabilidad, propiedades, en general, antagónicas, por lo que se requiere una solución de compromiso que, en los métodos polinomiales, se concreta en el orden del método. Además, debido a que ciertos circuitos pueden dar lugar a un sistema de ecuaciones "stiff" (es el caso de circuitos que poseen constantes de tiempo grandes y pequeñas) es conveniente que el algoritmo de integración sea "stiff"-estable (lo será cuando sea estable al tender a infinito el paso de tiempo). La disyuntiva se resuelve con la incorporación al programa PSPICE de los métodos de integración trapezoidal y Gear de orden variable, de dos a seis. Además, este programa incorpora un algoritmo de variación y control del paso de tiempo de integración de modo que sea aceptable el error de truncación local.



---

**II.5.- REFERENCIAS.**

- [1] J. M. Costa, "Fundamentos de electródica", Alhambra, Madrid, 1980.
- [2] J. Robin, "Introduction aux methodes electrochimiques", Masson, Paris, 1967.
- [3] J. Crank, "The mathematics of diffusion", Oxford Univ. Press, New York, 1986.
- [4] D. Britz, "Digital simulation in electrochemistry", Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [5] M. Abramowitz, I. A. Stegun, "Handbook of mathematical functions", Dover, New York, 1974.
- [6] A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochimie. Principes, methodes et applications". Masson, Paris, 1983.
- [7] C. F. González-Fernández, J. Horno, "Modelos en red de sistemas dinámicos", Gr-802-1989, Granada, 1989.
- [8] D. C. Mikuleky, "Applications of Network Thermodynamics to problems in biomedical engineering", New York Univ. Press, New York, 1993.
- [9] G. F. Oster, A. Perelson, A. Katchalsky, Nature, 234 (1971) 393.
- [10] G. F. Oster, A. Perelson, A. Katchalsky, Quart. Rev. Biophys., 6 (1973) 1.
- [11] L. Peusner, "Studies in Network Thermodynamics", Elseveier, Amsterdam, 1986.
- [12] F. Branin, Proc. Symp. on Generalized Networks., Polytech. Press Polytech. Inst. Brooklyn, Brooklyn, New York, 1981.
- [13] H. M. Trent, J. Acoust. Soc. Am., 27 (1955) 500.
- [14] J. Meixner, Proced. Symp. Generalized Networks, Polytech. Press Polytech. Inst. Brooklyn, New York, 1966.
- [15] G. F. Oster, C. Desoer, J. Theor. Biol., 32 (1971) 219.



---

[16] M. Bacoras, "ASTECC2: User's manual", Compagnie International de Services Informatiques, Gif/Ivette, France, 1977.

[17] L. W. Nagel, "SPICE2: A computer program to simulate semiconductor circuits", Univ. of California, Berkeley, 1975.



### **III.- MODELOS EN RED DE PROCESOS DE DIFUSIÓN- REACCIÓN.**

**III.1.- Introducción.**

**III.2.- Procesos de difusión.**

**III.3.- Procesos de difusión-reacción.**

**III.4.- Ventana temporal de simulación.**

**III.5.- Capa de reacción.**

**III.6.- Referencias.**



### III.1.- INTRODUCCION.

En los sistemas electroquímicos la ecuación básica que necesitamos resolver es la ecuación de difusión, que relaciona la concentración  $c$  con el tiempo  $t$  y la distancia al electrodo  $x$ :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.1)$$

Esta es la segunda ley de la difusión de Fick. Técnicamente, es una ecuación en derivadas parciales de segundo orden, de tipo parabólico. De hecho, normalmente ésta sólo será el esqueleto de la ecuación con la que deberemos trabajar, ya que, usualmente aparecerán complicaciones tales como las reacciones químicas que tienen lugar en la disolución, las cuales producen cambios en la concentración, que deben ser sumados a los efectos de la difusión, como ya se comentó con anterioridad:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + f(c) \quad (3.2)$$

La resolución numérica suele ser entonces la única forma de obtener la dependencia temporal y espacial de las concentraciones de las especies que reaccionan en el electrodo y de las que están inmersas en el electrólito. Pero la existencia de una capa de reacción junto con una capa de difusión y las condiciones de contorno hacen difícil la resolución de los problemas. Esto ha dado lugar a una búsqueda de estrategias numéricas adecuadas para su resolución, examinándose una gran variedad de técnicas basadas, en su mayor parte, en el esquema de diferencias finitas [1-5]. Sin embargo, es necesario hacer notar que la mayoría de los métodos falla en el caso de reacciones químicas homogéneas



extremadamente rápidas (que implican capas de reacción extremadamente delgadas), y en condiciones de contorno discontinuas (como cambios en el potencial eléctrico de electrodo, o la corriente que por él pasa). Por lo tanto, con los métodos tradicionales de diferencias finitas de espaciado fijo, se necesitan pasos de integración inaceptablemente pequeños para poder resolver las ecuaciones que describen la evolución rápida de los perfiles de concentración. Una ilustración cuantitativa de este hecho ha sido presentada recientemente por Bieniasz et al. [2]. En tales circunstancias, usualmente se fuerza a abandonar la idea de resolución numérica directa de un problema dado y a considerar una variedad de casos límites obtenidos bajo suposiciones de equilibrio o estado estacionario para algunas reacciones o intermedios, usando, por ejemplo, aproximaciones heterogéneas equivalentes [6]. Aunque tales análisis pueden proporcionar una forma de comprender los problemas planteados no evita la dificultad de obtener una determinada exactitud en las soluciones de los casos intermedios, por lo que son deseables técnicas numéricas poderosas.

La necesidad de métodos más efectivos se ha hecho particularmente evidente en los recientes esfuerzos para construir un software universal para simulaciones cinéticas electroquímicas [3, 7, 8], en los que se han hecho intentos para desarrollar estrategias numéricas que pueden solventar las dificultades anteriores. Y en contraste con el enfoque de la mayoría de los trabajos en este campo, el esfuerzo no está centrado en encontrar nuevas aproximaciones discretas a las ecuaciones en derivadas parciales y a los términos cinéticos homogéneos, sino que la atención se centra en la división espacial y temporal a considerar en la discretización de las ecuaciones.

Se han dado algunos pasos significativos en este sentido. Para un problema



monodimensional Joslin y Pletcher [9] iniciaron el uso de los llamados intervalos desiguales, es decir, una división espacial fija no uniforme resultante de la transformación de la coordenada espacial de acuerdo con una ecuación prescrita. Whiting y Carr [10] introdujeron el método de colocación ortogonal en electroquímica, que abre la posibilidad de utilizar procedimientos de integración con selección automática del paso de tiempo para resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias resultante. Seeber y Stefani [11] proponen una división no uniforme del tiempo, muy relacionada con la división espacial no uniforme de los cálculos en diferencias finitas. Feldberg [12] sugiere un refinamiento al algoritmo de Joslin-Pletcher basado en la división exponencial del espacio. Yen y Chapman [13] aplican polinomios ponderados exponencialmente a los cálculos realizados mediante colocación ortogonal, para distribuir los nudos de colocación de una forma justificada físicamente a lo largo del dominio espacial semiinfinito. Pons [4] utiliza la colocación spline con un número gradualmente creciente de subintervalos para resolver mejor el problema de la capa de difusión. Herlt y Speiser [9] emplearon la colocación spline dentro de la capa de reacción y Stephen y Moorhead [5] otros métodos conectados con el Galerkin/B-spline para situar más puntos cerca del electrodo. Urban y Speiser [15] sugirieron una transformación dependiente del tiempo de la coordenada espacial en el contexto de los cálculos realizados con colocación ortogonal.

No obstante, con la excepción de la selección de paso de tiempo automático en la solución de las ecuaciones diferenciales ordinarias que aparecen en los cálculos con colocación ortogonal, la mayoría de estas aproximaciones son, en cierto modo, arbitrarias. Así, una red de puntos que funciona bien en un problema particular puede



---

no dar resultados óptimos en otros problemas. Teniendo en cuenta las circunstancias anteriores, para Bieniasz [2] el mejor criterio para la selección de la retícula en un problema dado es hacerla dinámicamente adaptable: el número de puntos de la retícula en el dominio del espacio y del tiempo se ajustan durante la resolución del problema para obtener una exactitud óptima en los resultados de los cálculos.

En este contexto, proponemos como nueva estrategia para la resolución de problemas electroquímicos, obtener el modelo en red asociado a cada proceso y su posterior simulación. Por ello, en este capítulo, inicialmente se plantea la red de procesos de difusión y difusión-reacción, para analizar, seguidamente, los intervalos temporales de simulación asociados con valores de precisión dada. Finalmente, se aborda y resuelve el problema de la existencia de elevadas constantes de velocidad de reacción química.

### **III.2.- PROCESOS DE DIFUSIÓN.**

En este apartado trataremos la ecuación en derivadas parciales que rige la transferencia de masa, así como su resolución. Esta ecuación será frecuentemente tratada en apartados siguientes para el establecimiento de los modelos matemáticos relativos a los diferentes procesos electroquímicos.

En la utilización del método de redes con el fin de obtener el modelo que representa un sistema dinámico, es esencial tener en cuenta, primero, el tipo de puertas energéticas implicadas en el sistema y entre el sistema y el medio, y en segundo lugar, las interconexiones entre dichas puertas, que deberán cumplir las condiciones topológicas



expresadas por las leyes de Kirchhoff de corrientes y voltajes.

Consideremos una disolución en la que tiene lugar un proceso de difusión unidimensional que responde a la segunda ley de Fick, esto es:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.3)$$

Esta ecuación implica, por un lado, la primera ley de Fick,

$$J(x,t) = - D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \quad (3.4)$$

y por otro lado, la ecuación de continuidad para la masa

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial J(x,t)}{\partial x} = 0 \quad (3.5)$$

es decir,  $c$  se supone continua y derivable, por lo que es una variable LVK. En las ecuaciones  $J$  es la densidad de flujo difusivo de la especie química bajo consideración,  $c$  es la concentración de la misma, y  $D$  es su coeficiente de difusión. Se supone que la difusión tiene lugar en la dirección del eje  $x$ .

En el método de redes, el espacio es el único parámetro que se discretiza, de modo que si la variable  $x$  se divide en  $N$  elementos discretos de anchura  $\Delta x$ ,  $c_i$  es la concentración en el elemento de volumen  $i$  ( $1 \leq i \leq N$ ) y  $J_i$  es el flujo entrante en el compartimento  $i$ , las ecuaciones (3.3) y (3.4) pueden escribirse como

$$J_i = - D \frac{\Delta c_i}{\Delta x} = D \frac{(c_i - c_{i+1})}{\Delta x} \quad (3.6)$$

y



$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{J_i - J_{i+1}}{\Delta x} \quad (3.7)$$

Reordenando la ecuación (3.6) y prescindiendo del signo, se obtiene

$$\Delta c_i = J_i \left( \frac{\Delta x}{D} \right) \quad (3.8)$$

y, tomando  $J$  y  $\Delta c$  como variables flujo y fuerza conjugadas, la comparación de la ecuación (3.8) con la ecuación constitutiva de una monopuerta resistiva, define la resistencia del proceso de difusión como

$$R = \frac{\Delta x}{D} \quad (3.9)$$

Por otra parte, la ecuación (3.7) puede ser reescrita en la forma

$$J_i - J_{i+1} = J_c \quad (3.10)$$

donde

$$J_c = \Delta x \frac{dc_i}{dt} \quad (3.11)$$

que corresponde a una monopuerta capacitiva ( $J_c = C \, dX/dt$ ) de capacidad  $\Delta x$ .

Ahora bien, la variable fuerza la hemos definido como  $\Delta c$ , es decir, diferencia de concentraciones de una misma rama. En consecuencia, para que la ecuación (3.11) pueda asociarse a un condensador, deberemos considerar que  $c_i = c_i - c_0$ , esto es, como resultado de una diferencia de concentraciones de la misma rama, siendo una de ellas un valor de referencia, y, además, nulo ( $c_0 = 0$ ). Para ello, en el circuito elemental correspondiente al elemento de volumen, deberemos introducir un condensador tal que



una placa tiene de potencial  $c_i$ , y la otra potencial nulo, de modo que queda conectado a tierra.

Por tanto, el circuito para la difusión no-estacionaria, en un elemento de volumen, es la monopuerta mostrada en la Figura 3.1. Cualquier número de ellas pueden conectarse en serie para formar la red representativa de la región física completa.

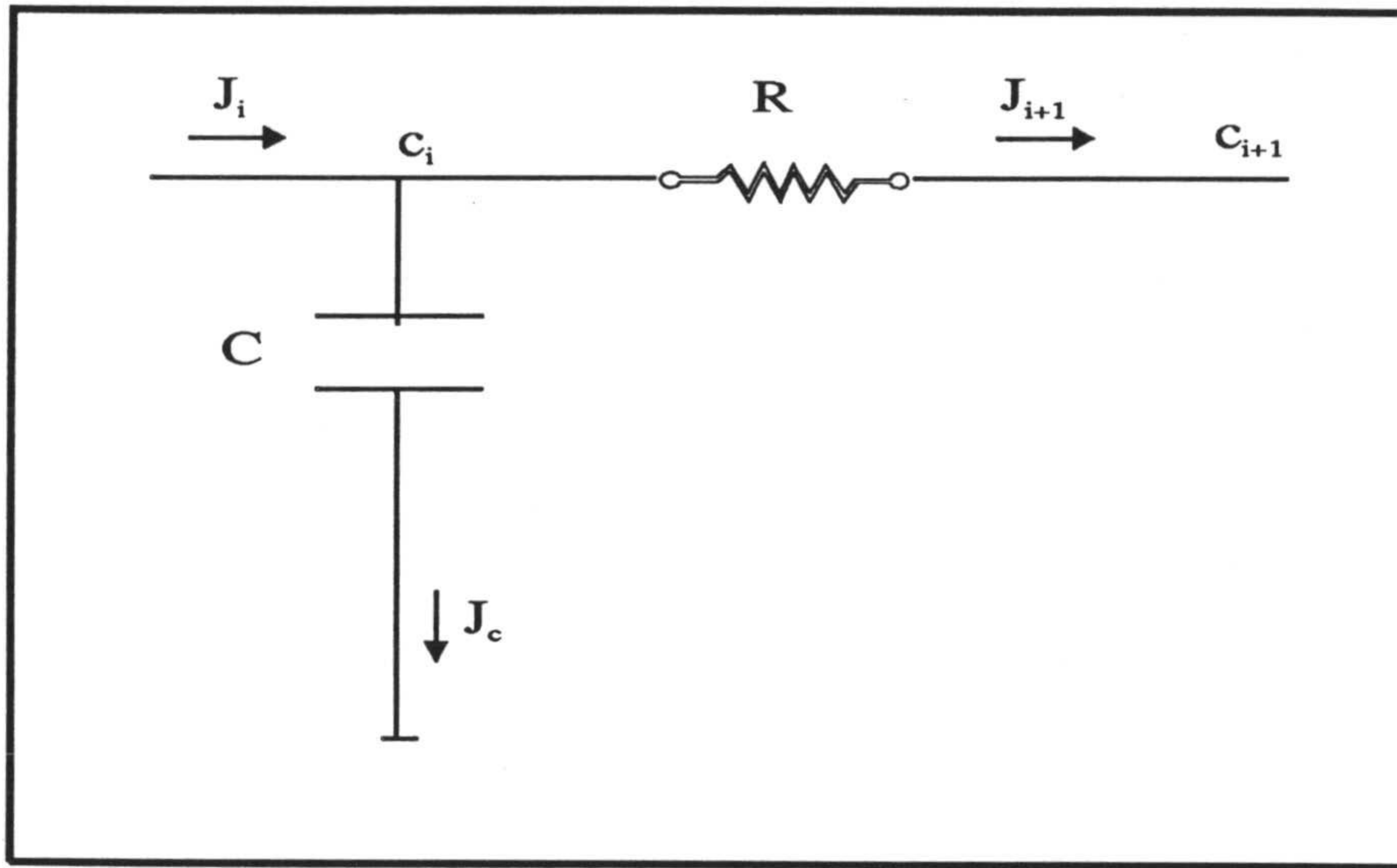


Figura 3.1

Lógicamente, el número de volúmenes elementales que pueden elegirse depende de la exactitud que se requiere del modelo y del número de puntos que se desee obtener del perfil de concentraciones. Así, en un modelo con  $N$  volúmenes elementales habrá  $N$  condensadores y de esa forma podrán obtenerse  $N$  valores para la concentración en igual número de intervalos de la región. En el límite, cuando  $N$  tiende a infinito, o bien, el espesor  $\Delta x$  tienda a cero, las ecuaciones de la red serán las ecuaciones en derivadas parciales que describen el proceso de la difusión no-estacionaria.



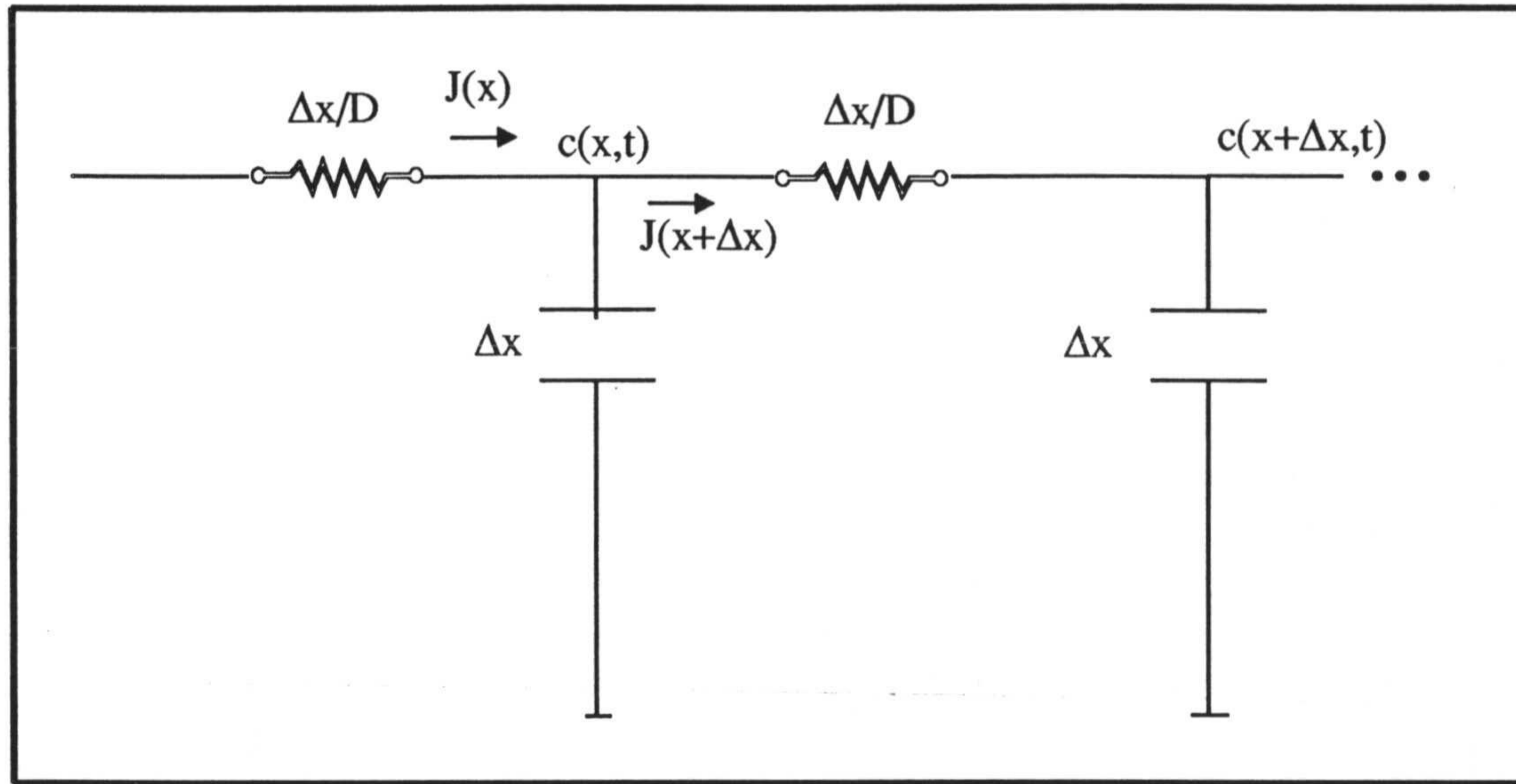


Figura 3.2

En efecto, examinemos el subcircuito correspondiente a uno de estos elementos de volumen, (Figura 3.2), cuando  $\Delta x$  se hace muy pequeño ( $\Delta x \rightarrow 0$ ). El flujo y fuerza de entrada son, respectivamente,  $J(x)$  y  $c(x)$ , mientras que las salidas son  $J(x+\Delta x)$  y  $c(x+\Delta x)$ . Directamente del subcircuito se obtiene:

$$c(x) = J(x+\Delta x) \left( \frac{\Delta x}{D} \right) + c(x+\Delta x) = \left\{ J(x) + \left( \frac{\partial J}{\partial x} \right) \Delta x \right\} \frac{\Delta x}{D} + c(x) + \frac{\partial c}{\partial x} \Delta x \quad (3.12)$$

y

$$J(x) = J(x+\Delta x) + \frac{\partial c}{\partial x} \Delta x \quad (3.13)$$

que para el primer orden en  $\Delta x$

$$- \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} = \frac{J(x,t)}{D} \quad (3.14)$$



$$-\frac{\partial J(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} \quad (3.15)$$

de ambas

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.16)$$

La ecuación (3.14) es la primera ley de Fick, (3.15) es la ecuación de continuidad, mientras que (3.16) es la segunda ley de Fick. En el límite, pues, el tratamiento por redes conduce exactamente a las ecuaciones características del proceso, mostrándose así la equivalencia entre los modelos en red y matemático.

Pero si bien, en el límite  $\Delta x \rightarrow 0$ , la equivalencia de ambos modelos es total, para elementos finitos de volumen, la utilización del modelo en red para generar la solución de la ecuación de difusión conlleva una cierta desviación. Por otro lado, si se considera que el proceso de difusión se realiza en un medio semiinfinito, el equivalente en red sería una red también semiinfinita, cuando, de hecho, la red será finita. En consecuencia, la sustitución del modelo matemático de la difusión por el modelo en red equivalente tendrá dos fuentes de error: la sustitución de un medio continuo y semiinfinito por otro discreto y finito. La estimación de la desviación entre las soluciones de ambos modelos se puede llevar a cabo tal y como la hicieron Holub y Nemeč [16], quienes obtuvieron la expresión para la función de admitancia de entrada (la relación de las transformadas de Laplace de la corriente y voltaje de entrada) de un circuito RC con  $N$  miembros, y de ahí, la solución para la corriente, con un potencial de entrada constante e igual a la unidad, y con los terminales cerrados, que resulta ser



$$J = \frac{2}{R} e^{-2\lambda} \{I_0(2\lambda) + 2[I_{2N}(2\lambda) + I_{4N}(2\lambda) + I_{6N}(2\lambda) + \dots]\} \quad (3.17)$$

con  $\lambda = t/RC$  e  $I_k(x)$  la función de Bessel modificada de orden  $k$ .

Por otra parte, la solución de la ecuación (3.16) para el caso de un medio semiinfinito con concentración constante e igual a uno en  $x=0$ , es [17]:

$$J = \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (3.18)$$

ecuación con la que se comparará (3.17) para cuantificar su desviación. O bien, teniendo en cuenta que en el circuito  $R = \Delta x/D$  y  $C = \Delta x$ , eliminando  $t$  en beneficio de  $\lambda$ , se puede escribir

$$J = \frac{1}{R\sqrt{\pi\lambda}} \quad (3.19)$$

lo que permite una comparación más directa.

### III.3.- PROCESOS DE DIFUSIÓN-REACCIÓN.

Un gran número de mecanismos electroquímicos conocidos incluyen procesos químicos además del de transferencia de carga; dependiendo de la secuencia de los mismos, y de los valores de la constante de velocidad, un determinado proceso químico puede ejercer un efecto dominante sobre el comportamiento transitorio del sistema. Es necesario, por tanto, establecer aquí el modelo matemático que será utilizado para analizar la respuesta de estos mecanismos acoplados.



En el caso de una reacción simple de transferencia de carga, el cambio en la concentración de las especies con el tiempo en una posición cercana a la superficie del electrodo se determina simplemente por difusión. Cuando hay reacciones acopladas, sin embargo, es necesario tener en cuenta el cambio en las concentraciones del reactante y del producto debido al proceso químico,  $f(c)$ , que también ocurre en cada elemento de volumen considerado. El cambio total en la concentración para una especie dada es simplemente la suma de las contribuciones debidas a la difusión y la reacción química,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + f(c) \quad (3.20)$$

Con reacciones químicas de orden superior al primero, la función  $f(c_i)$  depende de las concentraciones de todas las especies que reaccionan.

La forma más general del término  $f(c)$ , para cualquier orden de reacción es:

$$f(c) = k_n c_i + k_n c_j + k_m c_i c_j + k_n c_i^2 + k_n c_j^2 + \dots \quad (3.21)$$

donde  $i, j$  indican las diversas especies químicas que reaccionan, y  $n, m$  las constantes de velocidad de reacción para cada paso de reacción. Resulta obvio, que la función  $f$  expresada de esta forma es susceptible de ser dividida en diversos términos aditivos:

$$f = f_1 + f_2 + f_3 + \dots \quad (3.22)$$

expresión en la que, cada uno de los términos se correspondería con una conductancia  $G$  en nuestro circuito.

Para simplificar el tratamiento, supongamos un proceso de difusión-reacción de primer orden, de forma que la ecuación que los describa sea



$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} - kc(x,t) = -\frac{\partial J(x,t)}{\partial x} - kc(x,t) \quad (3.23)$$

Teniendo en cuenta lo desarrollado en el apartado anterior, la expresión discreta para esta ecuación es

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{J_i - J_{i+1}}{\Delta x} - kc_i \quad (3.24)$$

que podrá ser reescrita como

$$\Delta x \frac{dc_i}{dt} + \Delta x kc_i = J_i - J_{i+1} \quad (3.25)$$

o, lo que es igual

$$J_i - J_{i+1} = I_1 + I_2 \quad (3.26)$$

donde

$$I_1 = \Delta x \frac{dc_i}{dt} \quad (3.27)$$

$$I_2 = (k\Delta x)c_i \quad (3.28)$$

La ecuación (3.27) corresponde a una monopuerta capacitiva, ya implementada con anterioridad, mientras que la ecuación (3.28) es la de una monopuerta resistiva, con conexión a tierra. Por ello, el efecto de la reacción química de primer orden puede ser incorporado al circuito mediante una conductancia  $G$  de valor  $k\Delta x$ . La ecuación (3.26) nos informa sobre cómo conectar los tres elementos: la resistencia  $R$  en serie, el condensador  $C$  en paralelo, y la conductancia  $G$  en paralelo, como muestra la Figura 3.3.



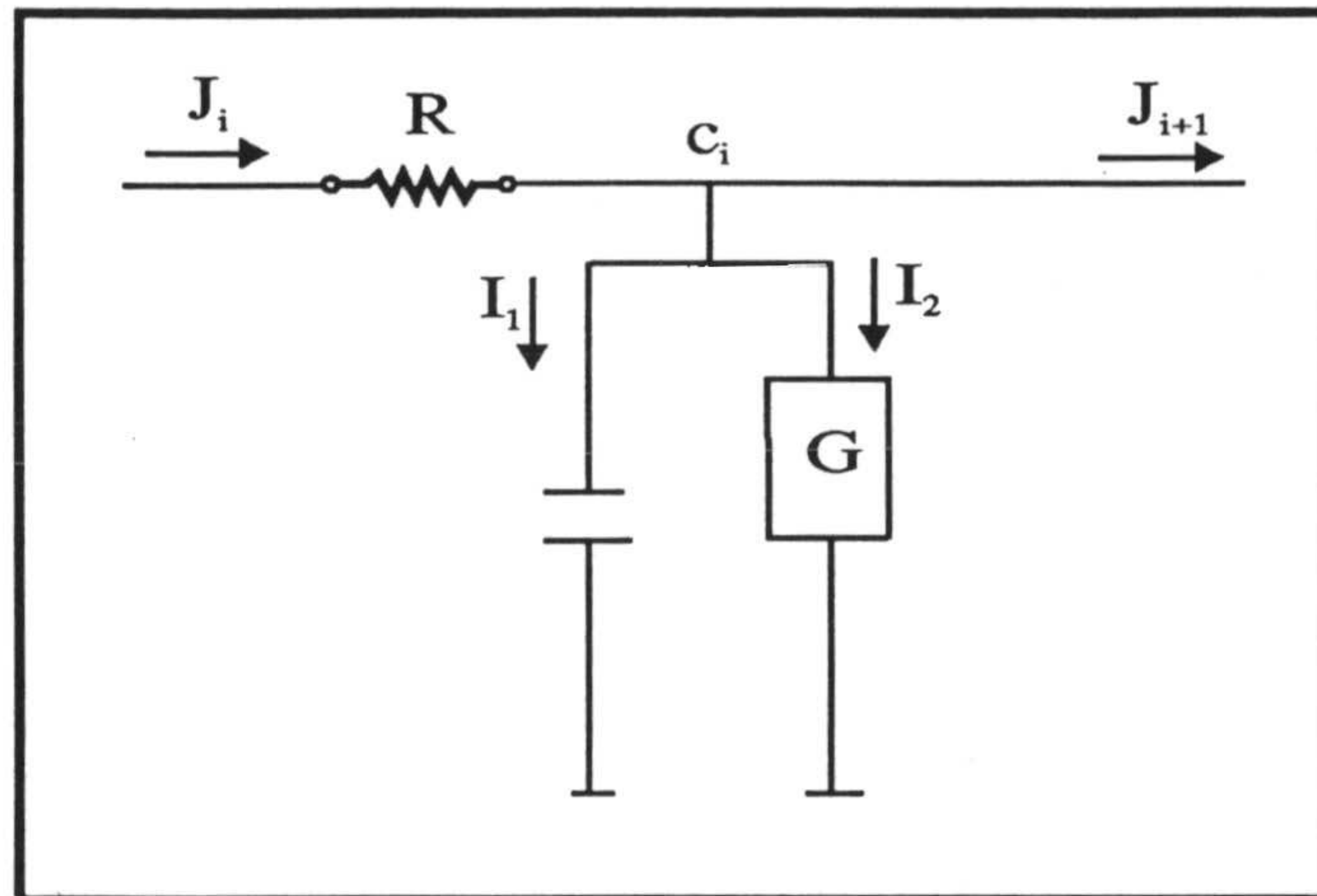


Figura 3.3

Debido a que consideramos el coeficiente de difusión constante, la resistencia lineal puede dividirse en dos partes iguales,  $R/2$ , entre las cuales se sitúa el condensador y la conductancia. Por otro lado, el valor de la concentración de cada compartimento es el que se encuentra en el centro de cada elemento de volumen. Conectando en serie  $N$  circuitos elementales como los de la Figura 3.3 se obtiene red de la región física asiento del proceso de difusión-reacción ( Figura 3.4).

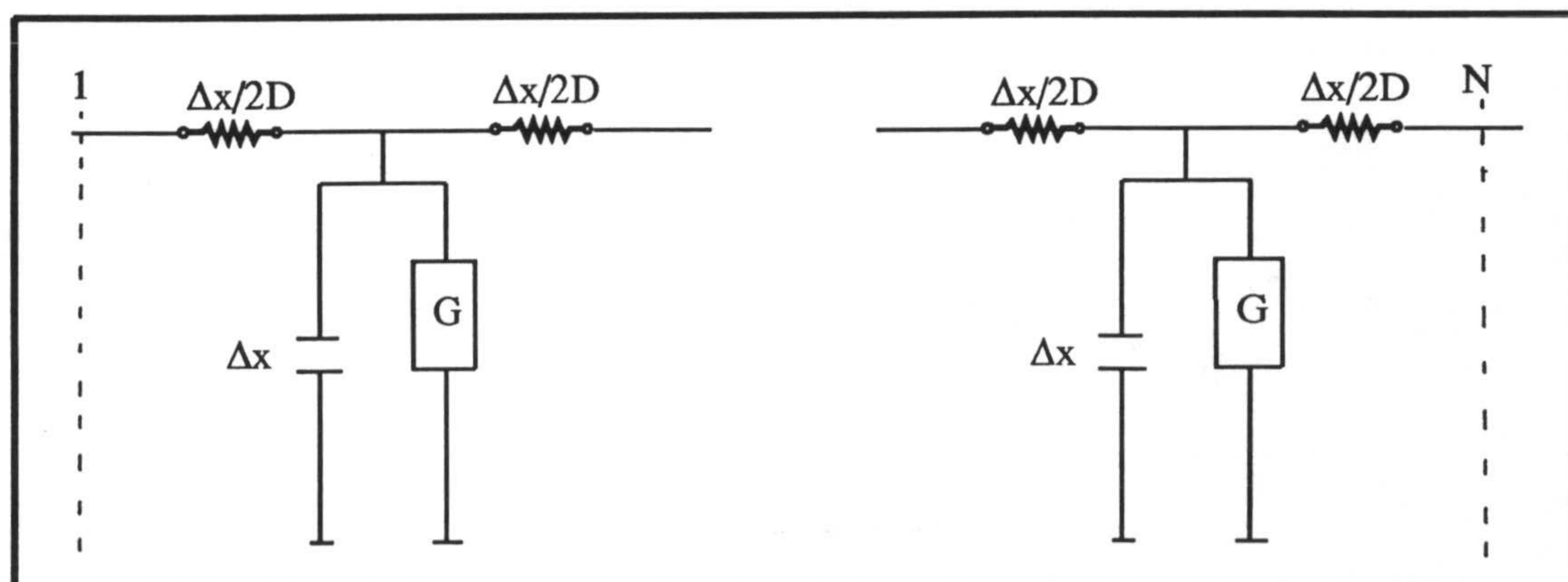


Figura 3.4



Cuando la ecuación (3.23) contiene más de un término correspondiente a reacciones químicas acopladas a la difusión, el circuito del proceso se establecerá con tantas conductancias  $G_i$  acopladas en paralelo, como términos tengamos que considerar.

Para obtener la solución del modelo en red del proceso de difusión-reacción, seguiremos el procedimiento de Holub y Nemeč [16], tomando como punto de partida la expresión de la función de admitancia de entrada para la línea de transmisión RCG de la Figura 3.4, con  $N$  miembros, y condensadores inicialmente descargados,  $c(x \neq 0, t=0)=0$ . Tal función viene dada por [18]:

$$\begin{aligned}
 Y = \frac{\mathcal{L}\{J\}}{\mathcal{L}\{c\}} &= \frac{Cs+G}{\sqrt{[(sRC+RG)/2]^2+(sRC+RG)}} x \\
 &x \left[ 1 \pm 2 \left\{ 1 + \frac{sRC+RG}{2} + \sqrt{\left(\frac{sRC+RG}{2}\right)^2 + (sRC+RG)} \right\}^{-2N} \right]_{\pm} \\
 &\pm \left\{ 1 + \frac{sRC+RG}{2} + \sqrt{\left(\frac{sRC+RG}{2}\right)^2 + (sRC+RG)} \right\}^{-4N} + \\
 &+ \left[ \left\{ 1 + \frac{sRC+RG}{2} + \sqrt{\left(\frac{sRC+RG}{2}\right)^2 + (sRC+RG)} \right\}^{-6N} \right]_{\pm \dots} \tag{3.29}
 \end{aligned}$$

donde el signo más corresponde a terminales de la red cerrados y el signo menos a



terminales abiertos, es decir, concentración nula o flujo nulo, respectivamente, en el límite del elemento enésimo. Para  $c$  en la forma de un paso  $c^*$ , esto es,  $c(x=0, t)=c^*$ , la transformada de Laplace de  $J$  es

$$\mathfrak{L}\{J\} = \frac{c^*C}{\sqrt{p^2+2p}} \left(1 + \frac{RG/2}{p-RG/2}\right) \left(1 \pm 2 \left\{ \left[1+p+\sqrt{p^2+2p}\right]^{-2N} \pm \dots \right\}\right) = F_1 + F_2 \quad (3.30)$$

donde

$$F_1 = \frac{c^*C}{\sqrt{p^2+2p}} \left(1 \pm 2 \left\{ \left[1+p+\sqrt{p^2+2p}\right]^{-2N} \pm \dots \right\}\right) \quad (3.31)$$

$$F_2 = F_1 \left(\frac{RG/2}{p-RG/2}\right) \quad (3.32)$$

$$p = \frac{RC}{2}s + \frac{RG}{2} \quad (3.33)$$

La transformada inversa de  $F_1$  y  $F_2$  son [19]:

$$\mathfrak{L}^{-1}\{F_1\} = c^* \frac{2}{R} \exp(-2\lambda - \alpha t) \{I_0(2\lambda) \pm 2[I_{2N}(2\lambda) \pm I_{4N}(2\lambda) + I_{6N}(2\lambda) \pm \dots]\} \quad (3.34)$$

$$\mathfrak{L}^{-1}\{F_2\} = c^* \sqrt{\frac{G}{R}} \operatorname{erf}\sqrt{\alpha t} \quad (3.35)$$

y la transformada inversa de  $J$  será

$$J = c^* \frac{2}{R} \exp(-2\lambda - \alpha t) \{I_0(2\lambda) \pm 2[I_{2N}(2\lambda) \pm I_{4N}(2\lambda) + I_{6N}(2\lambda) \pm \dots]\} + c^* \sqrt{\frac{G}{R}} \operatorname{erf}\sqrt{\alpha t} \quad (36)$$

donde  $I_m(x)$  es la función de Bessel modificada de orden  $m$ ,  $\operatorname{erf}$  es la función de error,



$\lambda=t/RC$  y  $\alpha=G/C$ .

Por otra parte, la solución de la ecuación (3.23) para el caso de un medio semiinfinito con concentración constante en  $x=0$ ,  $c^*$  es [17]:

$$J = c^*\sqrt{Dk} \left[ \operatorname{erf}\sqrt{kt} + \frac{\exp(-kt)}{\sqrt{\pi kt}} \right] \quad (3.37)$$

Ya que  $R=\Delta x/D$ ,  $G=k\Delta x$  y  $C=\Delta x$ , una comparación de las ecuaciones (3.36) y (3.37) muestra que la exactitud de la simulación del problema de difusión-reacción por la red de la Figura 3.4, con los terminales cerrados, puede ser estimada por la desviación de la función

$$\frac{2}{R} \exp(-2\lambda) \{ I_0(2\lambda) + 2[I_{2N}(2\lambda) + I_{4N}(2\lambda) + I_{6N}(2\lambda) + \dots] \} \quad (3.38)$$

con respecto a la función

$$\sqrt{\frac{D}{\pi t}} = \frac{1}{R\sqrt{\pi\lambda}} \quad (3.39)$$

cualquiera que sea el valor de  $k$ , incluyendo, lógicamente, el valor nulo, esto es, cuando el proceso es exclusivamente difusivo, lo que viene confirmado por el hecho de que las expresiones (3.38) y (3.39) son las mismas que (3.17) y (3.18) obtenidos por Holub y Nemeč para la difusión.



### III.4.- VENTANA TEMPORAL DE SIMULACIÓN.

El siguiente paso es establecer los intervalos de tiempo (o potencial) en los que la simulación funciona con la precisión deseada, para lo cual hay que tener presente que la exactitud de la simulación de los problemas de difusión y de difusión-reacción considerados, se reducen, en último término, a estimar la desviación entre las funciones (3.38) y (3.39), o mejor, la desviación de

$$2 \exp(-2\lambda) \{I_0(2\lambda) + 2[I_{2N}(2\lambda) + I_{4N}(2\lambda) + I_{6N}(2\lambda) + \dots]\} \quad (3.40)$$

respecto a

$$\frac{1}{\sqrt{\pi\lambda}} \quad (3.41)$$

siendo ambas expresiones funciones exclusivas de  $\lambda$ .  $I_k$  es la función de Bessel modificada de orden  $k$ , y  $\lambda = t/RC$ .

Dividiremos el estudio en dos partes: una primera en la que estableceremos el valor de  $\lambda$  mínimo para un determinado intervalo de error, y, una segunda, para encontrar el  $\lambda$  máximo para el mismo intervalo de error, es decir,

$$\lambda_0 < \lambda < \lambda_m \quad (3.42)$$

o lo que es equivalente

$$t_0 < t < t_m \quad (3.43)$$

para valores dados de  $R$  y  $C$ , siendo  $t_0$  y  $t_m$  los tiempos asociados a  $\lambda_0$  y  $\lambda_m$ , respectivamente.



Comencemos, pues, considerando  $\lambda$  pequeño en cuyo caso la expresión (3.40) queda reducida a

$$2 \exp(-2\lambda)I_0(2\lambda) \quad (3.44)$$

pues las funciones de Bessel de orden superior a cero resultan despreciables frente a  $I_0$ , al menos para  $N \geq 20$  [19], ecuación (3.44), que deberá ser comparada con (3.41). Tal comparación proporciona los resultados ordenados en la Tabla III.1, en la que se expresan los valores mínimos de  $\lambda$ ,  $\lambda_0$ , para diferentes niveles de error.

Error (%)	$\lambda_0$
< 0,1	> 90
< 0,5	> 15
< 1	> 6,5
< 5	> 1,65
< 10	> 0,95

Tabla III.1

Estos resultados nos permitirán, para un determinado límite de error, obtener el tiempo mínimo con el que podemos trabajar en nuestras simulaciones, para valores dados de  $R$  y  $C$ . O a la inversa, ya que  $\lambda_0$  no depende de  $N$ , teniendo en cuenta que

$$\lambda = \frac{t}{RC} = \frac{Dt}{\Delta x^2} \quad (3.45)$$

podemos estimar el espesor de cada elemento de volumen mediante la expresión



$$\Delta x = \left( \frac{Dt_0}{\lambda_0} \right)^{1/2} \quad (3.46)$$

donde, a efectos de la simulación,  $t_0$  se corresponde con el tiempo inferior o de inicio de la ventana temporal, elegida por el investigador.

En el cálculo para  $\lambda$  grande sí hay dependencia con  $N$ , de manera que para un nivel de error, podremos encontrar que cada valor de  $N$  tiene asociado un  $\lambda_m$ . Nos limitaremos aquí a obtener algunos de los valores de  $\lambda_m$  asociados a  $N$ , cuando el límite de error es inferior al 1%.

De nuevo compararemos los resultados de las expresiones (3.40) y (3.41) para diferentes  $\lambda$ . En este caso, sólo necesitamos hacer intervenir los términos correspondientes a las funciones de Bessel modificadas de orden cero y  $2N$ , ya que los términos posteriores tienen una contribución despreciable.

Como en la estimación del término  $I_{2N}(2\lambda)$  no encontramos tabulaciones, cuando  $2N$  es grande, acudimos a la fórmula asintótica de Montroll [20]:

$$I_k(x) \cong \frac{1}{\sqrt{2\pi\sqrt{k^2+x^2}}} e^{\sqrt{k^2+x^2}} \left( \frac{\sqrt{x^2+k^2}-k}{x} \right)^k \left( 1 + \frac{3x^2-4k^2}{24\sqrt{(x^2+k^2)^3}} + \dots \right) \quad (3.47)$$

Los cálculos realizados nos permiten construir la tabla III.2.



N	$\lambda_m$
40	280
50	450
60	680
70	960
80	1300
100	2100

Tabla III.2

Por otra parte, la solución del modelo matemático, ecuación (3.37), que hemos utilizado como referente para la solución del modelo en red, es válida para un medio semiinfinito, en el que se cumple la condición de contorno  $c(\infty, t) = c^{bulk}$ . Sin embargo, el modelo en red es siempre finito. Por ello, para establecer una condición de contorno que satisfaga, con un cierto grado de aproximación, la condición teórica, debemos sustituir esta ecuación por  $c(L, t) = c^{bulk}$ , tal que los efectos de la difusión son despreciables en  $x=L$  en el tiempo  $t$ .  $L$  está relacionado con el espesor característico de la capa de difusión  $(Dt)^{1/2}$  por

$$L = m(Dt)^{1/2} \quad (3.48)$$

donde  $m$  es una constante.

La condición de contorno anterior implica que

$$L = N\Delta x = m(Dt)^{1/2} \quad (3.49)$$

y, por tanto, para  $t_0$  y  $t_m$



$$N_m = N_0 \left( \frac{t_m}{t_0} \right)^{1/2} = N_0 \left( \frac{\lambda_m}{\lambda_0} \right)^{1/2} \quad (3.50)$$

y

$$N_0 = m\lambda_0^{1/2} \quad (3.51)$$

donde  $t_m$  será el tiempo máximo o final de la ventana temporal previamente elegida. Esto significa que, para un determinado límite de error, la simulación del proceso de difusión-reacción desde  $t_0$  a  $t_m$  requerirá un número mínimo de elementos  $N_m$ , de espesor  $\Delta x$ , dado por la ecuación (3.46), que dependen de la relación entre el tiempo final y el tiempo inicial del intervalo temporal.

### III.5.- CAPA DE REACCIÓN.

En los métodos numéricos usados para simular reacciones electroquímicas acopladas con algún tipo de reacción química, el problema más serio proviene de las reacciones relativamente rápidas o, de forma más precisa, de las reacciones con valores de la constante de velocidad relativamente grande. Nielsen et al. [21] muestran que para una simulación con métodos numéricos explícitos, incluso con valores moderados de las constantes de velocidad hay inexactitudes: en las reacciones químicas rápidas las especies presentes inicialmente decaen via una reacción rápida dando valores de concentraciones muy pequeños durante el tiempo de observación, causando problemas numéricos de precisión. El problema se complica aún más cuando una especie importante del esquema aparece sólo cerca del electrodo.



En estos casos hay que tener en cuenta la capa de reacción  $\mu$

$$\mu = \sqrt{\frac{D}{k}} \quad (3.52)$$

para las especies que reaccionan via un proceso químico. Cuando  $k$  es grande, puede suceder que la capa de reacción sea mucho menor que la capa de difusión,  $\mu \ll \sqrt{Dt}$ , lo que significa que en una simulación estandar hay unos pocos puntos simples (o ninguno) que caen dentro de la capa de reacción, y no habrá posibilidad de exactitud en la computación de los puntos de concentración de éstas especies.

El problema de una capa de reacción muy delgada que coexiste con perfiles de concentración normales de otras especies, puede ser tratado de diversas formas. La más simple sería directamente, asegurando un número mínimo de puntos dentro de la capa de reacción. Si esto da un tiempo de computación demasiado grande, puede ayudar a su reducción el uso de intervalos desiguales, que es la táctica adoptada por Pons [4] y Hertl y Speiser [14], quienes utilizan este procedimiento dividiendo el eje X en dos regiones: la región de la capa de reacción y el resto, siendo mayor el espaciado de los puntos en la región externa, que en la delgada primera zona. Otras aproximaciones a la resolución del problema de una capa de reacción delgada ya se han mencionado en la introducción a este capítulo.

En nuestro caso, la existencia de reacciones químicas en el proceso electroquímico debe manifestarse en el modelo en red, no sólo a efectos de conductancias (fuentes de corriente controladas), sino, también, teniendo en cuenta la capa de reacción  $\mu$ . Pero el modo en que va a ser tenida en cuenta en la red y la forma



de establecer los parámetros de la simulación asociados a la red ( $\Delta x$  y  $N$ ) no siempre es igual. Se hace por ello preciso establecer los criterios de selección de los parámetros adecuados a cada circunstancia.

Recordemos, en primer lugar, que en un proceso de difusión simple, el espesor del elemento de volumen viene dado por

$$\Delta x_d = \left( \frac{Dt_0}{\lambda_0} \right)^{1/2} \quad (3.53)$$

(añadiremos los subíndices  $d$  y  $r$  para evitar confusiones), y el espesor de un elemento de volumen dentro de la capa de reacción será

$$\Delta x_r = \frac{\mu}{\eta} = \frac{1}{\eta} \left( \frac{D}{\xi} \right)^{1/2} \quad (3.54)$$

donde  $\eta$  es el número de subdivisiones dentro de la capa de reacción, y  $\xi$  es un parámetro característico de la reacción química relacionado directamente con las constantes de velocidad de las reacciones químicas, igual a  $k$  o  $(k_f+k_b)$  para las de primer orden y a  $ck$  o  $c(k_f+k_b)$ , en las de segundo orden, bien sean reversibles o irreversibles, respectivamente.

Distinguiremos dos casos: I)  $\Delta x_d \leq \Delta x_r$ , y II)  $\Delta x_d > \Delta x_r$ , que consideramos por separado.

I) Si  $\Delta x_d \leq \Delta x_r$ , significará que

$$\left( \frac{Dt_0}{\lambda_0} \right)^{1/2} \leq \frac{1}{\eta} \left( \frac{D}{\xi} \right)^{1/2} \quad (3.55)$$

o lo que es igual



$$\xi t_0 \leq \frac{\lambda_0}{\eta^2} \quad (3.56)$$

En esta situación, utilizaremos los criterios para seleccionar  $\Delta x$  y  $N$  de un proceso de difusión simple, es decir,  $\Delta x_d$  y  $N_d$ , (ecs. (3.46) y (3.50)), dado que al trabajar con un elemento de volumen menor o igual que  $\Delta x_r$ , se está utilizando una reticulación al menos tan fina como si usáramos  $\Delta x_r$ . Por otro lado, como  $N_d$  será mayor que  $\eta$ , la zona espacial de trabajo se corresponderá con varias veces  $\mu$ .

II) Si  $\Delta x_r < \Delta x_d$ , tendremos que

$$\xi t_0 > \frac{\lambda_0}{\eta^2} \quad (3.57)$$

Consideremos, entonces, el medio dividido en dos zonas: una primera zona de difusión-reacción, y una segunda zona sólo de difusión.

La primera zona de difusión-reacción, tiene una anchura de  $N_\mu$  veces la de la capa de reacción,  $N_\mu \mu$ . La segunda zona estará constituida por  $N_d$  elementos de espesor  $\Delta x_d$ , cuyo número y tamaño corresponden a los proporcionados por las ecuaciones (3.46) y (3.50).

Una vez establecidas las zonas, es necesario considerar ahora las ventanas temporales. Y, en este sentido, consideramos dos subcasos, representados gráficamente por las ventanas A y B (Figura 3.5).



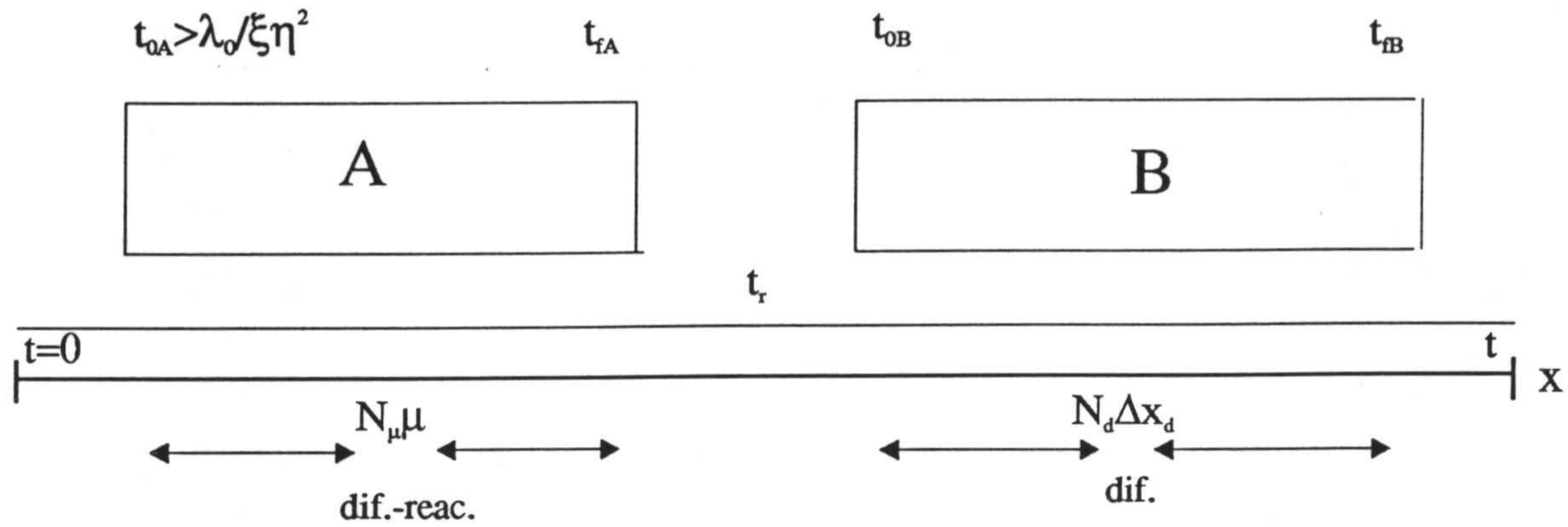


Figura 3.5

Determinemos previamente el tiempo  $t_r$  que tarda la perturbación debida a la difusión en alcanzar una distancia  $N_\mu \mu$ , o lo que es igual, el tiempo  $t_r$  para el cual la capa de difusión coincide con  $N_\mu \mu$ :

$$L = m(Dt_r)^{1/2} = N_\mu \mu = N_\mu \left( \frac{D}{\xi} \right)^{1/2} \quad (3.58)$$

de donde

$$t_r = \frac{(N_\mu / m)^2}{\xi} \quad (3.59)$$

Cuando se cumple que  $t_f \leq t_r$ , estaremos en la ventana A, definida por

$$t_0 \leq t \leq t_f \quad (3.60)$$

En este caso, en virtud de (3.57), resulta que

$$t_0 > \frac{\lambda_0}{\xi \eta^2} \quad (3.61)$$

por lo que el tiempo inicial de simulación, para un determinado límite de error, depende



del reticulado, más o menos fino, de la capa de reacción, es decir de  $\eta$ . El tamaño del elemento de volumen y su número vendrán dados por

$$\Delta x_r = \frac{1}{\eta} \left( \frac{D}{\xi} \right)^{1/2} \quad (3.62)$$

$$N_r = m\eta(\xi t_r)^{1/2} = m\eta(\xi t_r)^{1/2} = \eta N_\mu \quad (3.63)$$

Así pues, no se trabaja con la segunda zona espacial.

La segunda posibilidad corresponde al caso en que  $t_0 > t_r$ , que equivale a la ventana temporal representada por B. En este caso hay que considerar las dos zonas espaciales. La ventana temporal B está asociada a la segunda zona espacial, pero hay que tener en cuenta el efecto de la reacción sobre la concentración de las especies. Por ello, no se puede prescindir de la capa de reacción, si bien no será preciso ni una reticulación fina en la primera zona, ni un valor de  $N_\mu$  elevado.

Una estimación de un  $N_\mu$  adecuado, trabajando con un cierto límite de error, digamos del 1%, puede realizarse tomando en consideración la expresión de la corriente en  $x=0$ , dada por la ecuación (3.37), solución de la ecuación (3.23), relativa a un proceso de difusión-reacción de primer orden. En este caso, pues, el parámetro  $\xi$  coincide con la constante de velocidad de reacción  $k$ , siendo la expresión de  $t_r$ :

$$t_r = \left( \frac{N_\mu}{m} \right)^2 \frac{1}{k} \quad (3.64)$$

Pues bien, la idea sería considerar un tiempo  $t_r$  para el cual la corriente



---

$$J = c*\sqrt{Dk} \left[ \operatorname{erf}\sqrt{kt} + \frac{\exp(-kt)}{\sqrt{\pi kt}} \right] \quad (3.65)$$

es prácticamente estacionaria, es decir,

$$J(t_r) = c*\sqrt{Dk} \quad (3.66)$$

para un límite de error del 1%. Tal condición se cumple si  $kt_r=3,5$ , valor que sustituido en (3.64) proporciona la relación

$$N_p = m\sqrt{3,5} \quad (3.67)$$



---

**III.6.- REFERENCIAS.**

- [1] D. Britz, J. Heinze, J. Mortensen, M. Störzbach, *J. Electroanal. Chem.*, 240 (1988) 27.
- [2] L. K. Bieniasz, D. Britz, *Anal. Chem. Acta*, 278 (1993) 59.
- [3] S. W. Feldeberg, *J. Electroanal. Chem.*, 290 (1990) 49.
- [3] L. K. Bieniasz, *J. Electroanal. Chem.*, 340 (1992) 19.
- [4] S. Pons, *Electroanal. Chem.*, 13 (1984) 115.
- [5] M. M. Stephens, E. D. Moorhead, *J. Electroanal. Chem.*, 220 (1987) 1.
- [6] I. Ruzic, S. Feldberg, *J. Electroanal. Chem.*, 50 (1974) 153.
- [7] L. K. Bieniasz, *J. Electroanal. Chem.*, 340 (1992) 19.
- [8] M. Rudolph, *J. Electroanal. Chem.*, 338 (1992) 85.
- [9] T. Joslin, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, 49 (1974) 171.
- [10] L. F. Whiting, P. W. Carr, *J. Electroanal. Chem.*, 81 (1977) 1.
- [11] R. Seeber, S. Stefani, *Anal. Chem.*, 53 (1981) 1011.
- [12] S. W. Feldberg, *J. Electroanal. Chem.*, 127 (1981) 1.
- [13] S. C. Yen, T. W. Chapman, *J. Electroanal. Chem.*, 135 (1982) 305.
- [14] P. Hertl, B. Speiser, *J. Electroanal. Chem.*, 217 (1987) 225.
- [15] P. Urban, B. Speiser, *J. Electroanal. Chem.*, 241 (1988) 17.
- [16] K. Holub, L. Nemeč, *J. Electroanal. Chem.*, 11 (1966) 1.
- [17] J. Crank, "The mathematics of diffusion", Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [18] J. Horno, M. T. García-Hernández, C. F. González-Fernández, *J. Electroanal. Chem.*, 352 (1993) 83.



---

[19] M. Abramowitz, J. A. Stegun, "Handbook of Mathematical functions", Dover, New York, 1974.

[20] E. W. Montroll, J. Math. Phys., 25 (1946) 37.

[21] R. F. Nielsen, K. Almdal, O. Hammerich, V. D. Parker, Acta. Chem. Scand., A41 (1987) 423.



**IV.- MECANISMOS E, ECE Y CATALÍTICO.  
CRONOAMPEROMETRÍA.**

**IV.1.- Introducción.**

**IV.2.- Transferencia de carga reversible.**

**IV.2.1.- Modelo matemático.**

**IV.2.2.- Modelo en red.**

**IV.2.3.- Elementos auxiliares y PSPICE.**

**IV.2.4.- Simulación.**

**IV.3.- Mecanismo EC<sub>i</sub>E.**

**IV.3.1.- Modelo matemático y en red**

**IV.3.2.- Simulación.**

**V.4.- Mecanismo catalítico de primer orden.**

**IV.4.1.- Modelo matemático y en red.**

**IV.4.2.- Simulación.**

**IV.5.- Mecanismo catalítico de segundo orden.**

**IV.5.1.- Modelo matemático y en red.**

**IV.5.2.- Simulación.**

**IV.6.- Referencias.**



#### IV.1.- INTRODUCCIÓN.

En éste y siguientes capítulos trataremos métodos de estudio de los sistemas electroquímicos en los que se aplica un potencial al electrodo indicador, siguiendo un programa preestablecido. Este potencial puede ser constante o variar con el tiempo de una forma conocida, midiéndose la corriente en función del tiempo o del potencial. Se supondrá que el electrodo es muy pequeño comparado con el volumen de la disolución, y éste es suficientemente grande como para que el paso de la corriente no modifique las concentraciones de las especies electroactivas en el seno de la disolución. Consideraremos también sistemas en los que el movimiento de las especies electroactivas se realiza por difusión.

La cronoamperometría de paso de potencial es la primera de las técnicas transitorias tratada en la bibliografía sobre el tema [1, 2], simplemente porque es la más sencilla de utilizar matemáticamente. La fácil manipulación matemática es una consecuencia directa de la naturaleza de la perturbación. Así, una vez que el potencial ha alcanzado su valor constante, las constantes de velocidad dependientes del potencial son también constantes. Además, en este punto la corriente de carga de la doble capa virtualmente decae a cero, y se observa que la respuesta en corriente es, entonces, puramente faradéica.

Consideraremos en este capítulo sistemas electroquímicos asiento de procesos de transferencia de carga simple y acoplada a reacciones químicas, bajo condiciones cronoamperométricas. El análisis de sus respuestas teóricas nos permitirá verificar la fiabilidad del método de redes en la simulación del comportamiento de tales sistemas.



## IV.2.- TRANSFERENCIA DE CARGA REVERSIBLE.

### IV.2.1.- MODELO MATEMÁTICO.

Consideremos la reducción reversible de una especie oxidada  $O$  en una especie reducida  $R$



que tiene lugar en un electrodo plano.

Suponiendo que el transporte de las especies se realiza sólo por difusión, es decir, condicionando el sistema de forma que el transporte por migración o convección de las especies sea despreciable, la ley de Fick es suficiente para describir el proceso de transporte de las especies  $O$  y  $R$  en la disolución:

$$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} \quad (4.3)$$

donde  $x$  es la distancia lineal medida desde el electrodo,  $c_O$  y  $c_R$  son las concentraciones de las especies  $O$  y  $R$ , respectivamente, y  $D_O$  y  $D_R$  son los coeficientes de difusión. Se supone aquí que los coeficientes de difusión de las especies son independientes de  $x$  y  $t$ . (El exceso de electrolito soporte suficiente para asegurar que la contribución de la migración al proceso de transporte sea despreciable, es bastante, también, para asegurar la invarianza de  $D$  [3]). Las ecuaciones (4.2) y (4.3) no contienen parámetros cinéticos



relativos a la transferencia de carga, ya que este proceso sólo ocurre en la superficie del electrodo, es decir, en  $x=0$ .

Las condiciones iniciales y límites del sistema serán:

$t=0, x>0$ :

$$c_O = c_O^*, \quad c_R = c_R^*(\cong 0) \quad (4.4)$$

$t \geq 0, x \rightarrow \infty$ :

$$c_O \rightarrow c_O^*, \quad c_R \rightarrow 0 \quad (4.5)$$

$t > 0, x=0$ :

$$D_O \left( \frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0} = -D_R \left( \frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4.6)$$

$$i = nFAD_O \left( \frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4.7)$$

donde  $c_O$  y  $c_R$  son las concentraciones iniciales de las especies  $O$  y  $R$ , respectivamente,  $x$  es la distancia al electrodo,  $t$  es el tiempo,  $c_O^*$  y  $c_R^*$  son las concentraciones iniciales, y  $D_O$  y  $D_R$  son los coeficientes de difusión.

La ecuación (4.4) implica la distribución homogénea de las especies  $O$  y  $R$  al comienzo de la experiencia. La ecuación (4.5) significa que la extensión lineal del sistema es suficientemente grande como para que no produzca efectos observables en el proceso. La ecuación (4.6) es una expresión del balance de materia, es la igualdad de los flujos, de sentidos opuestos, de las especies  $O$  y  $R$  en la interfase electrodo-disolución.



Además de estas condiciones existe otra adicional que proviene de considerar que la cinética de transferencia de carga es muy rápida, de forma que se tiene siempre

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{c_o(0,t)}{c_R(0,t)} \right) \quad (4.8)$$

que es la ecuación de Nernst. En esta ecuación  $E$  es el potencial en el electrodo,  $E^0$  el potencial normal,  $n$  es el número de electrones transferidos,  $R$  es la constante de los gases,  $T$  es la temperatura, y  $F$  es la constante de Faraday. Reordenamos la expresión para que tome su forma más utilizada

$$\frac{c_o(0,t)}{c_R(0,t)} = \exp \left( \frac{nF}{RT} (E - E^0) \right) \quad (4.9)$$

En este capítulo, para el estudio de los sistemas, se simulan condiciones cronoamperométricas, por lo que, teniendo en cuenta las expresiones correspondientes del potencial (apartado II.3)

$$E = E_2 \quad \forall t \quad (4.10)$$

obtenemos para la ecuación (4.9)

$$\frac{c_o(0,t)}{c_R(0,t)} = \exp \left( \frac{nF}{RT} (E_2 - E^0) \right) = \theta \quad (4.11)$$

Todo ello se recoge en Tabla IV.1.



Mecanismo E		
Reacciones	$O + n e^- \rightleftharpoons R$	
Ecuaciones diferenciales	$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2}$	$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2}$
Condiciones iniciales y límites generales	$t=0; x>0$	$c_O=c_O^*, c_R=c_R^*(\neq 0)$
	$t \geq 0, x \rightarrow \infty$	$c_O \rightarrow c_O^*; c_R \rightarrow 0$
	$t > 0, x=0$	$D_O \left( \frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0} = -D_R \left( \frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0}$
Condiciones límites en cronoamperometría	$t > 0, x=0$	$i = nFAD_O \left( \frac{\partial c_O}{\partial x} \right)_{x=0}$

Tabla IV.1

#### IV.2.2.- MODELO EN RED.

Hemos supuesto que el transporte de las especies se realiza por difusión, es decir, está descrito por las ecuaciones (4.2) y (4.3); por tanto, teniendo en cuenta lo comentado en III.2, el modelo en red para el proceso de transferencia de carga es el indicado en la Figura 4.1.a), y, habida cuenta que son dos las especies que se difunden, el modelo debe estar formado por dos ramas (una para la especie  $O$  y otra para la especie  $R$ ), (Figura 4.1.b)). El número de compartimentos a subdividir el espacio total y el espesor de cada uno de ellos vendrán dados por las expresiones (3.50) y (3.46), respectivamente.



Será necesario incorporar ahora las condiciones iniciales y límites (ecs. (4.4-7, 4.11)) de este proceso en su rama correspondiente (Figura 4.1.c)). Las condiciones iniciales de la ecuación (4.4) serán implementadas en la red mediante las condiciones iniciales en los condensadores. Para la condición límite de la ecuación (4.5), tengamos en cuenta que son condiciones asociadas a fuentes de fuerza (concentración) constantes, y de valores  $c_o^*$  y  $\theta$ , para las especies  $O$  y  $R$ , respectivamente. Sustituiremos la fuente de valor cero de la segunda rama por su equivalente de un cortocircuito a tierra.

La condición (4.6) de igualdad de flujos de las especies se incorpora al modelo introduciendo en la rama correspondiente a  $R$ , y para  $x=0$ , una fuente de corriente controlada por corriente, que proporciona un flujo de cuantía igual a  $J_o$  y opuesto a éste.

Aún nos queda por imponer en la red la condición que establece la ecuación (4.11), que puede ser implementada en la red mediante una fuente de fuerza (voltaje) controlada por fuerza, cuya salida proporciona la concentración de la especie  $O$  en el electrodo en función de la concentración de  $R$  existente en dicho punto. Todo ello queda explícito en la Figura 4.1.c.

#### IV.2.3.- ELEMENTOS AUXILIARES Y PSPICE.

Si bien la red del proceso de transferencia de carga reversible viene dada en la Figura 4.1, como se ha dicho, puesto que el objetivo fundamental del trabajo incluye también su simulación, lo que realizaremos utilizando el programa PSPICE, es preciso acomodar el modelo a las posibilidades y condicionantes que tal programa presenta.



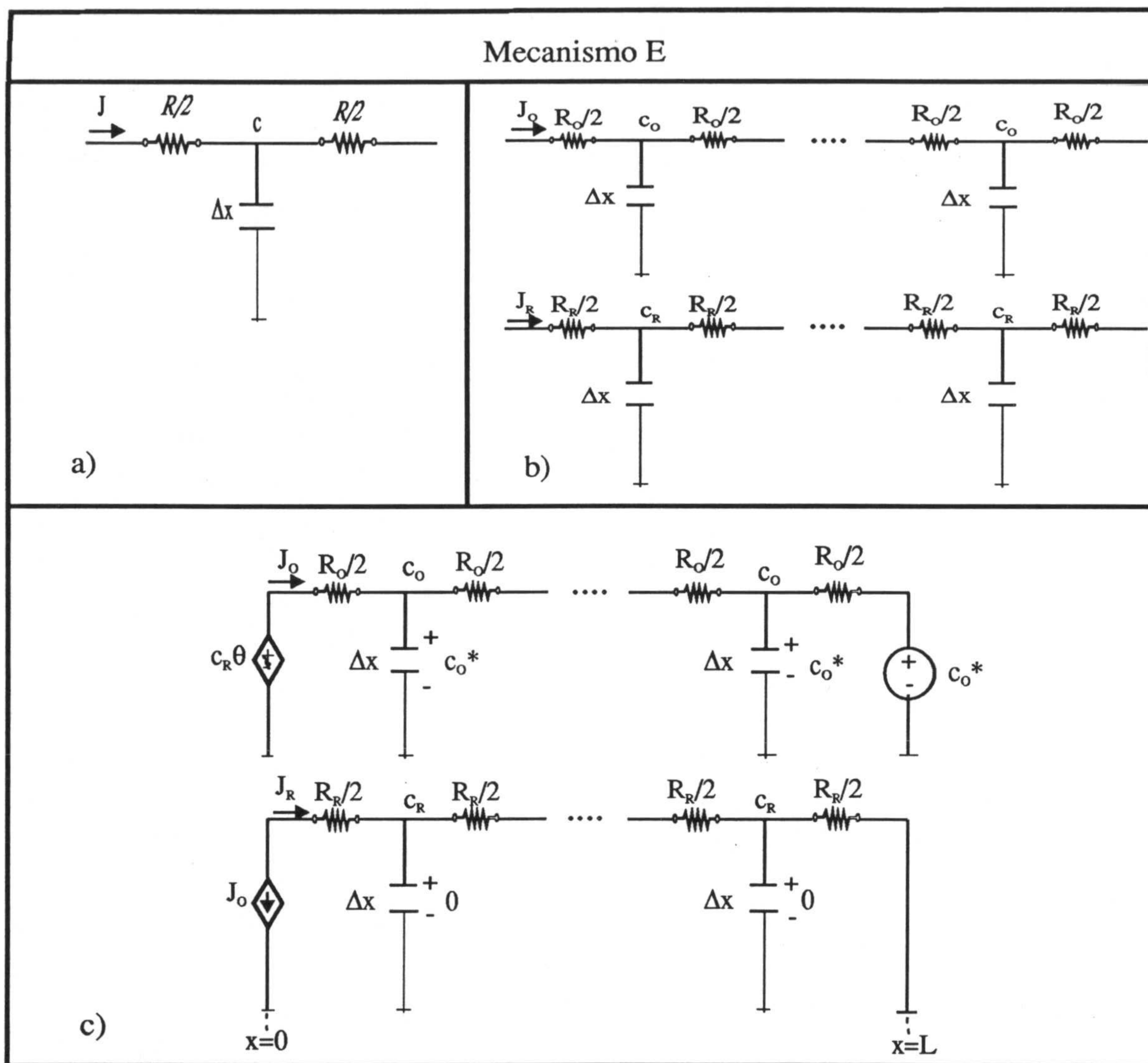


Figura 4.1

Esta acomodación del modelo a las características del programa PSPICE se refiere a tres aspectos, relativos, el primero, a la incorporación en la red de elementos de circuito que son necesarios, el segundo, a la inclusión de la fuente controlada  $c_R \theta$ , y el tercero, a la incorporación de circuitos auxiliares que permiten disponer de los datos



de salida en la forma deseada.

En relación con los elementos de circuito adicionales que son necesarios incluir en la red, éstos son de dos tipos. Uno, que procede de la inclusión de la fuente de flujo controlada por flujo y de salida  $J_O(0,t)$ , lo que exige conocer el flujo de O en el electrodo en cualquier instante. Una peculiaridad de PSPICE es la de no suministrar el valor de la variable flujo a menos que sea la corriente que atraviesa a una fuente independiente de voltaje. La estrategia obvia a seguir para conseguir el amperímetro que nos suministre la corriente deseada, es la de poner una fuente de voltaje de valor cero (es decir, un cortocircuito) en la rama por la que circula esa corriente. Se conseguirá el flujo  $J_O$  introduciendo en la rama de O la fuente  $VJ_O$  de valor cero.

El segundo aspecto a considerar es cómo especificar, en forma adecuada, la fuente de fuerza controlada por fuerza que proporciona el valor de la concentración de la especie O en el electrodo

$$c_O(0,t) = c_R(0,t) \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_2 - E^0)\right] = c_R(0,t)\theta \quad (4.12)$$

donde, para las condiciones de trabajo dadas, la función exponencial es una constante. Esta condición se incluirá como una fuente de tensión controlada por tensión, que sea producto de dos tensiones: las proporcionadas por el valor de la tensión  $c_R$  en el nudo  $x=0$  y por la tensión constante  $\theta$  de valor  $\exp[F/RT(E_2 - E^0)]$ . Dado que PSPICE prevé la posibilidad de utilizar fuentes de tensión dependientes de tensión,  $V$ ,

$$V = f(V) \quad (4.13)$$

donde la función es polinómica y el argumento mono o multidimensional, tal fuente, en



nuestro caso vendrá especificada por

$$E(\theta, c_R) = p_0 + p_1\theta + p_2c_R + p_3\theta^2 + p_4\theta c_R \quad (4.14)$$

en la que  $p_0=p_1=p_2=p_3=0$  y  $p_4=1$ .

Por comodidad en el tratamiento de datos, también se incluye una nueva fuente en la red que permitirá obtener directamente en la salida la función de corriente,  $\chi(at)$ , que está relacionada con la intensidad de corriente en el electrodo mediante la ecuación

$$i = nFAc_o^*\sqrt{\pi Da}\chi(at) \quad (4.15)$$

Teniendo en cuenta que tal intensidad de corriente está relacionada directamente con el flujo de la especie O en el electrodo por

$$i = nFAJ_o \quad (4.16)$$

sustituyendo en la anterior, y despejando

$$\sqrt{\pi}\chi(at) = \frac{J_o}{c_o^*\sqrt{Da}} \quad (4.17)$$

La obtención directa de los datos de la función de corriente se puede conseguir, pues, mediante un subcircuito externo al modelo en red, en el que una fuente de corriente controlada por la corriente  $J_o$ , proporcionada por el amperímetro  $VJ_o$ , modela la expresión 4.17.



## IV.2.4.- SIMULACIÓN.

El proceso de transferencia de carga reversible, con las condiciones límites e iniciales consideradas, y en el supuesto de condiciones cronoamperométricas, tiene solución analítica tanto para la concentración de la especie  $O$ , como para su flujo [1, 2], dadas por

$$c_o = c_o^* \left\{ \frac{\theta + \operatorname{erf} [x/2(Dt)^{1/2}]}{1 + \theta} \right\} \quad (4.18)$$

$$J_o(0,t) = \frac{c_o^* \sqrt{\frac{D}{\pi t}}}{1 + \theta} \quad (4.19)$$

con

$$\theta = \exp \left[ \frac{F}{RT} (E_2 - E^0) \right] \quad (4.20)$$

o, gráficamente



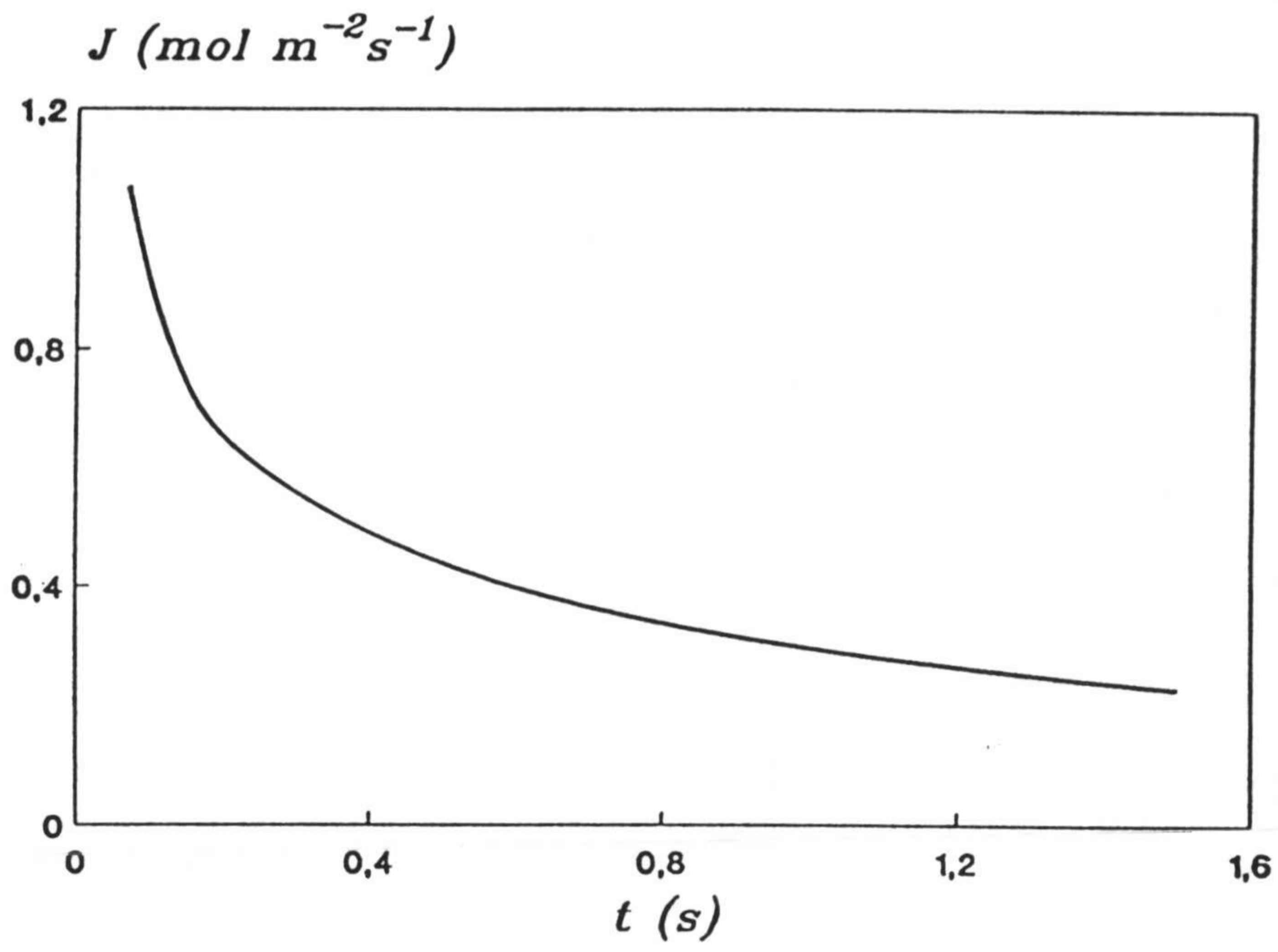


Figura 4.2

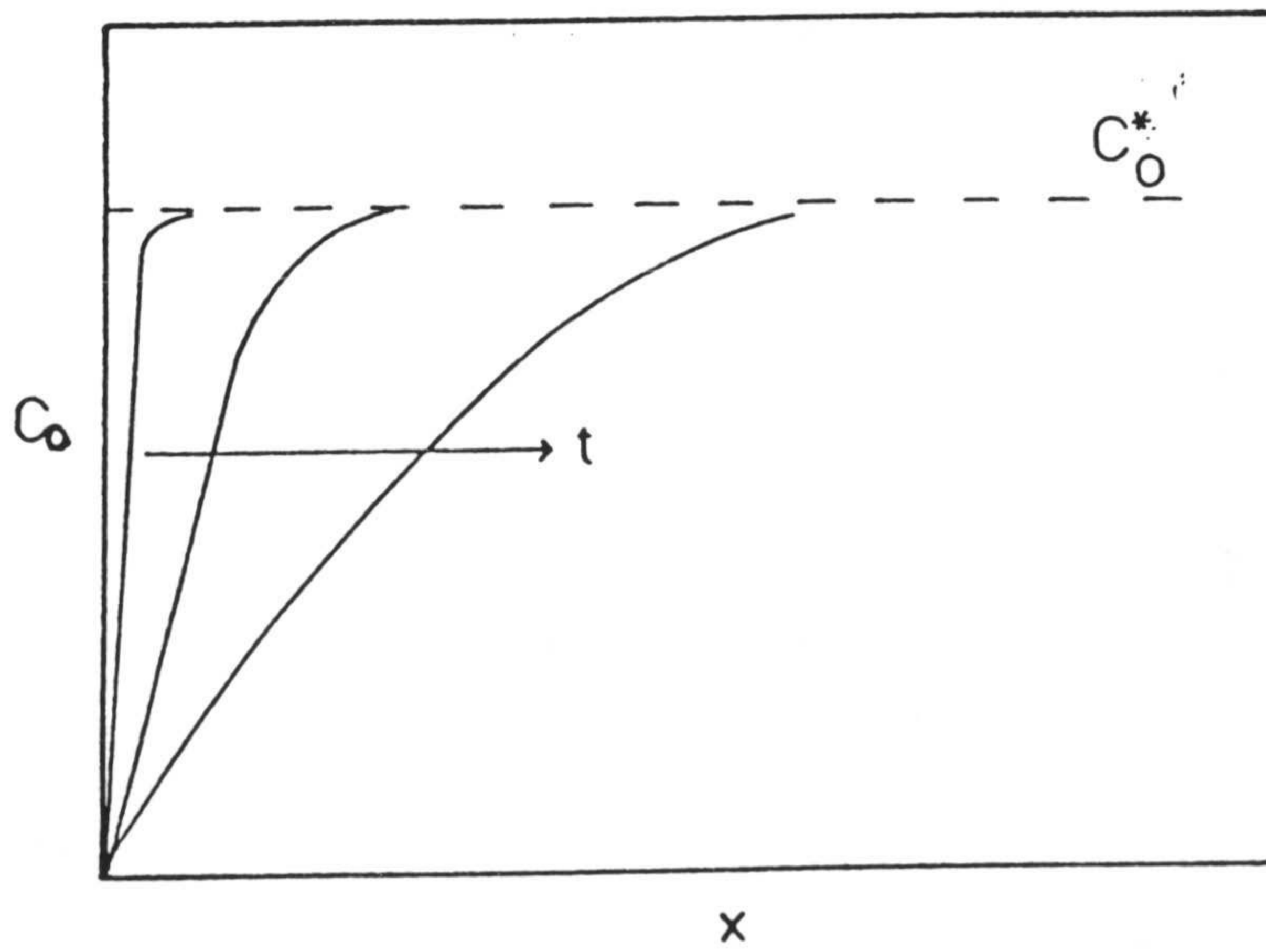


Figura 4.3



Estas soluciones analíticas, tomadas como referentes, nos van a permitir analizar la precisión de los valores obtenidos mediante la simulación de la red mostrada en la Figura 4.1.

Para ello, en primer lugar se deben especificar los valores de los parámetros característicos del sistema; elegiremos  $c_o^* = 1M$  para la concentración inicial,  $D_o = D_R = D = 1m^2s^{-1}$ ,  $\theta = 1$  y  $9$ . En segundo lugar, se deben establecer las características de la simulación: la ventana temporal  $t_0 \leq t \leq t_m$ ; el límite de error, relacionado con  $\lambda_o$ ; y los valores de  $\Delta x$  mediante la ecuación (3.46) y de  $N_m$ . Pero ni  $N_o$  ni, por tanto,  $N_m$ , ecuaciones (3.50-51), pueden obtenerse si antes no se cuantifica la constante  $m$  que aparece en dichas ecuaciones.

Para estimar un valor adecuado de  $m$ , analicemos la expresión de la solución analítica para  $c_o$ , dada en la ecuación (4.18). Será  $c_o = c_o^*$  cuando  $erf [x/2(Dt)^{1/2}] = 1$ , condición que se verificará cuando [4]

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \geq 2 \quad (4.21)$$

es decir,

$$x \geq 4(Dt)^{1/2} \quad (4.22)$$

para un error relativo menor del 0,5%. Comparando la ecuación (4.22) con la (3.49), resulta que  $c_o = c_o^*$  cuando  $m \geq 4$ .

De las ecuaciones (3.46), (3.51) y (3.50), si el intervalo de tiempo elegido es  $6,5s < t < 650s$ , y el error límite es del 1% ( $\lambda_o = 6,5$ ), que  $m$  sea igual a 4 significa que  $\Delta x = 1$ ,  $N_o = 10$  y  $N_m = 100$ .



El siguiente paso será incluir estos valores en el programa correspondiente al modelo en red y simularlo mediante PSPICE. Obtenemos, en primer lugar, la corriente de entrada  $J_o$ , para los dos casos  $\theta=1$  y  $9$ , cuya cuantía para unos determinados tiempos se incluye en la Tabla IV.2. Además, se especifica su error relativo, resultado de compararla con los valores obtenidos de la solución analítica (ecuación (4.19)). Dicho error es siempre menor del 1%.

Mecanismo E				
t(s)	$\theta=1$		$\theta=9$	
	$J_o(0,t)$	$10^3\epsilon$	$J_o(0,t)$	$10^3\epsilon$
6,5	0,118	10	22,35	10
7	0,1075	8	21,54	7
8	0,1005	7	20,12	8
9	0,0947	7	18,95	7
10	0,0897	6	17,95	6
20	0,0633	3	12,66	3
30	0,0516	2	10,32	2
40	0,0447	2	8,933	2
50	0,0399	1	7,987	1
100	0,0282	<1	5,645	<1
200	0,0200	<1	3,991	<1
300	0,0163	<1	3,258	<1
400	0,0141	<1	2,821	<1
450	0,0133	<1	2,660	<1
500	0,0126	<1	2,523	<1
550	0,0120	<1	2,406	<1
600	0,0115	<1	2,303	<1
650	0,0111	<1	2,213	<1

Tabla IV.2





Además de la corriente a través de cada una de las ramas, la simulación nos proporciona el voltaje en cada nudo, o lo que es igual, las concentraciones locales. En este caso también es interesante analizar la precisión de la simulación en el caso de las concentraciones. En la Figura 4.4 mostramos el error relativo  $\epsilon$  cometido en la simulación para  $c_o(\theta=1)$  con respecto a la solución analítica (ec. (4.18)), para diferentes valores del tiempo. Como en el caso anterior, el error es, en todos los casos, es menor del 1%, cualquiera que sea el valor de  $x$  [5, 6].

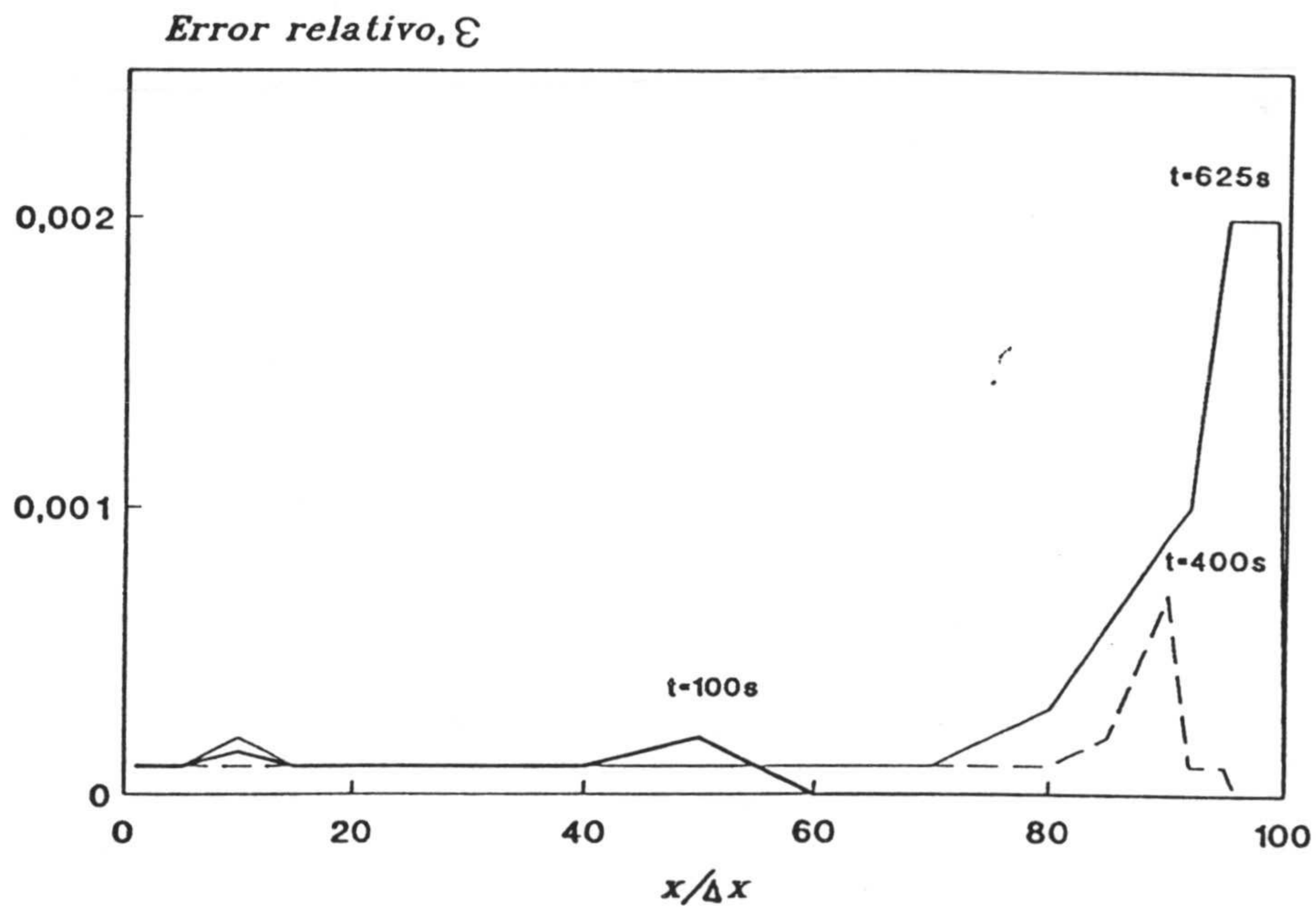
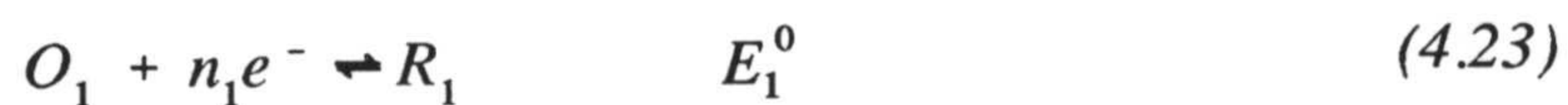


Figura 4.4

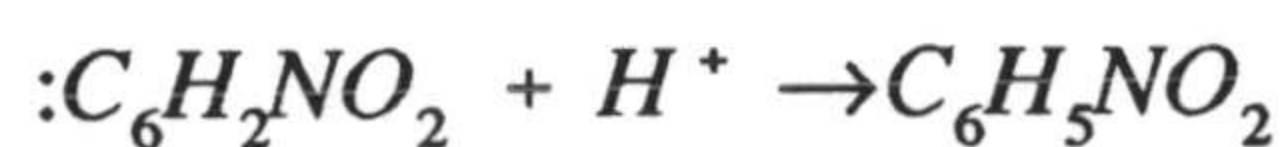
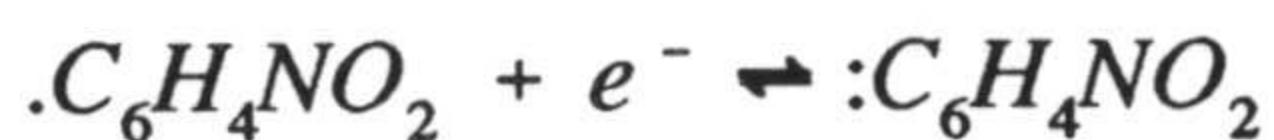
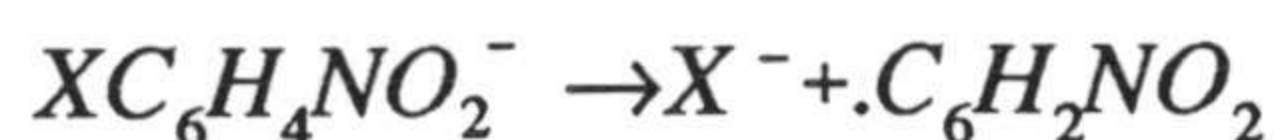
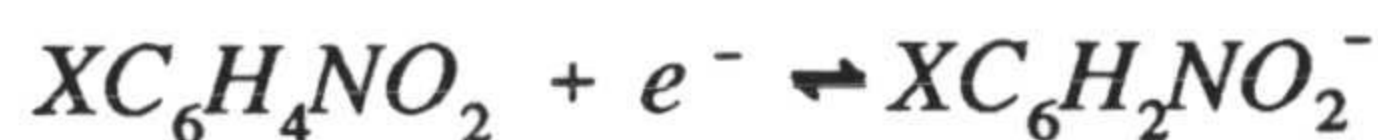
#### IV.3.- MECANISMO $EC_iE$ .

Estudiaremos en este apartado el mecanismo en el que se acoplan tres reacciones de la forma





Es decir, puede tener lugar una segunda reacción de transferencia de carga cuando el producto formado en la reacción química consecutiva es también electroactivo en la zona de potencial donde se produce la primera transferencia electrónica. La reducción en medio aprótico (amoníaco líquido o N,N-dimetilformamida) de los derivados nitrados aromáticos sustituidos por halógenos (X=Cl, Br, I) pueden ilustrar este mecanismo, donde se producen las reacciones siguientes:



que, en realidad, constituyen un mecanismo ECEC, ya que la segunda transferencia de carga está seguida de una reacción de protonación.



## IV.3.1.- MODELOS MATEMÁTICO Y EN RED.

El modelo matemático que describe el proceso EC<sub>i</sub>E viene especificado en la

Tabla IV.3.

Mecanismo EC <sub>i</sub> E	
Reacciones	$O_1 + n_1 e^- \rightleftharpoons R_1, \quad E_1^0$ $O_2 + n_2 e^- \rightleftharpoons R_2, \quad E_2^0$ $R_1 \xrightarrow{k_t} O_2$
Ecuaciones diferenciales	$\frac{\partial c_{O_1}}{\partial t} = D_{O_1} \frac{\partial^2 c_{O_1}}{\partial x^2}$ $\frac{\partial c_{O_2}}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial^2 c_{O_2}}{\partial x^2} - k_f c_{R_1}$ $\frac{\partial c_{R_1}}{\partial t} = D_{R_1} \frac{\partial^2 c_{R_1}}{\partial x^2} + k_f c_{R_1}$ $\frac{\partial c_{R_2}}{\partial t} = D_{R_2} \frac{\partial^2 c_{R_2}}{\partial x^2}$
Condiciones iniciales y límites generales	$t=0, x \geq 0:$ $c_{O_1} = c^* ; c_{R_1} = c_{O_2} = c_{R_2} = 0$
	$t > 0, x \rightarrow \infty$ $c_{O_1} \rightarrow c^* ; c_{R_1} = c_{O_2} = c_{R_2} \rightarrow 0$
	$x=0, t \geq 0$ $c_{O_1} = 0 ; c_{O_2} = 0$ $D_{O_1} \left( \frac{\partial c_{O_1}}{\partial x} \right) + D_{R_1} \left( \frac{\partial c_{R_1}}{\partial x} \right) = 0$ $D_{O_2} \left( \frac{\partial c_{O_2}}{\partial x} \right) + D_{R_2} \left( \frac{\partial c_{R_2}}{\partial x} \right) = 0$
Condiciones límites en cronoamperometría	$t > 0, x=0$ $i(0,t)/FA =$ $D_{O_1} n_1 (\partial c_{O_1} / \partial x)_{x=0} +$ $D_{O_2} n_2 (\partial c_{O_2} / \partial x)_{x=0}$

Tabla IV.3



En este caso hay que tener en cuenta que la corriente total viene dada por la suma de las contribuciones de las dos reacciones de transferencia de carga, esto es,

$$D_{O_1}n_1\left(\frac{\partial c_{O_1}}{\partial x}\right)_{x=0} + D_{O_2}n_2\left(\frac{\partial c_{O_2}}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{i}{FA} \quad (4.26)$$

de modo que su evaluación pasa por la obtención de las corrientes de entrada,  $(J_{O_1})_{x=0} + (J_{O_2})_{x=0}$  en la red.

En este mecanismo, en el que se acoplan dos reacciones de transferencia de carga con una reacción química intermedia, se encuentran involucradas cuatro especies:  $O_1$ ,  $R_1$ ,  $O_2$ , y  $R_2$ . Para cada una de estas especies deberemos construir una rama en la red que describirá el mecanismo EC<sub>1</sub>E, de las que la correspondiente a  $O_1$  y  $R_2$  reflejarán procesos de difusión, y  $O_2$  y  $R_1$  procesos de difusión-reacción (circuitos descritos en los apartados III.2 y III.3); la reacción química ha sido modelada mediante una fuente de corriente controlada por tensión (concentración) de valor  $G = \Delta x k_f c_{R_1}$ , (Figura 4.5.a)).

Las condiciones iniciales y límites son análogas a las implementadas para un mecanismo de transferencia de carga reversible analizado en el apartado anterior. Por ello, haciendo uso de lo allí indicado, se puede proponer como modelo en red de la Figura 4.5.b). En él se ha tenido en cuenta que las fuentes controladas que modelan la reacción son las mismas y de signos opuestos, para las especies  $R_1$  y  $O_2$ , por lo que se puede utilizar una única fuente conectada a las ramas de ambas especies. Como la variación de la especie  $R_2$  no afecta a la corriente de electrodo, puede prescindirse de la rama correspondiente, a menos que se desee obtener, también, perfiles de concentración de dicha sustancia.



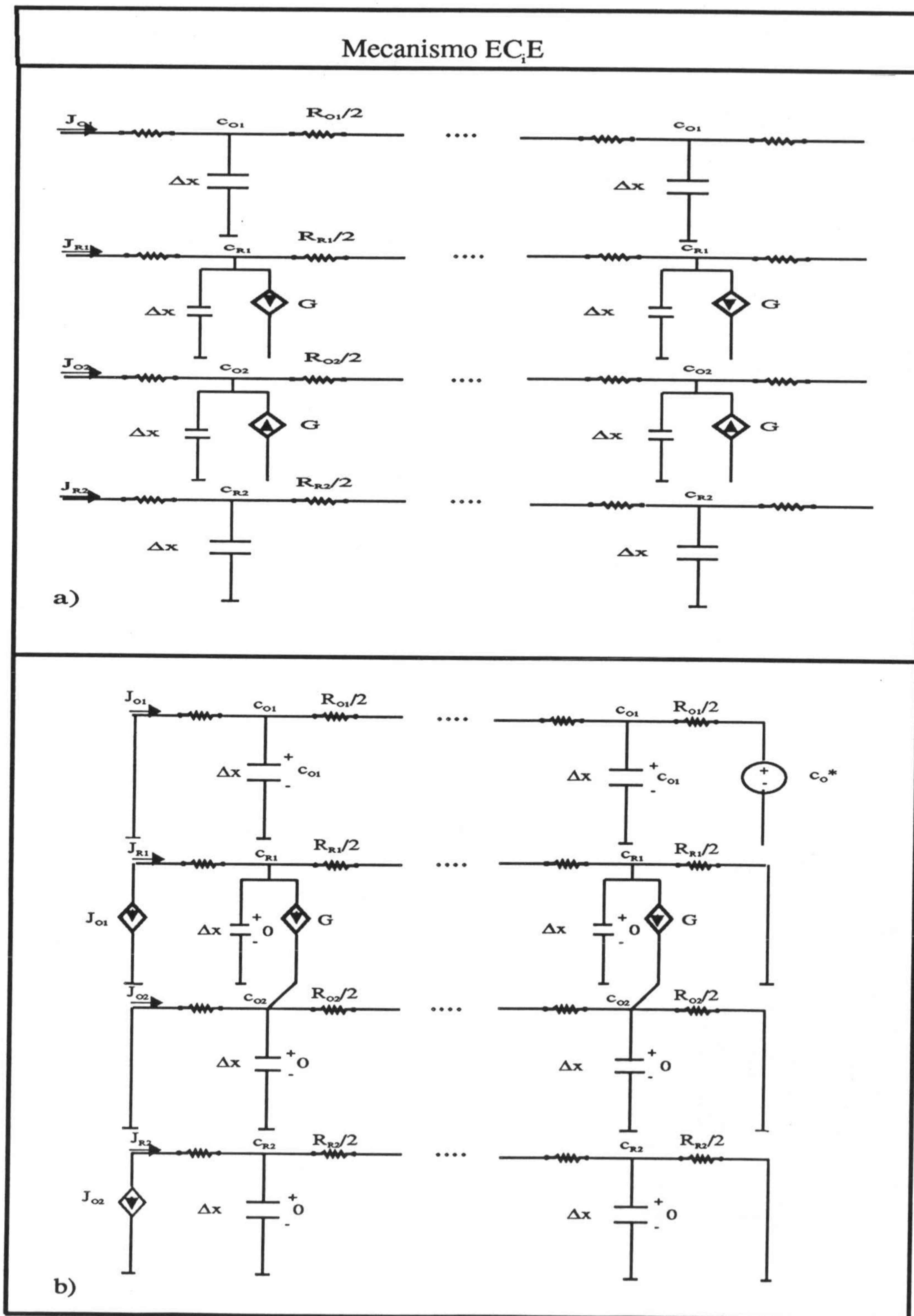


Figura 4.5



### IV.3.2.- SIMULACIÓN.

El primer paso para la simulación del modelo en red del sistema, representado en la Figura 4.5, será establecer los valores para los parámetros característicos. Usaremos  $c^*=1$ ,  $D_{O1}=D_{R1}=D_{O2}=1$ , valores de  $k$  de  $10^6$ ,  $1$ ,  $10^{-2}$  y  $10^{-4}$   $s^{-1}$ , siendo el intervalo de tiempo  $6,5s \leq t \leq 650s$ , y trabajando con un límite de error del 1% ( $\lambda_0=6,5$ ).

Debido a que en este mecanismo intervienen reacciones químicas, para definir los espesores de las subregiones y el número de compartimentos necesarios debemos recurrir al estudio realizado sobre este punto en el capítulo anterior.

El espesor del elemento de volumen de la capa de difusión para estos valores es:

$$\Delta x_d = \left( \frac{Dt_0}{\lambda_0} \right)^{1/2} = 1 \quad (4.27)$$

siendo el número de divisiones para la capa de difusión

$$N_d = N_0 \left( \frac{t_f}{t_0} \right)^{1/2} = 100 \quad (4.28)$$

Por otra parte, el espesor del elemento de volumen asociado a la capa de reacción viene dado, sustituyendo en la ecuación (3.54) el parámetro  $\xi$  por la constante de velocidad de la reacción, al ser ésta de primer orden, por

$$\Delta x_r = \frac{1}{\eta} \left( \frac{D}{k} \right)^{1/2} \quad (4.29)$$

tomando  $k$  los valores  $10^6$ ,  $1$ ,  $10^{-2}$  y  $10^{-4}$   $s^{-1}$ . Para  $k=10^6$ ,  $\Delta x_r < \Delta x_d$ , siendo, además,  $t_0 > t_r$ , por lo que debemos considerar dos zonas espaciales: una, cercana al electrodo, con  $N_\mu$



subdivisiones de medida  $\Delta x_r$ , y una segunda, siguiente a esta, con subdivisiones de medida  $\Delta x_d$ . Para una precisión del 1%, basta en este caso con tomar  $\Delta x_r = \mu$  y  $N_\mu = 8$  (según la ecuación (3.67) con  $m=4$ ). El número de compartimentos para la difusión será  $N_d = 100$ . Para  $k = 10^{-2}$  y  $10^{-4} s^{-1}$  el espesor de la capa de reacción es mayor que el de la capa de difusión, por lo que bastará con una reticulación realizada con criterios de difusión. En el cuadro que a continuación se incluye se recogen los criterios para la elección del tipo de discretización (Tabla IV.4). Incluso, con  $k=1$  se ha utilizado una única reticulación, de tamaño  $\Delta x_d$ , siendo  $\Delta x_d \geq \Delta x_r$ , para  $\eta \geq 1$ . No obstante, el error sigue estando muy por debajo del 1%.

Se ha supuesto que las reacciones de transferencia de carga son controladas por difusión, es decir, que  $c_{O1}(x=0) = c_{O2}(x=0) = 0$  para  $t > 0$ , y utilizando para el estudio del sistema condiciones cronoamperométricas, se puede obtener una solución analítica para el sistema de ecuaciones diferenciales con las condiciones iniciales y límites impuestas [5]. La solución para el flujo, o lo que es igual, para la corriente, es:

$$\frac{i}{FAD^{1/2}c_{O1}^*} = \frac{[(n_1+n_2)-n_2e^{-kt}]}{\sqrt{\pi t}} \quad (4.30)$$

ecuación ésta, que es la misma que la correspondiente a una transferencia de carga simple (ecuación de Cottrell:  $i = i_d = nFAD^{1/2}c_{O1}^*/(\pi t)^{1/2}$ ) si hacemos

$$n_{ap} = n_1 + n_2 - n_2 e^{-kt} \quad (4.31)$$

donde  $n_{ap}$  es el número aparente de electrones involucrados en la reacción de transferencia de carga equivalente a este mecanismo.



Con los valores de los parámetros de la simulación antes indicados se han obtenido los datos reflejados en la Tabla IV.5, así como su error relativo con respecto a la solución analítica.

	DIFUSIÓN	DIFUSIÓN-REACCIÓN	
Ventana de simulación	$t_0 < t < t_f$	$t_0 < t < t_f$	
Espesor del elemento de volumen	$\Delta x = \sqrt{Dt_0/\lambda_0}$	Si $\xi t_0 \leq \lambda_0/\eta^2 \Rightarrow (\Delta x_d \leq \Delta x_r)$ $\Delta x = \sqrt{Dt_0/\lambda_0}$	
		Si $\xi t_0 > \lambda_0/\eta^2 \Rightarrow (\Delta x_d > \Delta x_r)$	Si $t_f \leq t_r \Rightarrow \Delta x = (1/\eta)\sqrt{D/\xi}$
			Si $t_0 > t_r \Rightarrow (\Delta x_r = \mu) + (\Delta x_d = \sqrt{Dt_0/\lambda_0})$
Número de elementos de volumen	$N = N_0 \sqrt{t_f/t_0}$	Si $\xi t_0 \leq \lambda_0/\eta^2 \Rightarrow (\Delta x_d \leq \Delta x_r)$ $N = N_0 \sqrt{t_f/t_0}$	
		Si $\xi t_0 > \lambda_0/\eta^2 \Rightarrow (\Delta x_d > \Delta x_r)$	Si $t_f \leq t_r \Rightarrow N = m\eta\sqrt{\xi t_f} = \eta N_p$
			Si $t_0 > t_r \Rightarrow (N_p = 8) + (N_d = N_0 \sqrt{t_f/t_0})$

Tabla IV.4



Mecanismo EC <sub>1</sub> E								
t(s)	k=10 <sup>6</sup>		k=1		k=10 <sup>-2</sup>		k=10 <sup>-4</sup>	
	i/FA	10 <sup>3</sup> ε	i/FA	10 <sup>3</sup> ε	i/FA	10 <sup>3</sup> ε	i/FA	10 <sup>3</sup> ε
6,5	0,4470	9	0,4466	5	0,2370	7	0,2236	9
7	0,4301	8	0,4302	10	0,2292	7	0,2154	8
8	0,4021	8	0,4022	8	0,2161	6	0,2013	8
9	0,3791	7	0,3790	7	0,2054	5	0,1897	7
10	0,3596	6	0,3593	6	0,1963	4	0,1798	6
20	0,2532	3	0,2532	3	0,1493	1	0,1269	3
30	0,2064	2	0,2064	2	0,1298	1	0,1035	2
40	0,1787	2	0,1786	2	0,1186	1	0,0897	2
50	0,1597	1	0,1598	1	0,1112	1	0,0803	1
100	0,1129	1	0,1129	1	0,0921	1	0,0570	1
150	0,0922	1	0,0922	1	0,0819	1	0,0468	1
200	0,0798	1	0,0798	1	0,0744	1	0,0407	1
250	0,0714	1	0,0714	1	0,0684	1	0,0366	1
300	0,0652	1	0,0652	1	0,0635	1	0,0336	1
350	0,0603	1	0,0603	1	0,0594	1	0,0312	1
400	0,0564	1	0,0564	1	0,0559	1	0,0293	1
450	0,0532	1	0,0532	1	0,0529	1	0,0278	1
500	0,0505	1	0,0505	1	0,0503	1	0,0265	1
550	0,0481	1	0,0481	1	0,0480	1	0,0254	1
600	0,0461	1	0,0461	1	0,0460	1	0,0244	1
650	0,0443	1	0,0443	1	0,0442	1	0,0235	1

Tabla IV.5



La ecuación (4.30) presenta algunas características interesantes. Así, para grandes valores del tiempo el término  $n_2 e^{-kt}$  es despreciable, y una representación de la función  $i/FAD^{1/2}c^*$  frente a  $t^{1/2}$  es lineal, con pendiente igual  $(n_1+n_2)/\pi^{1/2}$ . Por lo tanto, el transitorio de corriente-tiempo es idéntico al de una reducción simple de  $O_1$  en  $R_2$ . Por otra parte, para tiempos pequeños ocurrirá que  $n_2 e^{-kt} \rightarrow n_2$ , y la representación de la corriente frente a  $t^{1/2}$  es también lineal, pero con pendiente igual a  $n_1/\pi^{1/2}$ . En este caso, se ha utilizado un tiempo insuficiente para que una cantidad significativa de  $R_1$  haya reaccionado para dar  $O_2$ , y el comportamiento de la dependencia corriente-tiempo se corresponde con una reducción simple de  $O_1$  en  $R_1$ .

Hemos representado gráficamente  $n_{ap}$  frente a  $\log(kt)$  para  $D=1$ ,  $\Delta x=1$ ,  $k=10^{-2}$  y  $N_d=100$ . El resultado (Figura 4.6) muestra que para tiempos pequeños  $n_{ap} \rightarrow 1$  y para grandes tiempos  $n_{ap} \rightarrow 2$ , resultados que coinciden con lo expuesto anteriormente [7].

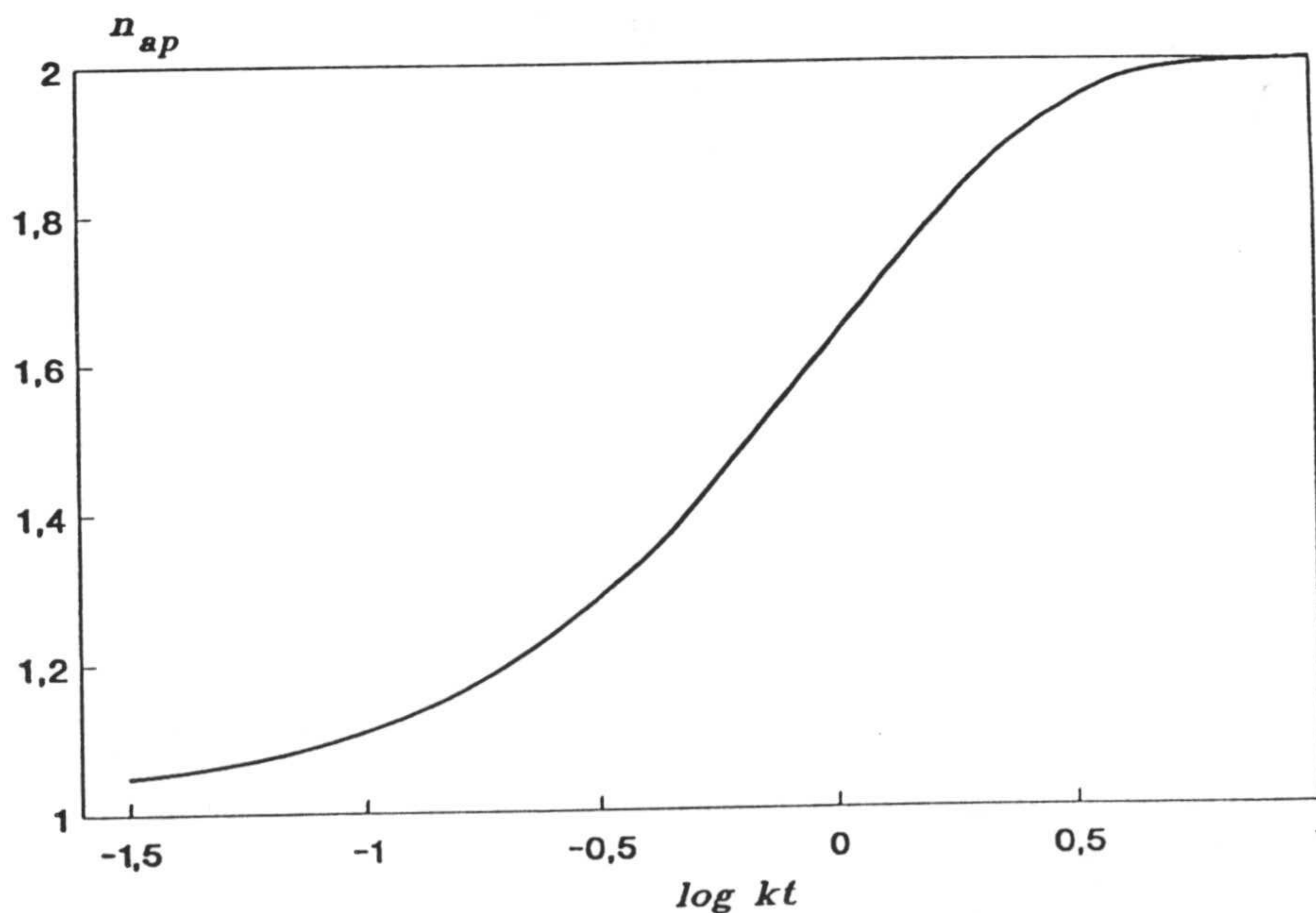


Figura 4.6



Hemos obtenido también el perfil de concentración de la especie  $R_1$ , en el instante  $kt=1$ , con  $D=1m^2s^{-1}$  y  $k$  tomando valores de 1,  $10^4$ ,  $10^8$  y  $10^{12} s^{-1}$ , y  $t_0$  iguales a  $6,5 \times 10^{-2}$ ,  $6,5 \times 10^{-6}$ ,  $6,5 \times 10^{-10}$  y  $6,5 \times 10^{-14}$  s, lo que significa que en todos los casos se cumple la condición para una reticulación difusiva, (con  $\eta=10$ ,  $\Delta x_d=\Delta x_r$ ) con  $\Delta x$  iguales a  $10^{-1}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-5}$  y  $10^{-7}$ , y  $N_d=100$ . Para estos valores de  $k$ ,  $\mu=1$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-6}$ , respectivamente, y el número de puntos cuya concentración evaluamos, dentro de la capa de reacción, es de 10, en todos los casos. También  $N$  es siempre igual a 100 y  $\Delta x$  es diferente para cada  $k$ , por lo que el espacio total ( $N\Delta x$ ) considerado es diferente en cada caso, pero siempre incluye la región de interés, digamos  $10\mu$ . Además, al ser  $N$  fijo, el tiempo CPU (77s) fué siempre el mismo para todo  $k$ . De este modo simulamos el perfil de concentración de la especie  $R$  (Figura 4.7), incluyendo la capa de reacción, sin que surgieran dificultades conectadas con reacciones rápidas.

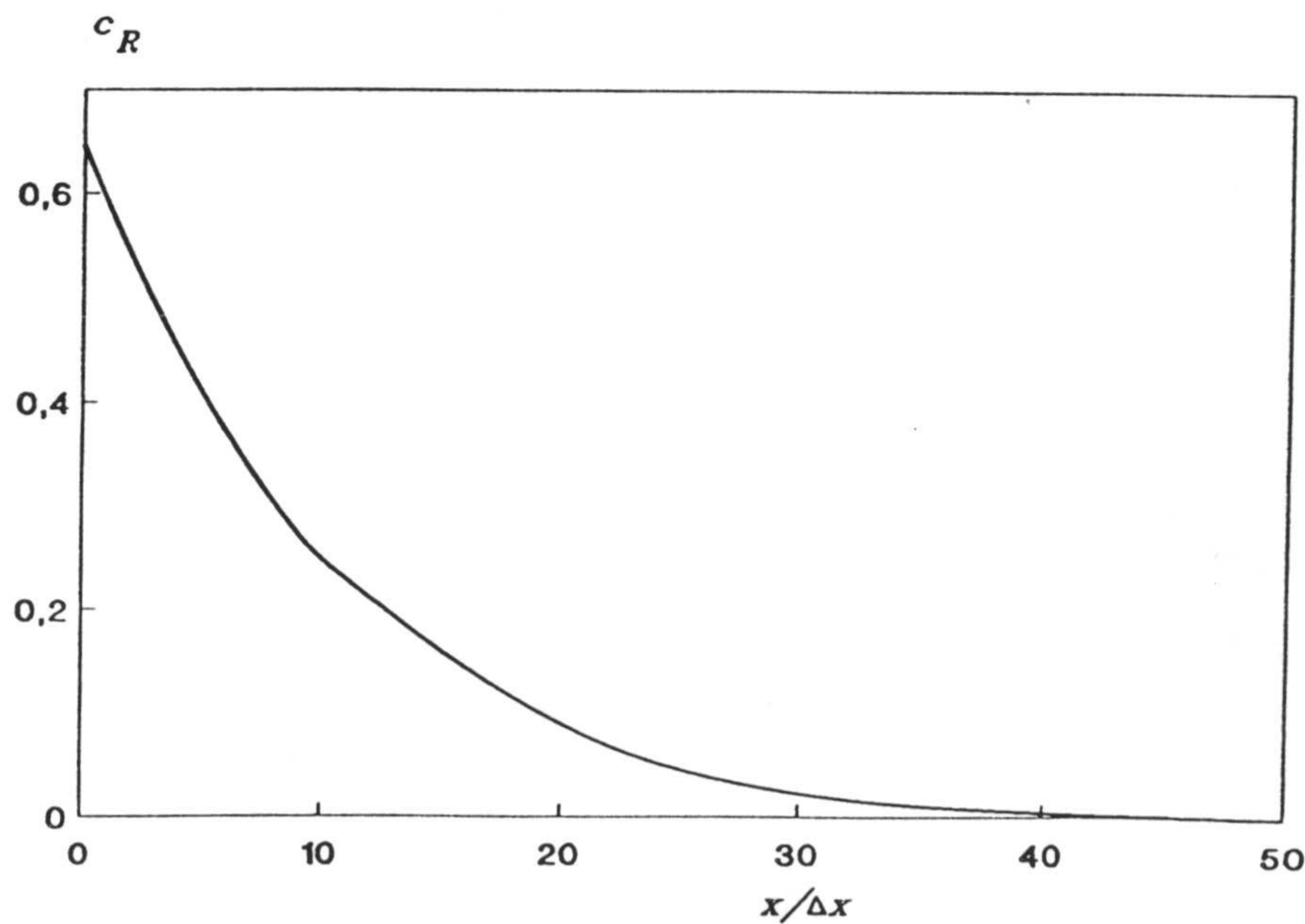


Figura 4.7

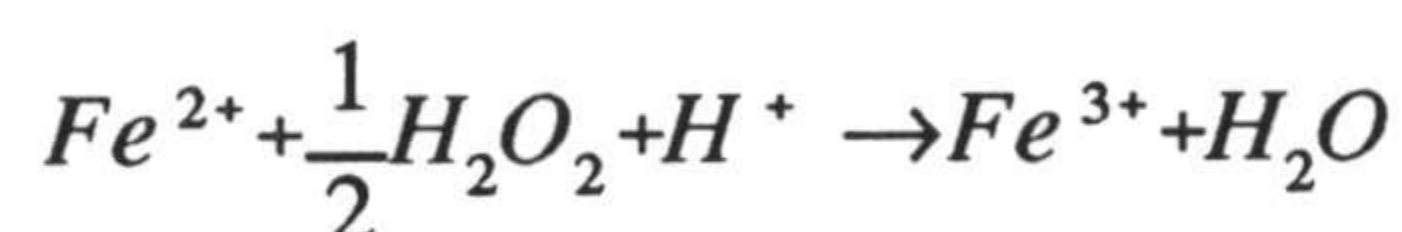
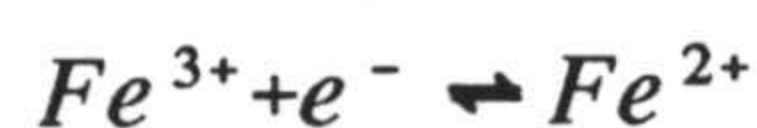


#### IV.4.- MECANISMO CATALÍTICO DE PRIMER ORDEN.

Cuando el producto de la reacción de transferencia electrónica  $R$  reacciona con otra especie que se encuentra en disolución,  $Z$ , para regenerar la especie electroactiva  $O$ , tenemos el llamado mecanismo catalítico



Si la reducción de  $Z$  por  $R$  es espontánea, entonces,  $Z$  es más fácilmente reducible que  $O$ . De hecho, el esquema cinético requiere que la reducción de  $Z$  en el electrodo sea mucho menor que la reacción redox homogénea de  $R$  en  $Z$ . Por ejemplo, la reducción electrolítica del peróxido de hidrógeno es lenta, pero la reacción homogénea de  $H_2O_2$  con  $Fe^{2+}$  es rápida. Así, el proceso de electrodo cuando se reduce el  $Fe^{2+}$  en presencia de  $H_2O_2$  es [1]



La reacción consecutiva a la transferencia electrónica hace que los perfiles de concentración de las especies  $O$  y  $R$  cerca del electrodo sean modificados por la pérdida de  $R$  y la generación de  $O$  via la reacción química. Cualitativamente, es de esperar que el flujo de  $O$  en la superficie del electrodo, y por tanto la corriente, sea mayor que en el caso de ausencia de la reacción química acoplada.



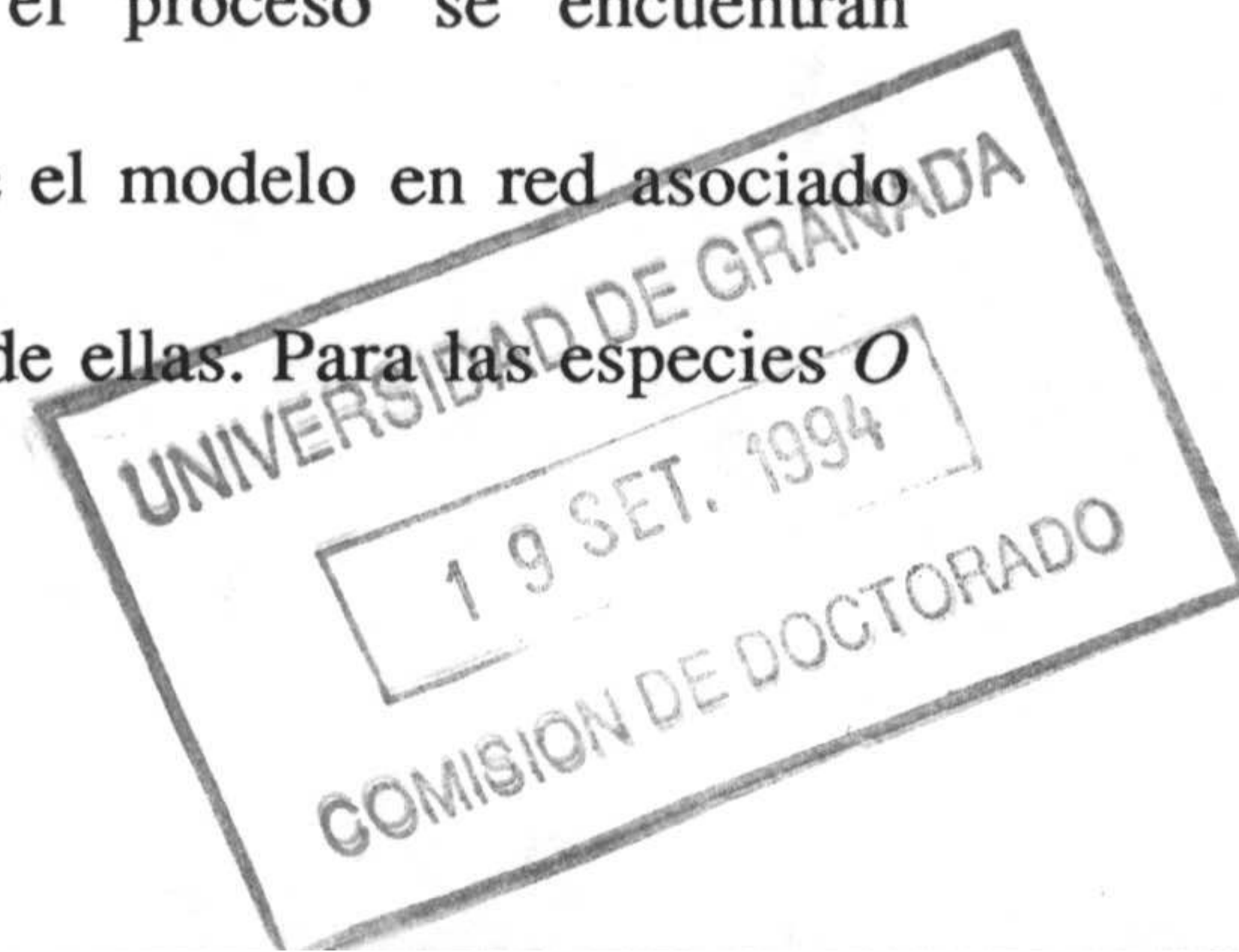
Mecanismo catalítico de primer orden		
Reacciones	$O + ne^- \rightleftharpoons R$	$R + Z \xrightarrow{k} O + X$
Ecuaciones diferenciales	$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} + kc_R$	$\frac{\partial c_Z}{\partial t} = D_Z \frac{\partial^2 c_Z}{\partial x^2}$
	$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} - kc_R$	$\frac{\partial c_X}{\partial t} = D_X \frac{\partial^2 c_X}{\partial x^2}$
Condiciones iniciales y límites	$t=0, x \geq 0$	$c_O = c_O^* ; c_R = 0$
	$t \geq 0, x \rightarrow \infty$	$c_O = c_O^* ; c_R \rightarrow 0$
	$t \geq 0, x=0$	$c_O = 0$ $D_O \left( \frac{\partial c_O}{\partial x} \right) + D_R \left( \frac{\partial c_R}{\partial x} \right) = 0$
Condiciones límites en cronoamperometría	$t \geq 0, x=0$	$i = nFAD_O (\partial c_O / \partial x)$

Tabla IV.6

## IV.4.1.- MODELOS MATEMÁTICO Y EN RED.

Las ecuaciones para el mecanismo catalítico aquí expuesto vienen dadas en la Tabla IV.6 [5].

En las ecuaciones matemáticas que describen el proceso se encuentran involucradas las cuatro especies,  $O$ ,  $R$ ,  $Z$  y  $X$ , por lo que el modelo en red asociado debe estar constituido por las ramas asociadas a cada una de ellas. Para las especies  $O$





---

y  $R$  el circuito elemental se corresponde con el de un proceso de difusión-reacción, como el descrito en el apartado III.3, de los que habrá que conectar  $N$  elementos (Figura 4.8.a)), y, a continuación, imponer las condiciones iniciales y límites. Las fuentes de corriente controlada por tensión asociadas a cada rama tienen de salida  $G = \Delta x k c_R$ .

La red es la representada en la Figura 4.8.b), donde se ha prescindido de las ramas asociadas a las sustancias  $Z$  y  $X$ , y sólo se han considerado aquellas que afectan a la corriente de electrodo, como, por otra parte, es habitual en este tipo de estudios.



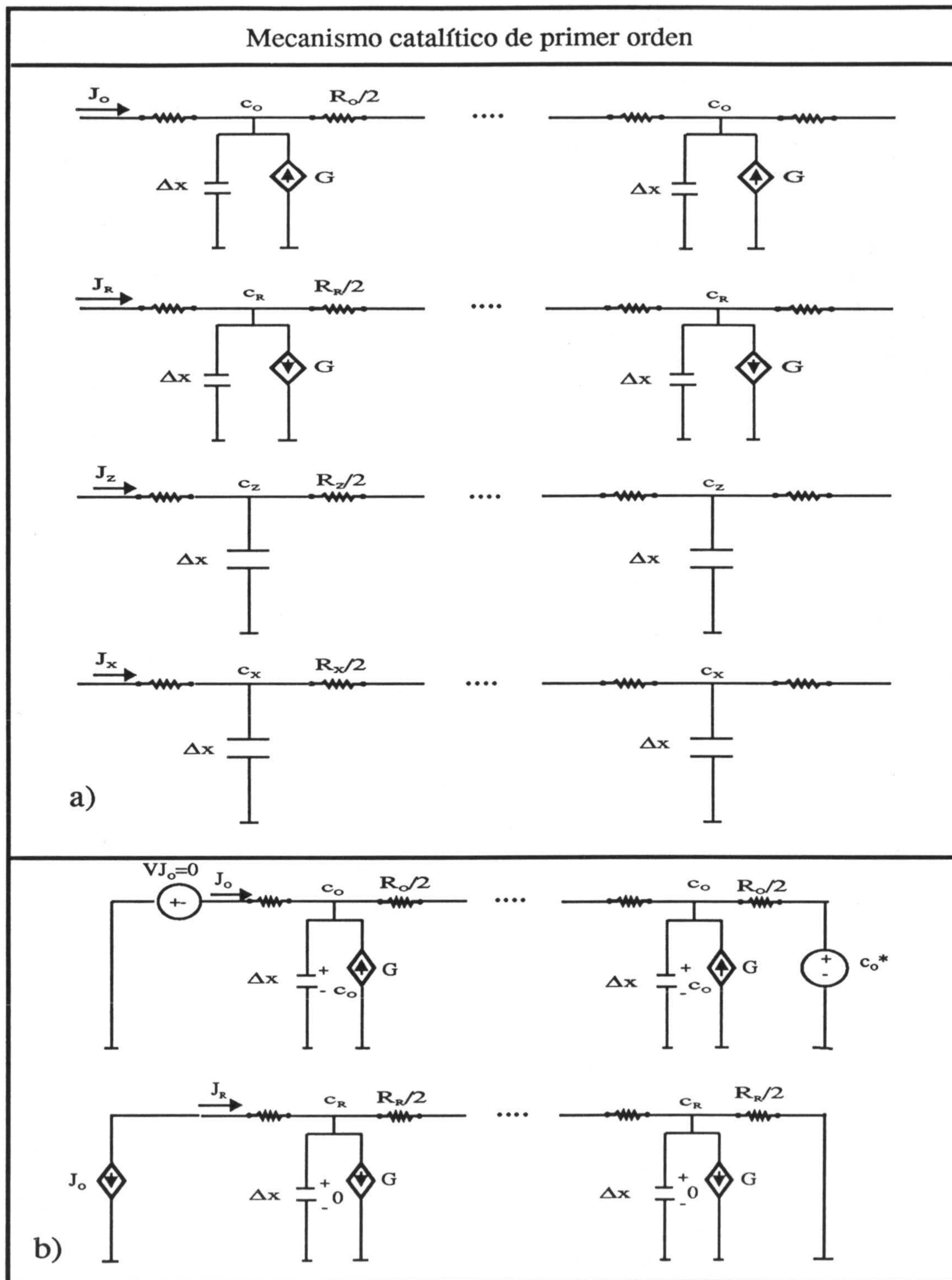


Figura 4.8



## IV.4.2.- SIMULACIÓN.

Las ecuaciones que describen el sistema pueden ser resueltas analíticamente para las condiciones de contorno establecidas, viniendo dada la corriente por la expresión [1]:

$$\frac{i}{FAD^{1/2}c_0^*} = \frac{[ne^{-kt} + n\pi^{1/2}(kt)^{1/2}\text{erf}(k^{1/2}t^{1/2})]}{(\pi t)^{1/2}} \quad (4.34)$$

que nos permite, de nuevo, comprobar la exactitud de nuestra simulación. Para realizar ésta, hemos utilizado los valores de los parámetros:  $c_0^* = 1M$ ,  $D_O = D_R = 1$ ,  $N_d = 100$  y  $k = 1, 10^6, 10^{12} s^{-1}$ . El intervalo de simulación elegido es

$$0,065 \leq kt \leq 6,25 \quad (4.35)$$

con lo que el espesor del elemento de volumen, para cada  $k$ , toma los valores:  $\Delta x = 0,1; 10^{-4}$  y  $10^{-7} m$ . Como  $kt_0 < \lambda_0/\eta^2$ , para  $\varepsilon = 1\%$  y  $\eta = 10$ , el elemento de volumen utilizado es de menor tamaño que el que podría definirse en la capa de reacción para dicho valor de  $\eta$ , por lo que no es necesario considerar explícitamente dicha zona.

En la tabla IV.7 se encuentran los valores simulados del flujo, así como el error asociado con respecto a la solución exacta. En ella se puede ver que, en todos los casos, el error es siempre menor del 1%, con independencia del valor de la constante de velocidad de reacción,  $k$ .



Mecanismo catalítico de primer orden						
kt	i/FA	$10^3 \epsilon$	(i/FA) $\times 10^{-3}$	$10^3 \epsilon$	(i/FA) $\times 10^{-6}$	$10^3 \epsilon$
0,065	2,372	5	2,372	5	2,372	5
0,090	2,057	5	2,058	5	2,059	5
0,160	1,633	2	1,634	2	1,632	2
0,250	1,400	<1	1,399	<1	1,400	<1
0,360	1,260	<1	1,259	<1	1,260	<1
0,490	1,171	<1	1,171	<1	1,171	<1
0,810	1,075	<1	1,075	<1	1,075	<1
1,000	1,049	<1	1,049	<1	1,049	<1
1,440	1,020	1	1,020	1	1,020	1
1,960	1,008	1	1,008	1	1,008	1
2,560	1,002	1	1,002	1	1,002	1
3,240	1,000	1	1,000	1	1,000	1
4,000	0,999	1	0,999	1	0,999	1
4,840	0,999	1	0,999	1	0,999	1
5,760	0,999	1	0,999	1	0,999	1
6,250	0,999	1	0,999	1	0,999	1
		k=1		k=10 <sup>6</sup>		k=10 <sup>12</sup>

Tabla IV.7

La variación que predice la ecuación (4.34) para la función de corriente  $i/nFAD^{1/2}c_0^*$  con la raíz cuadrada del tiempo se muestra en la Figura 4.9, obtenida con los valores simulados. Cuando  $t \rightarrow \infty$ , entonces  $erf(kt)^{1/2} \rightarrow 1$ ,  $exp(-kt) \rightarrow 0$ , y la función de



corriente se aproxima a una dependencia del tiempo de la forma  $k^{1/2}$ . En el otro límite, cuando  $kt \rightarrow 0$  (es decir,  $k \rightarrow 0$  ó  $t \rightarrow 0$ ), la curva se aproxima a la correspondiente a una transferencia de carga en ausencia de reacción. Para  $k \neq 0$  la función de corriente para el mecanismo catalítico será siempre mayor que la correspondiente a un proceso de transferencia de carga simple, como consecuencia del aumento de la concentración de  $O$  cerca de la superficie debido a la reacción.

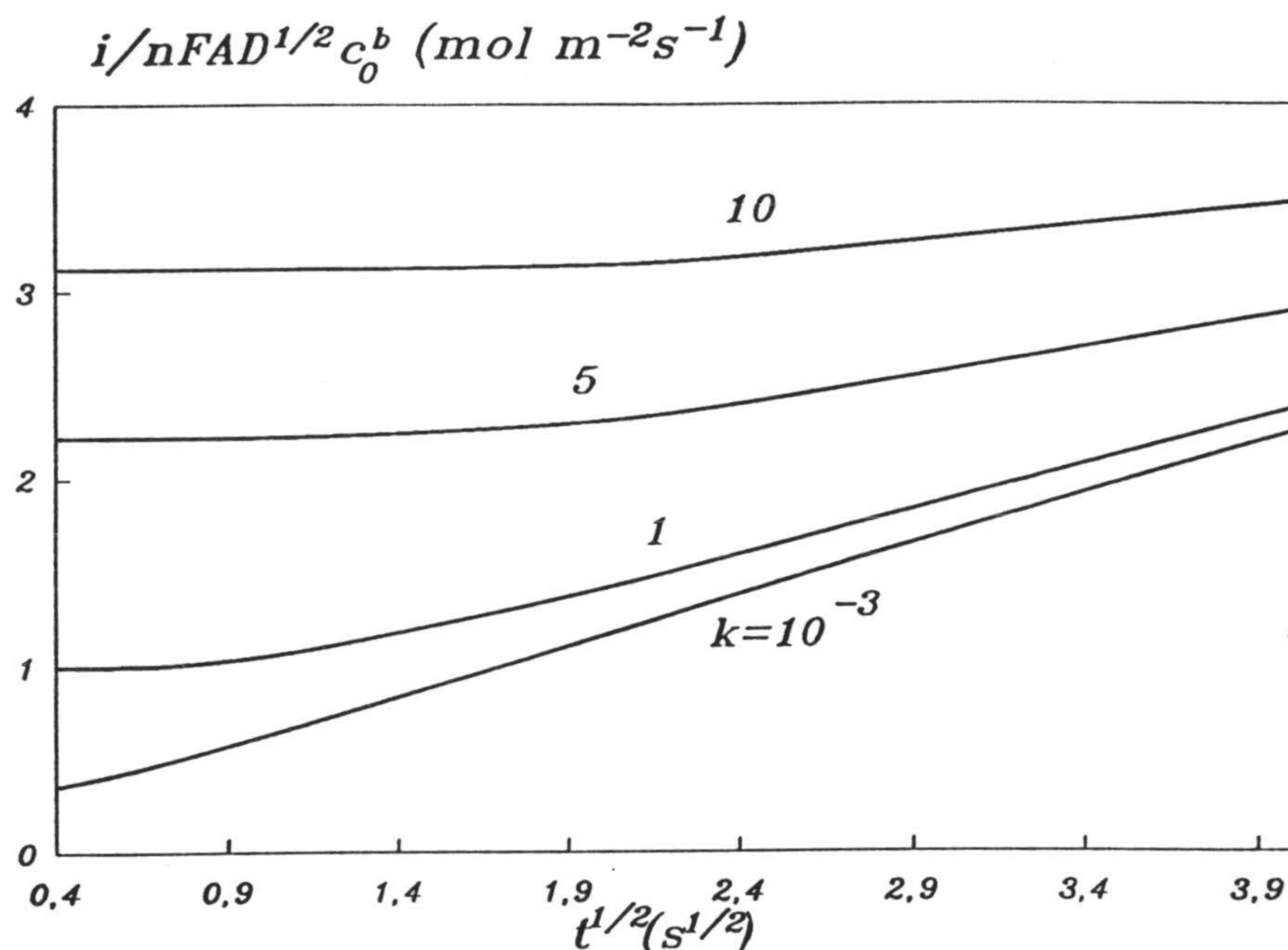


Figura 4.9

#### IV.5.- MECANISMO CATALÍTICO DE SEGUNDO ORDEN.

Se han realizado numerosos estudios sobre las reacciones de transferencia de carga con complicaciones cinéticas de segundo orden del tipo





Un ejemplo clásico de este tipo de reacción, que ha recibido una considerable atención, es el de la reacción monoelectrónica del Uranio (VI) a Uranio (V) y la subsecuente desprotonación del Uranio (V) a Uranio (VI) y (IV) [1].

#### IV.5.1.- MODELOS MATEMÁTICO Y EN RED.

Mecanismo catalítico de segundo orden		
Reacciones	$2O + ne^- \rightleftharpoons 2R$	$2R \xrightarrow{k} O + X$
Ecuaciones diferenciales	$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} + \frac{1}{2} k c_R^2$ $\frac{\partial c_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} - k c_R^2$	$\frac{\partial c_X}{\partial t} = D_X \frac{\partial^2 c_X}{\partial x^2} + \frac{1}{2} k c_R^2$
Condiciones iniciales y límites generales	$t=0, x \geq 0$	$c_O = c_O^* ; c_R = 0$
	$t > 0, x \rightarrow \infty$	$c_O = c_O^* ; c_R \rightarrow 0$
	$t > 0, x=0$	$c_O = 0$ $D_O \left( \frac{\partial c_O}{\partial x} \right) + D_R \left( \frac{\partial c_R}{\partial x} \right) = 0$
Condiciones límites en cronoamperometría	$t > 0, x=0$	$i = nFAD_O(\partial c_O / \partial x)$

Tabla IV.8



Las ecuaciones diferenciales de interés asociadas a este mecanismo, con condiciones iniciales y de contorno, vienen dadas en la Tabla IV.8.

La red que describe el proceso es completamente análoga al caso de un mecanismo catalítico de primer orden. La única variación con respecto a este proceso radica en los términos cinéticos de las ecuaciones que describen el proceso. Incluir esta variación en el modelo en red de la Figura 4.10 sólo precisa de una ligera modificación en las fuentes controladas que representan los términos cinéticos: habrá de cambiarse la fuente lineal por una fuente de tipo polinómico para poder incluir los términos de segundo orden. Por tanto, y teniendo en cuenta esta modificación, el modelo global será el de la Figura 4.10, con  $G = \Delta x k c_R^2$ .

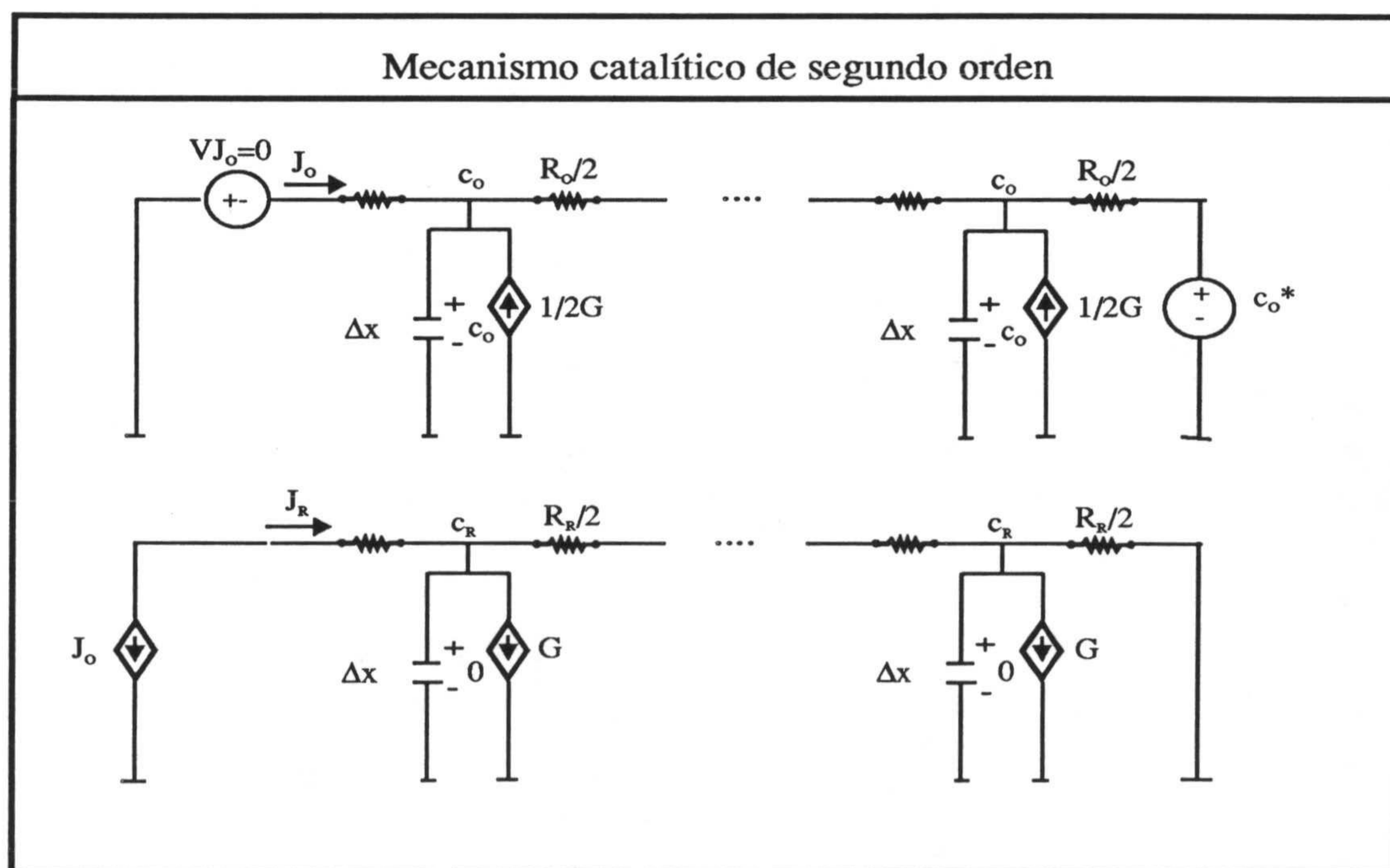


Figura 4.10



#### IV.5.2.- SIMULACIÓN.

El mecanismo de transferencia de carga seguido de una reacción catalítica no ha podido ser resuelto completamente de forma analítica. Este es el motivo por el que han sido muchos los investigadores que han trabajado con distintos métodos numéricos para obtener datos teóricos de este proceso, de entre los que cabe destacar a Feldberg y Auerbach [8] quienes aproximan la solución mediante el método de diferencias finitas; al igual que Booman y Pence [9] si bien utilizando la modificación de Crank-Nicolson; McIntyre [10], que hace un estudio de los comportamientos límites del proceso, para hacer extensivos los resultados al resto de las situaciones; Joslyn y Pletcher [11] que trabajan con una subdivisión desigual del espacio de simulación; y Whiting y Carr [12] quienes utilizan la técnica de colocación ortogonal para resolver las ecuaciones en derivadas parciales de este proceso.

Los parámetros que utilizaremos para la simulación del modelo en red serán:  $D_O=D_R=D=1\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ,  $\Delta x=0,05$ ,  $c_O^*=1M$ ,  $K=1\text{s}^{-1}$  y  $N=190$  adecuados al intervalo de simulación  $0,05 \leq c_O^*kt \leq 17$ , que nos permiten trabajar con un límite de error del 1%. Para este límite de error, como  $\xi_{t_0}=0,05 < \lambda_0/\eta^2$  para  $\eta=10$  ( $\xi=c_O^*k$ ), el espaciado de la reticulación lo hemos estimado mediante la ecuación (3.53), según la Tabla IV.4. La simulación proporciona los valores para la corriente normalizada  $i/i_d$  ( $i_d=I/\sqrt{\pi t}$ , es la corriente que se produciría si el proceso fuese de difusión pura,) para diversos valores del parámetro cinético  $c_O^*kt$ , siendo los resultados concordantes con los obtenidos por Booman y Pence [9], y Whiting y



Carr [12], como se recoge en la Tabla IV.9. Se ha obtenido también la variación de la concentración de la especie  $R$  en función de la distancia para tres valores del parámetro  $kt$ : 0,5; 1 y 5 (Figura 4.11).

Mecanismo catalítico de segundo orden			
$c_o*kt$	$i/i_d$		
	Booman & Pence (1965)	Whiting & Carr (1977)	Método de redes
0,0530	1,027	1,026	1,028
0,0667	1,032	—	1,031
0,0840	1,037	—	1,036
0,1330	1,053	1,057	1,050
0,1675	1,064	—	1,059
0,2654	1,093	—	1,088
0,3340	1,112	—	1,110
0,4207	1,135	—	1,131
0,5297	1,162	1,157	1,160
0,8394	1,227	—	1,224
1,0570	1,266	—	1,263
1,3304	1,309	—	1,306
1,6750	1,354	1,353	1,353
2,6544	1,448	—	1,447
3,3417	1,495	—	1,495
4,2070	1,540	—	1,541
5,2960	1,583	1,584	1,583
8,3940	1,659	—	1,659
10,5674	1,692	—	1,692
13,3036	1,721	—	1,721
16,7480	1,748	1,747	1,747

Tabla IV.9



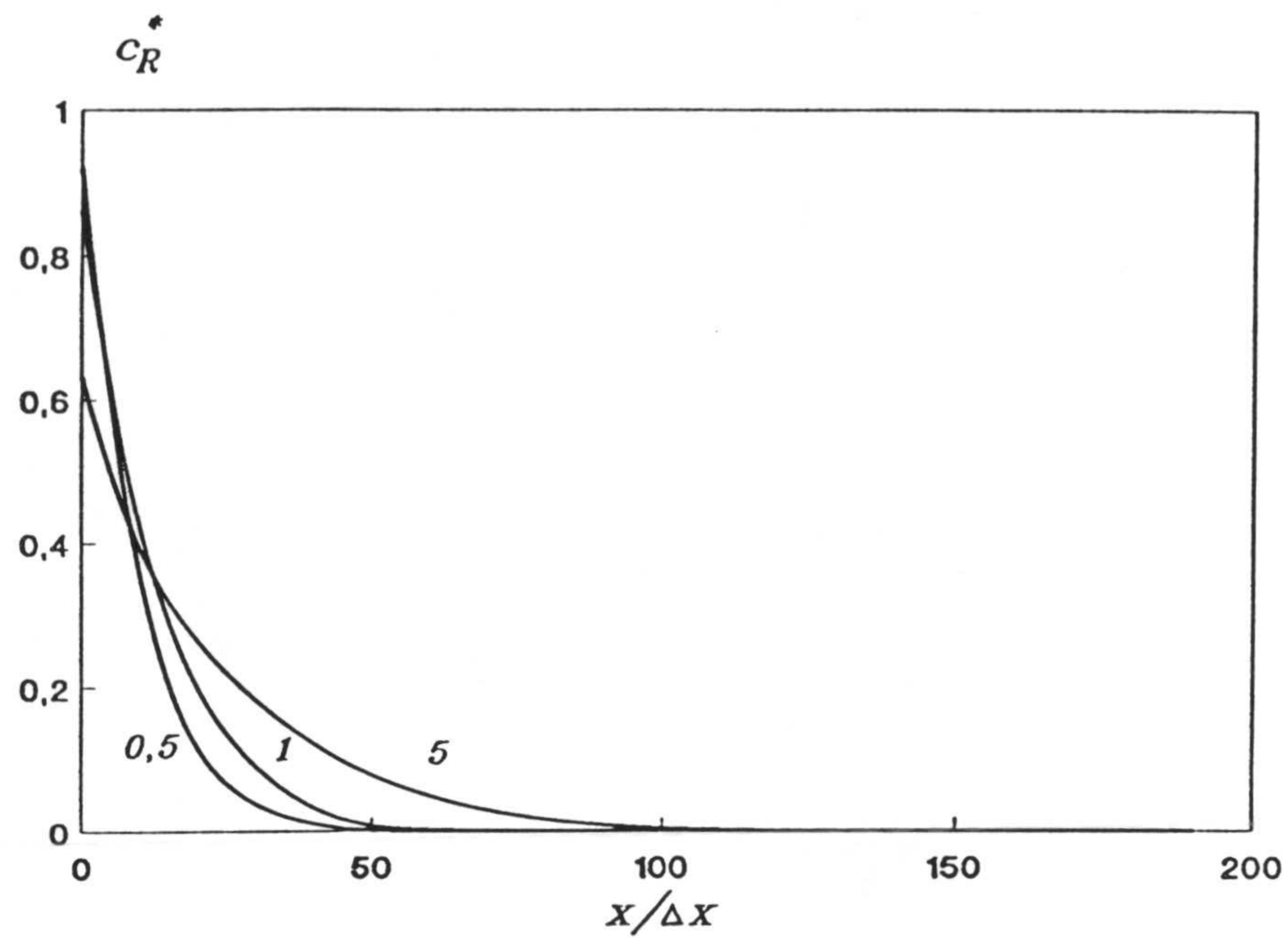


Figura 4.11



---

**IV.6.- REFERENCIAS.**

- [1] A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochimie. Principes, methodes et applications." Masson, Paris, 1983.
- [2] D. MacDonald, "Transient techniques in Electrochemistry.", Plenum Press, New York, 1977.
- [3] W. H. Reinmuth, Anal. Chem., 34 (1962) 1446.
- [4] M. Abramowitz, I. A. Stegun, "Handbook of Mathematical Functions.", Dover, New York, 1977.
- [5] C. Amatore, J. M. Saveant, J. Electroanal. Chem., 102 (1979) 21.
- [6] J. Horno, M. T. García Hernández, C. F. González Fernández, J. Electroanal. Chem., 352 (1993) 83.
- [7] M. D. Hawley, S. W. Feldberg, J. Phys. Chem., 70 (1966) 3459.
- [8] S. W. Feldberg, C. Auerbach, Anal. Chem., 36 (1964) 505.
- [9] G. L. Booman, R. T. Pence, Anal. Chem., 37 (1965) 1366.
- [10] J. D. E. McIntyre, J. Phys. Chem., 71 (1967) 1196.
- [11] T. Joslin, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., 49 (1974) 171.
- [12] L. F. Whiting, P. W. Carr, J. Electroanal. Chem., 81 (1977) 1.



**V.- ESQUEMAS ELECTROQUÍMICOS CE Y EC. VOLTAMETRÍA  
CÍCLICA.**

**V.1.- INTRODUCCIÓN.**

**V.2.- ESQUEMA E.**

**V.2.1.- Red equivalente.**

**V.2.2.- Fuentes de tensión.**

**V.2.3.- Voltamogramas teóricos.**

**V.3.- ESQUEMA CE.**

**V.3.1.- Red equivalente.**

**V.3.2.- Voltamogramas teóricos.**

**V.3.3.- Coeficientes de difusión.**

**V.4.- ESQUEMA EC.**

**V.4.1.- Red equivalente.**

**V.4.2.- Voltamogramas teóricos.**

**V.5.- GENERALIZACIÓN DEL MODELO.**

**V.6.- REFERENCIAS.**

## V.1.- INTRODUCCIÓN.

A finales de la década de los cincuenta quedó clara la potencia de las técnicas voltamétricas, con variación lineal y cíclica del potencial, en el análisis de mecanismos de electrolisis, dado que cuando se estudian los procesos de electrodo, el uso de electrodos estacionarios con un barrido de potencial cíclico posibilita la investigación de los productos de la reacción de electrodo, así como detectar productos intermedios electroactivos [1-8]. Además, la escala de tiempo para éste método puede variar sobre un amplio rango de valores, por lo que con una técnica simple se pueden estudiar tanto reacciones lentas como muy rápidas. Se han utilizado diversos tipos de electrodos con diferentes geometrías en el estudio de los sistemas electroquímicos [1-3, 7-21]; aquí restringiremos el estudio al caso de electrodos planos.

La interpretación de los voltamogramas se facilita si se comparan las curvas teóricas y experimentales. Pero las curvas teóricas no pueden ser obtenidas de una solución analítica exacta, por lo que el problema se debe resolver de forma numérica. Numerosos investigadores han trabajado en este tema con diferentes métodos numéricos, cada vez más eficientes, para obtener soluciones aproximadas a las ecuaciones que describen los procesos en condiciones voltamétricas. Las técnicas de resolución van desde los métodos de diferencias finitas implícitas [22-25] y explícitas [26-28], pasando por el uso de técnicas de colocación ortogonal [21, 29-34] o spline [35], hasta el uso de retículos espaciales y temporales extendidos [36].

En este capítulo utilizamos el método de redes, como procedimiento alternativo en la obtención de los voltamogramas teóricos de mecanismos en los que intervienen



procesos de transferencia de carga, con o sin acoplamiento con reacciones químicas de primer y segundo orden, reversibles e irreversibles. Además del estudio de una serie de mecanismos concretos, se elabora un circuito general que comprende, entre otros, todos los procesos anteriores, circuito que puede hacerse tanto más complejo en su conjunto, cuanto mayor sea el número de procesos electroquímicos acoplados que quieran considerarse, pero sin que implique un tratamiento distinto al aquí considerado.

## V.2.- ESQUEMA E.

### V.2.1.- RED EQUIVALENTE.

Comenzaremos con el mecanismo más simple, que es el de una **transferencia de carga reversible**



cuyo modelo matemático se recoge en la Tabla V.1, ya visto en el capítulo anterior, si bien ahora es modificado al tener en cuenta las condiciones asociadas al proceso de voltametría que se simula. Así, hay que considerar la ecuación

$$\frac{c_O(0,t)}{c_R(0,t)} = \theta S_\lambda(t) \quad (5.2)$$

donde  $c_j$  ( $j=O, R$ ) son las concentraciones de las especies,  $c_j^*$  en disolución,  $\theta$  está definido por

Esquema E		
Reacciones	$O + ne^- \rightleftharpoons R$	
Ecuaciones diferenciales	$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2}$	$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2}$
Condiciones iniciales y límites generales	$t=0, x>0$	$c_O = c_O^* ; c_R = c_R^*$
	$t>0, x \rightarrow \infty$	$c_O \rightarrow c_O^* ; c_R \rightarrow 0$
	$t \geq 0, x=0$	$D_O \left( \frac{\partial c_O}{\partial x} \right) = -D_R \left( \frac{\partial c_R}{\partial x} \right)$
Condiciones límites en voltametría	$t \geq 0, x=0$	$i = nFAD_O(\partial c_O/\partial x)$
		$\frac{c_O(0,t)}{c_R(0,t)} = \theta S_\lambda(t)$

Tabla V.1

$$\theta = \exp \left[ \frac{nF}{RT} (E_i - E^0) \right]$$

con  $E_i$  el potencial inicial y  $E^0$  el potencial normal. Y

$$S_\lambda(t) = \begin{cases} \exp(-at) & t \leq t_\lambda \\ \exp(at - 2at_\lambda) & t_\lambda \leq t \leq 2t_\lambda \end{cases} \tag{5.4}$$

siendo  $a$  una constante definida como



$$a = \frac{nF}{RT}v \quad (5.5)$$

donde  $v$  es la velocidad de barrido de potencial, y  $F$ ,  $R$  y  $T$  tienen su significado usual.

La condición (5.2) puede ser implementada mediante una fuente de voltaje controlada por voltaje, de salida  $\theta S_\lambda c_R(0,t)$ , y situada en la rama  $O$  en  $x=0$ , para lo que se considera a  $\theta S_\lambda$  variable de tipo voltaje (Figura 5.1).

El problema queda reducido al de una difusión semiinfinita, con lo que el circuito global del proceso es el representado en la Figura 5.1.

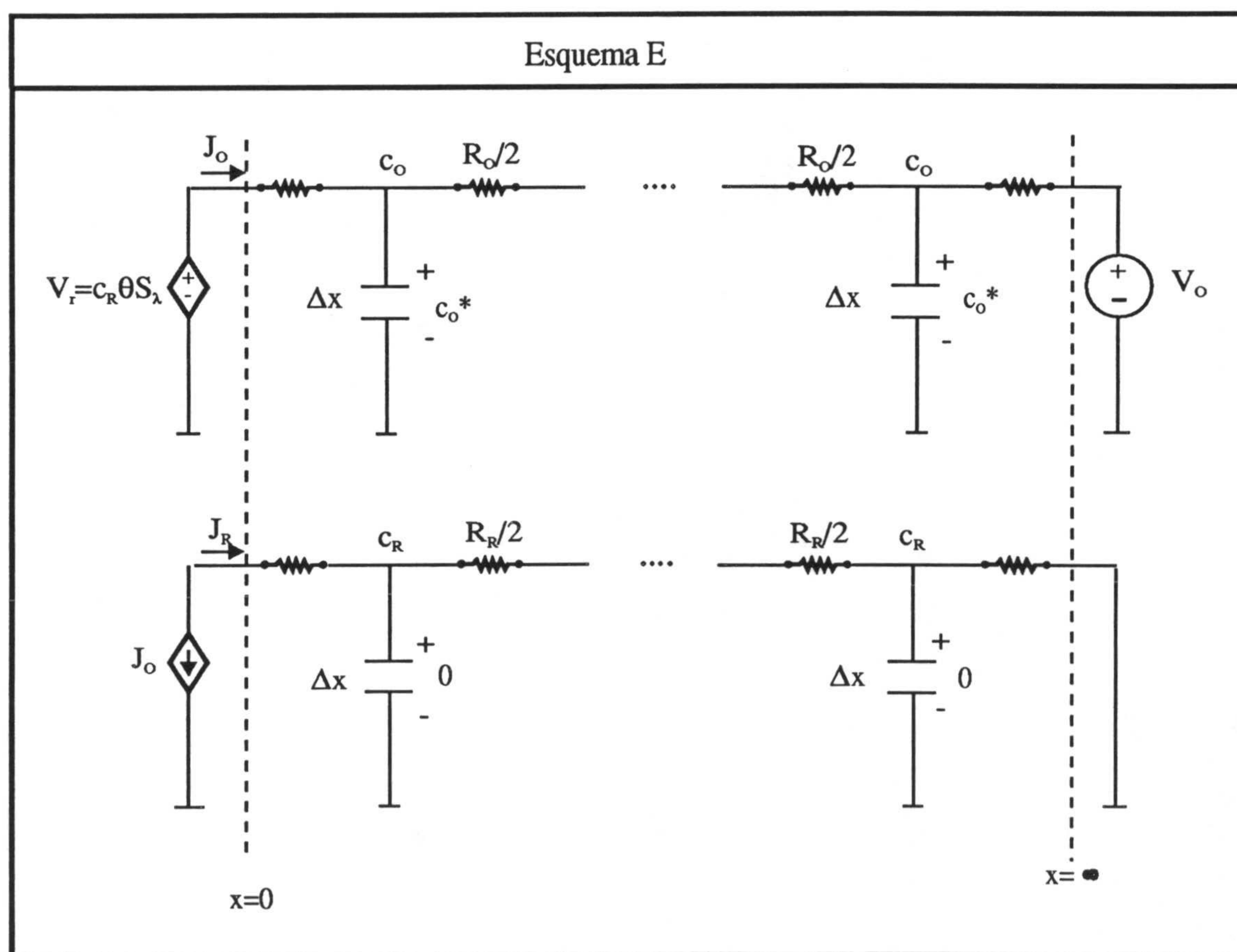


Figura 5.1

Cuando la transferencia de carga es irreversible



el modelo matemático se puede simplificar respecto al caso reversible, pues para la obtención de la corriente, basta con considerar la especie  $O$  y, por tanto, la red tendrá una única rama. En este caso, la condición (5.2) no es aplicable, y debe ser sustituida por

$$t \geq 0, x=0:$$

$$D_o \left( \frac{\partial c_o}{\partial x} \right)_{x=0} = k_i c_o \exp(bt) \quad (5.7)$$

donde

$$k_i = k_s \exp \left[ \frac{-\alpha n F}{RT} (E_i - E^0) \right] \quad (5.8)$$

y

$$b = \frac{\alpha n F v}{RT} \quad (5.9)$$

$k_s$  y  $\alpha$  son la constante de velocidad de la reacción y el coeficiente de simetría, respectivamente [37]. La condición puede ser implementada en la red, en  $x=0$ , mediante una fuente de corriente controlada por voltaje ( $c_o$ ), de salida  $V_i = k_i c_o \exp(bt)$ . La función  $k_i \exp(bt)$  será considerada como una variable de tipo voltaje, que se modela por una fuente temporal exponencial con esta salida. El circuito correspondiente se incluye en la Figura 5.2.



Esquema E <sub>i</sub>	
Reacciones	$O + ne \rightarrow R$
Ecuaciones diferenciales	$\frac{\partial c_o}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 c_o}{\partial x^2}$
Condiciones iniciales y límites generales	$t=0, x \geq 0$ <span style="float: right;"><math>c_o = c_o^*</math></span>
	$t \geq 0, x \rightarrow \infty$ <span style="float: right;"><math>c_R = c_R^* = 0</math></span>
	$t \geq 0, x=0$ <span style="float: right;"><math>D_o \left( \frac{\partial c_o}{\partial x} \right) = -D_R \left( \frac{\partial c_R}{\partial x} \right)</math></span>
Condiciones límites en voltametría	$i \geq 0, x=0$ <span style="float: right;"><math>i = nFAD_o(\partial c_o/\partial x)</math></span> <span style="float: right;"><math>D_o \left( \frac{\partial c_o}{\partial x} \right)_{x=0} = k_i c_o \exp(bt)</math></span>

Tabla V.2

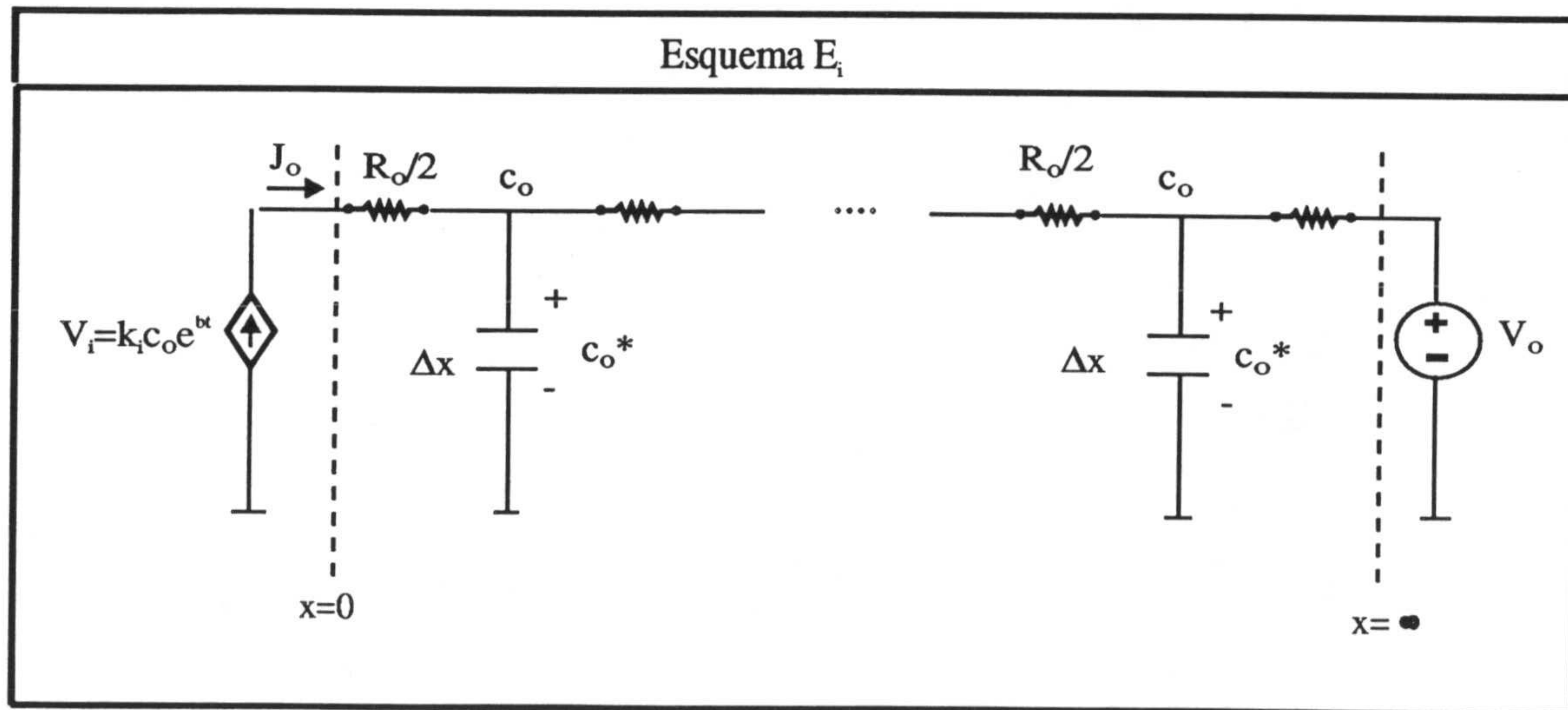


Figura 5.2

### V.2.2.- FUENTES DE TENSION.

Como ya se comentó en el anterior capítulo, la simulación de un circuito mediante el programa PSPICE requiere de ciertos elementos y circuitos adicionales, sobre los que no insistiremos. Sí comentaremos aquí, sin embargo, cómo se ha llevado a cabo la implementación de las fuentes de tensión con salidas  $V_r$  o  $V_i$ , según las reacciones de transferencia de carga sean reversibles o irreversibles, de valores

$$V_r = \theta S_\lambda c_j(0,t) \quad (5.10)$$

$$V_i = k_i c_j(0,t) \exp(bt) \quad (5.11)$$

Dichas fuentes se han implementado mediante una fuente de voltaje controlada por voltaje para  $V_r$ , y por una fuente de corriente controlada por voltaje para  $V_i$ . Como en las condiciones de trabajo establecidas  $\theta$  y  $k_i$  son constantes, ambas fuentes pueden ser consideradas como dependientes de dos variables de tipo voltaje. PSPICE tiene la posibilidad de utilizar fuentes de tensión o corriente dependientes de tensión

$$V = f(V) \quad \text{o} \quad I = f(V)$$

donde la función es polinómica y el argumento mono o multidimensional. Así, la fuente  $V_r$  vendrá especificada por

$$V_r = p_0 + p_1 S_\lambda + p_2 c_j + p_3 S_\lambda^2 + p_4 c_j S_\lambda \quad (5.12)$$

con  $p_0 = p_1 = p_2 = p_3 = 0$  y  $p_4 = \theta$ ; y la fuente  $V_i$



$$V_i = p_0 + p_1 \exp(bt) + p_2 c_j + p_3 \exp(2bt) + p_4 c_j \exp(bt) \quad (5.13)$$

con  $p_0 = p_1 = p_2 = p_3 = 0$  y  $p_4 = k_i$ .

Para trabajar con la función  $S_\lambda$  definida en la ecuación (5.4), y que aparece en  $V_r$ , se ha procedido del siguiente modo. Designando por  $S_1$  y  $S_2$  ambas exponenciales

$$S_1 = \exp(-at) \quad S_2 = \exp(at - 2at_\lambda) \quad (5.14)$$

para poder escribir  $S_\lambda$  como suma de  $S_1$  y  $S_2$ , dado el intervalo temporal definido en (5.4), es necesario introducir dos funciones pulso,  $q_1$  y  $q_2$ , de la forma indicada en la Figura 5.3.a), con lo que

$$S_\lambda = q_1 S_1 + q_2 S_2 \quad \forall t \quad (5.15)$$

funciones pulso que se introducen mediante los circuitos de la Figura 5.3.b).

Consideremos ahora  $S_1$  como una fuente independiente de tensión de forma exponencial, descrita en el programa PSPICE [38] en la forma:

$$0 < t < TD1 \quad V1 \quad (5.16)$$

$$TD1 < t < TD2 \quad V1 + (V2 - V1)(1 - e^{-(t-TD1)/\tau_1}) \quad (5.17)$$

$$TD2 < t < TSTOP \quad V1 + (V2 - V1)(1 - e^{-(t-TD1)/\tau_1}) + (V1 - V2)(1 - e^{-(t-TD2)/\tau_2}) \quad (5.18)$$

Así, para  $S_1$  tendremos  $V1=1$ ;  $V2=0$ ;  $TD1=0$ ;  $TD2=t_\lambda$ ;  $\tau_1=\tau_2=1/a$ , ya que al sustituir en (5.17), resulta

$$1 - (1 - e^{-at}) = S_1 \quad \text{para } 0 \leq t \leq t_\lambda \quad (5.19)$$

Función,  $S_1$ , que se introduce en la red mediante el circuito indicado en la Figura 5.3.c).



Ciertamente, según (5.18),  $S_1 \neq 0$  para  $t > t_\lambda$ . Pero teniendo en cuenta (5.15), el producto

$$q_1 S_1 = \begin{cases} \exp(-at) & t \leq t_\lambda \\ 0 & t > t_\lambda \end{cases}$$

proporciona el primer término de  $S_\lambda$ , producto que se implementa como una fuente polinómica, de tensión controlada por tensión,  $EVI$ , tal que

$$EVI(q_1 S_1) = p_4 q_1 S_1 \quad (5.20)$$

con  $p_4 = 1$  y el resto de los coeficientes nulos, siendo el circuito el mostrado en la Figura 5.3.d).

La segunda función exponencial,  $S_2$ , se podría construir también mediante este método, dando los valores apropiados para la función exponencial. Pero en este caso, lo que logramos es, de nuevo, una función exponencial decreciente, por lo que para llegar a la función  $S_2$  necesitamos de otra serie de circuitos adicionales para convertirla en creciente. Es por este motivo, que para la construcción de  $S_2$  utilizaremos otro procedimiento alternativo más simple, tanto para su diseño como para su comprensión.

Recordemos que la teoría de circuitos elemental establece que para un circuito RC como el de la Figura 5.3.e), la tensión en el nudo  $N'$  es

$$V(N') = v_i \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \quad (5.21)$$

Debido a que PSPICE nos permite utilizar valores negativos para determinados elementos en los circuitos [38], en particular para las resistencias, tomaremos  $v_i = \exp(-$



$2at_\lambda$ ),  $C=1$  y  $R=-1/a$ , lo que significa que

$$V(N') = \exp(-2at_\lambda) \exp(at) = \exp(at-2at_\lambda) = S_2 \quad (5.22)$$

Evidentemente  $S_2 \neq 0$  para  $t \leq t_\lambda$ , lo que hace necesario utilizar el producto  $q_2 S_2$ , para asegurar el comportamiento deseado para la segunda parte de la exponencial, lo que se implementa mediante una fuente polinómica de tensión controlada por tensión,  $EV2$ , tal que

$$EV2(q_2, V(N)) = q_2 \cdot V(N) \quad (5.23)$$

que se incluye en el circuito de la Figura 5.3.f).

Finalmente, para obtener el valor de  $S_\lambda$  en cualquier instante, de la ecuación (5.15) se deduce que será la suma de  $EV1$  y  $EV2$ , por lo que se puede trabajar con una fuente del tipo de las anteriores,  $S_\lambda$ , tal que

$$S_\lambda(EV1, EV2) = p_0 + p_1 EV1 + p_2 EV2 \quad (5.24)$$

con  $p_0=0$ ,  $p_1=p_2=1$ , que corresponde al circuito de la Figura 5.3.g).

La construcción de  $V_i$  se realiza de modo similar.

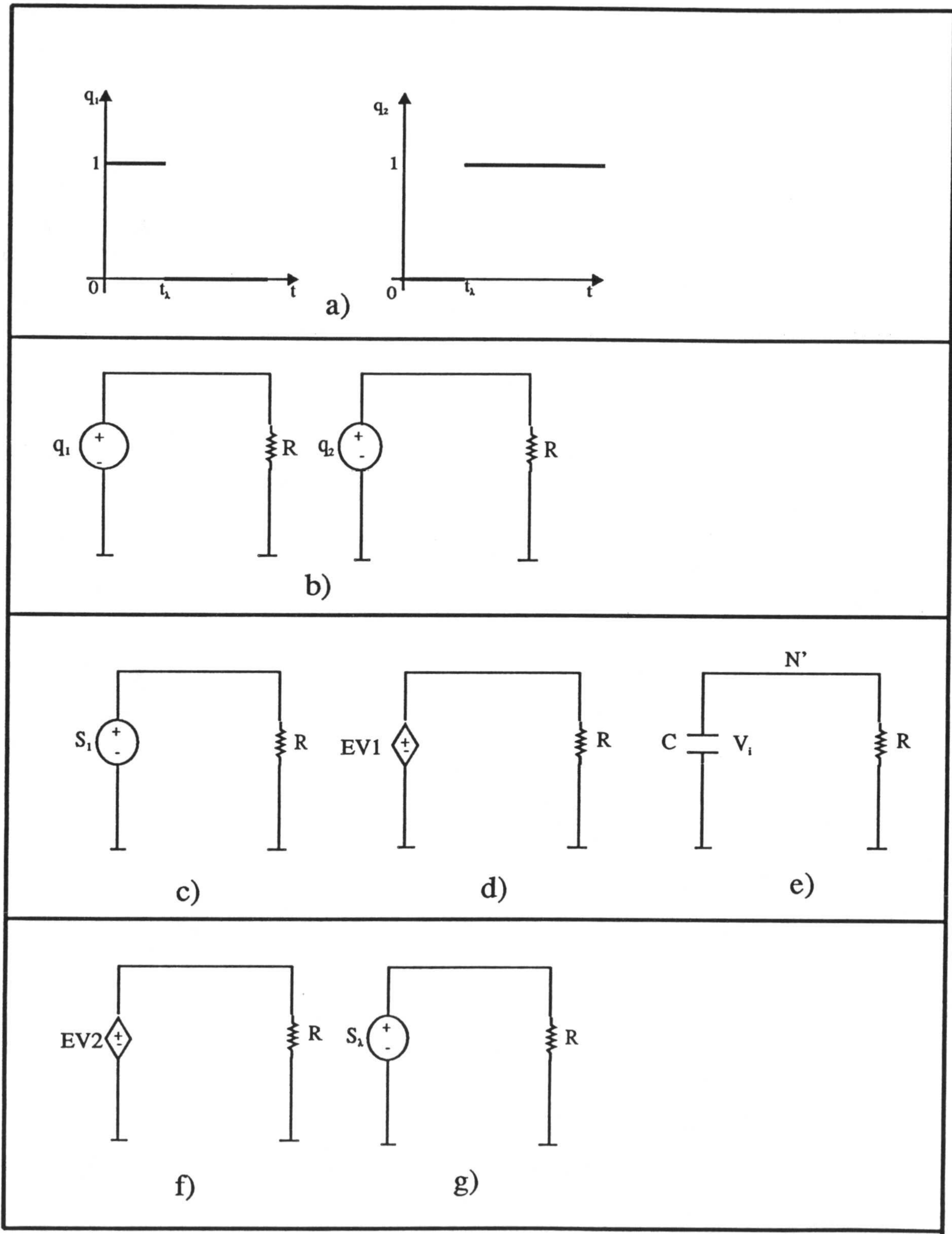


Figura 5.3



### V.2.3.- VOLTAMOGRAMAS TEÓRICOS.

La respuesta de una reacción de transferencia de carga simple



a una variación lineal del potencial fué examinada por primera vez en 1948 por Randles [39] usando técnicas de análisis numérico, y por Sevcik [36] que resolvió las ecuaciones mediante su transformación a integrales resueltas de forma numérica, y posteriormente, por Delahay [40] y Nicholson y Shain [41]. Más adelante, con el creciente desarrollo de las técnicas voltamétricas para el análisis de sistemas, también se han desarrollado numerosas técnicas para la obtención de los voltamogramas teóricos [1, 3, 27, 34, 42-49].

El circuito de la Figura 5.1 nos va a permitir simular los voltamogramas correspondientes al proceso de transferencia de carga en condiciones voltamétricas de barrido lineal y cíclico. Para ello es necesario fijar los parámetros de la simulación, comenzando por el intervalo temporal de simulación, y determinando el tamaño y extensión de la reticulación para un límite de error prefijado. Simular condiciones voltamétricas implica utilizar, para el estudio de los sistemas electroquímicos, variaciones de potencial en el electrodo, que son funciones predeterminadas del tiempo. Por ello es más cómodo transformar las ventanas temporales de simulación en ventanas de potencial  $\Delta E_0 \leq \Delta E \leq \Delta E_p$ , sin más que tener en cuenta la relación que los une:  $\Delta E = vt = E_i - E$ . Y también referir las expresiones de  $N$  y  $\Delta x$  a la variación de potencial [50]



$$N_d = N_0 \sqrt{\frac{t_f}{t_0}} = N_0 \sqrt{\frac{\Delta E_f}{\Delta E_0}} \quad (5.26)$$

y

$$\Delta x_d = \frac{1}{\sqrt{\lambda_0}} \sqrt{Dt_0} = \left( \frac{m}{N_0} \right) \sqrt{\frac{D\Delta E_0}{v}} \quad (5.27)$$

Para un límite de error del 1%,  $\lambda_0=6,5$ ;  $N_0=10$  y  $m=4$ . Además, es necesario establecer los valores de otros parámetros. Tomaremos  $n=1$ , y supondremos que los coeficientes de difusión de las especies O y R son iguales y de valor  $D=10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , lo que significará que en ambas ramas de la red, los espesores de los elementos de volumen serán iguales, así como los valores de las resistencias:  $\Delta x_d=4 \times 10^{-6} \text{ m}$ . Junto a ellos, en la Tabla V.3 se encuentran reflejados los valores para el resto de los parámetros utilizados en la simulación.

Parámetro	Valor
n	1
D	$10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
$c_0^*$	1M
a	$3,892 \text{ s}^{-1}$
$\theta$	5768946,3
$\Delta x_d$	$4 \times 10^{-6} \text{ m}$
$N_d$	100
$\Delta E_0$	0,01V
$\Delta E_f$	1V

Tabla V.3



Con dichos valores obtenemos los voltamogramas correspondientes a este mecanismo, es decir, la variación de la intensidad de corriente en función del potencial en el electrodo. Al igual que Nicholson y Shain [41], y para su comparación, utilizamos como salida la llamada función de corriente,  $\chi(at)$ , en lugar de la intensidad de corriente, relacionadas ambas mediante la siguiente expresión:

$$i = nFAc_o^*\sqrt{\pi Da}\chi(at) \quad (5.28)$$

Por otra parte, los valores para  $at$  pueden ser convertidos en potenciales si tenemos en cuenta la relación

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF}(\ln\gamma - \ln\gamma\theta - \ln S_\lambda(at)) \quad (5.29)$$

siendo

$$\gamma = \sqrt{\frac{D_o}{D_R}} \quad (5.30)$$

que en nuestro caso tendrá por valor la unidad.

Los valores de  $\sqrt{\pi}\chi(at)$  en función del potencial están tabulados en la Tabla V.4, y se han comparado con los obtenidos por integración numérica [41] y mediante colocación ortogonal [49]. Los resultados proporcionados por el método de redes muestran un buen acuerdo con los de Nicholson y Shain, y ligeras diferencias con los propuestos por Speiser y Rieker.

La función de corriente pasa por un máximo igual a 0,4463 [51] para un potencial dado por



Esquema E			
E-E <sup>0</sup>	$\sqrt{\pi}\chi(at)$		
	N. & S. [41]	S. & R [49]	Mét. de Redes
120	0,009	0,0092	0,0093
100	0,020	0,0197	0,0198
60	0,084	0,0846	0,0846
50	0,117	0,1180	0,1179
45	0,138		0,1380
40	0,160	0,1608	0,1604
35	0,185		0,1851
30	0,211	0,2127	0,2118
25	0,240		0,2401
20	0,269	0,2709	0,2693
15	0,298		0,2988
10	0,328	0,3299	0,3276
5	0,355		0,3548
0	0,380	0,3824	0,3795
-5	0,400		0,4009
-10	0,418	0,4213	0,4184
-15	0,432		0,4317
-20	0,441	0,4427	0,4406
-25	0,445	0,4468	0,4457
-28			0,4463
-28,5	0,4463		0,44632
-29			0,4463
-30	0,446	0,4469	0,4461
-35	0,443		0,4436
-40	0,438	0,4374	0,4382
-50	0,421		0,4212
-60	0,399	0,3967	0,3995
-80	0,353	0,3506	0,3533
-100	0,312	0,3113	0,3127
-120	0,280		0,2804
-150	0,245		0,2450

Tabla V.4



$$E_p = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \gamma - 0,0285 = E^0 - 0,0285 \quad (5.31)$$

independiente de la velocidad de barrido, al contrario que la corriente de pico, proporcional a la raíz cuadrada de  $v$ , según la ecuación (5.28)

Si utilizamos un barrido cíclico, el potencial se invierte después de la aparición del pico en la corriente, y se puede observar un pico anódico en el barrido de vuelta [41]. La medida del pico anódico y el potencial en que se produce son muy dependientes del potencial de cambio,  $E_\lambda$ , cuando son pequeños los valores de la diferencia ( $E_\lambda - E^0$ ). Pero, si  $E_\lambda$  es, al menos, 35mV menor que el potencial de pico catódico, entonces las curvas anódicas para diversos valores de  $E_\lambda$  tienen la misma forma y medida, como muestra la Figura 5.4, que incluye voltamogramas para ( $E_\lambda - E^0$ ) igual a -60, -100 y -140 mV.

Se ha representado también en la Figura 5.5 la variación de las concentraciones de las especies  $O$  y  $R$  en función de la distancia al electrodo,  $x$ .

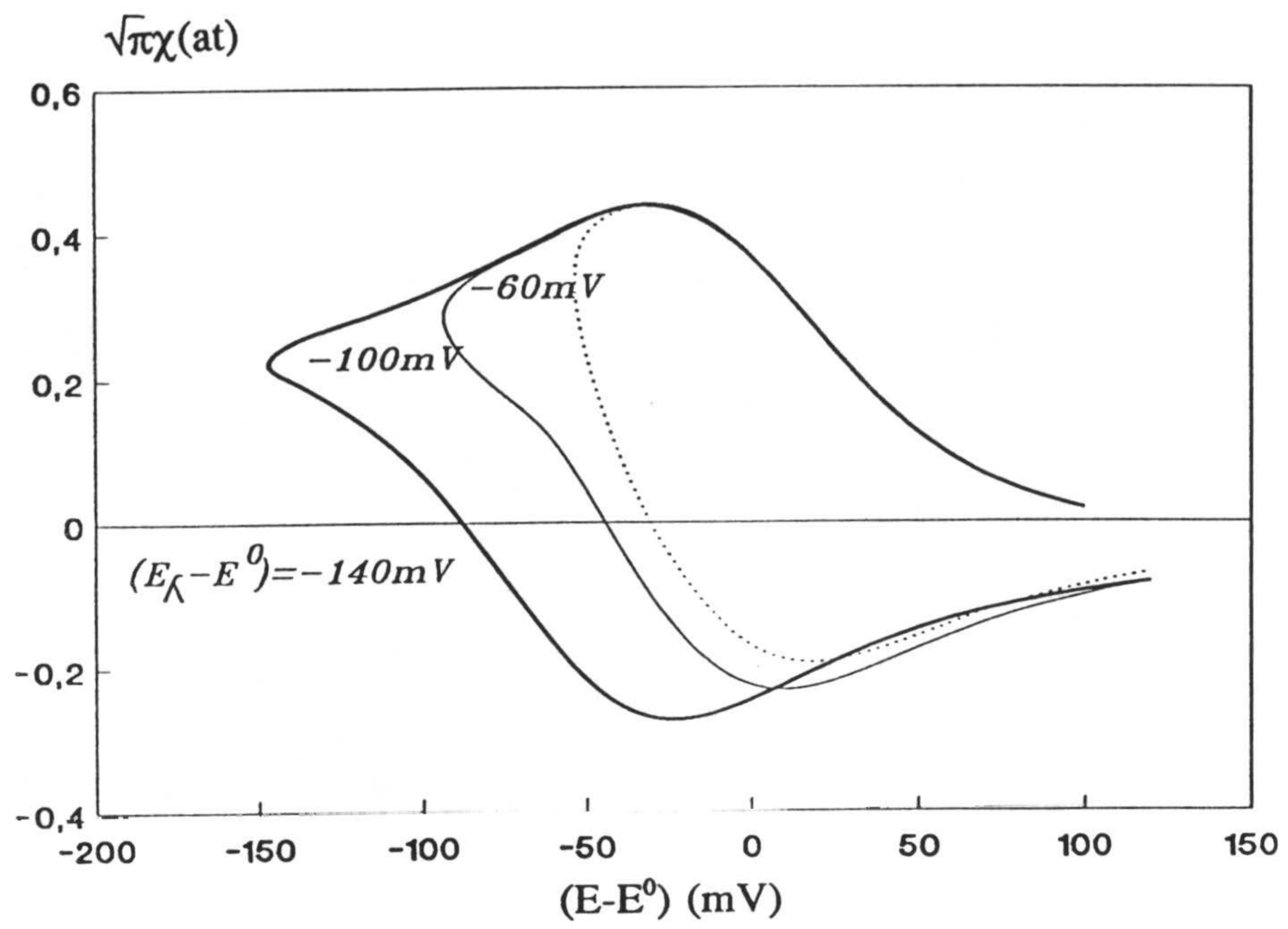


Figura 5.4

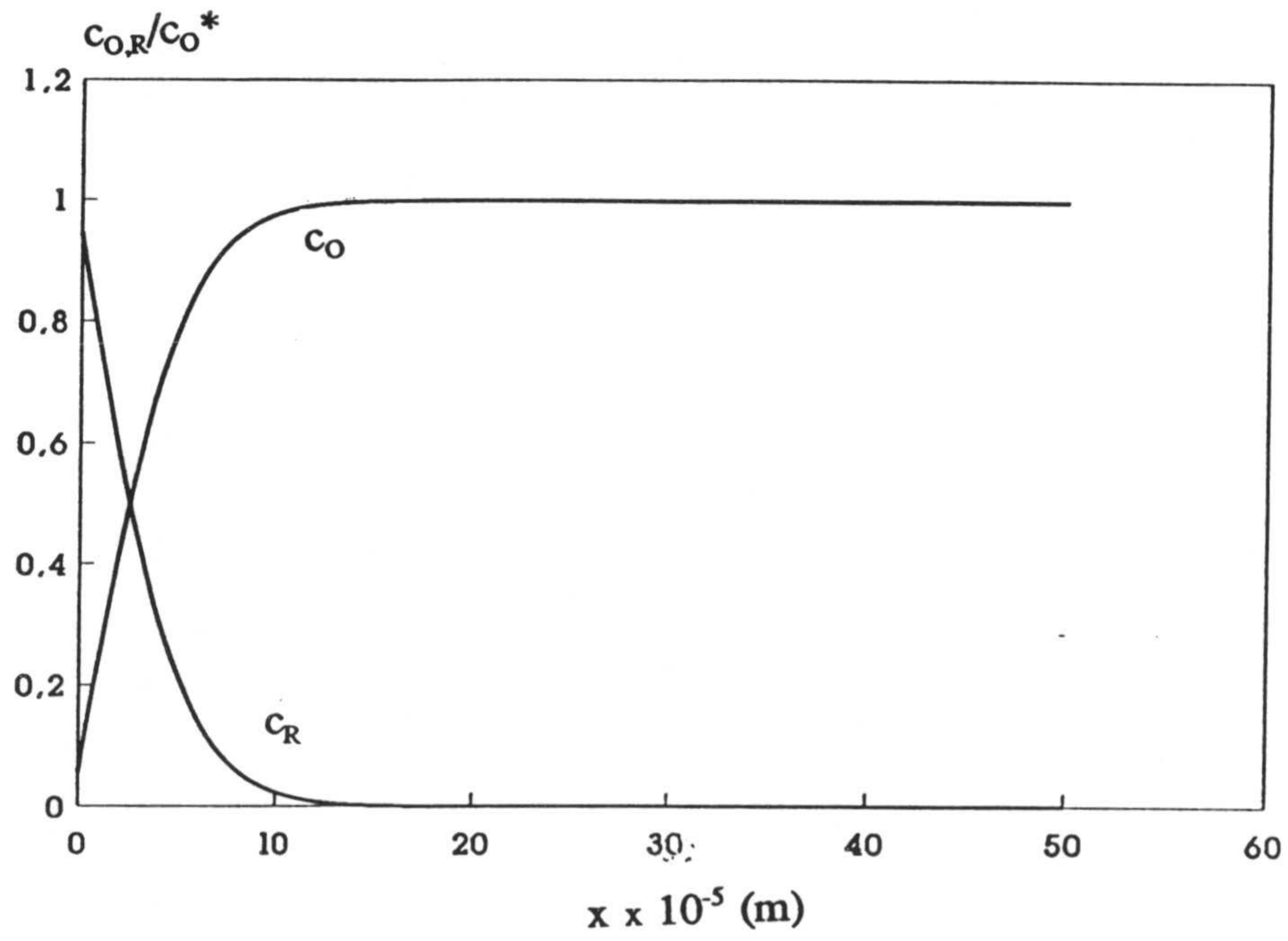


Figura 5.5



La respuesta para un barrido lineal de potencial cuando la reacción de transferencia de carga es irreversible



ha sido estudiada también por numerosos investigadores [27, 40, 41]. Utilizando el circuito de la Figura 5.2 hemos obtenido los valores para la función de corriente, en este caso  $\chi(bt)$ , relacionada con la intensidad de corriente por

$$i = nFac_o^* \sqrt{\pi Db} \chi(bt) \quad (5.33)$$

Los valores obtenidos por la simulación se encuentran en la Tabla V.5, donde se ha utilizado como valor para  $\alpha$  el de 0,5 y  $k_s = 1,7 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$ . Para mayor comodidad en la comparación de los datos obtenidos con otros autores, la escala de potencial utilizada ha sido  $(E - E^0)\alpha + (RT/F) \ln(\pi Db)^{1/2} / k_s$ .

La función de corriente presenta un máximo de 0,4961 para un potencial de -5,3mV. La ecuación (5.33) muestra que la corriente de pico es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, como se encontró para la reacción reversible. Pero, en el caso de una reacción irreversible también el potencial de pico es también dependiente de la velocidad de barrido, como lo muestra la relación [41]

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{\alpha F} \left[ \ln \left( \frac{k_s}{D^{1/2}} \right) - 0,5 \ln \left( \frac{\alpha F v}{RT} \right) - 0,78 \right] \quad (5.34)$$

Esta dependencia puede utilizarse para distinguir los procesos reversible de los irreversibles. Además, un proceso totalmente irreversible no puede presentar onda anódica en el barrido de vuelta, de utilizar un barrido cíclico.



La dependencia del potencial de pico con la velocidad de barrido puede mostrarse también mediante la representación gráfica de  $\ln(i_p)$  frente a  $E_p - E^0$ , para diferentes velocidades de barrido, (Figura 5.6), que presentará la forma de una recta de pendiente proporcional a  $\alpha$  y ordenada en el origen proporcional a  $k_s$ , y cuya relación fué deducida por Gokhstein [52]:

$$i_p = 0,2277nFAC_0^*k_s \exp\left[\frac{-\alpha nF}{RT}(E_p - E^0)\right] \quad (5.35)$$

Esquema E <sub>i</sub>					
Potencial (mV)	$\sqrt{\pi}\chi$ (bt) N. &	$\sqrt{\pi}\chi$ (bt)	Potencial (mV)	$\sqrt{\pi}\chi$ (bt) N. & S.	$\sqrt{\pi}\chi$ (bt)
170		0,0024	15	0,437	0,4410
160	0,003	0,0035	10	0,462	0,4657
140	0,008	0,0077	5	0,480	0,4835
120	0,016	0,0167	0	0,492	0,4933
110	0,024	0,0244	-5	0,496	0,4961
100	0,035	0,0355	-10	0,493	0,4924
90	0,050	0,0517	-15	0,485	0,4835
80	0,073	0,0746	-20	0,472	0,4706
70	0,104	0,1062	-25	0,457	0,4552
60	0,145	0,1484	-30	0,441	0,4383
50	0,199	0,2030	-35	0,423	0,4210
40	0,264	0,2692	-40	0,406	0,4039
35	0,300	0,3051	-50	0,374	0,3723
30	0,337	0,3416	-70	0,323	0,3217
25	0,372	0,3775	-80		0,3020
20	0,406	0,4111	-90		0,2854

Tabla V.5



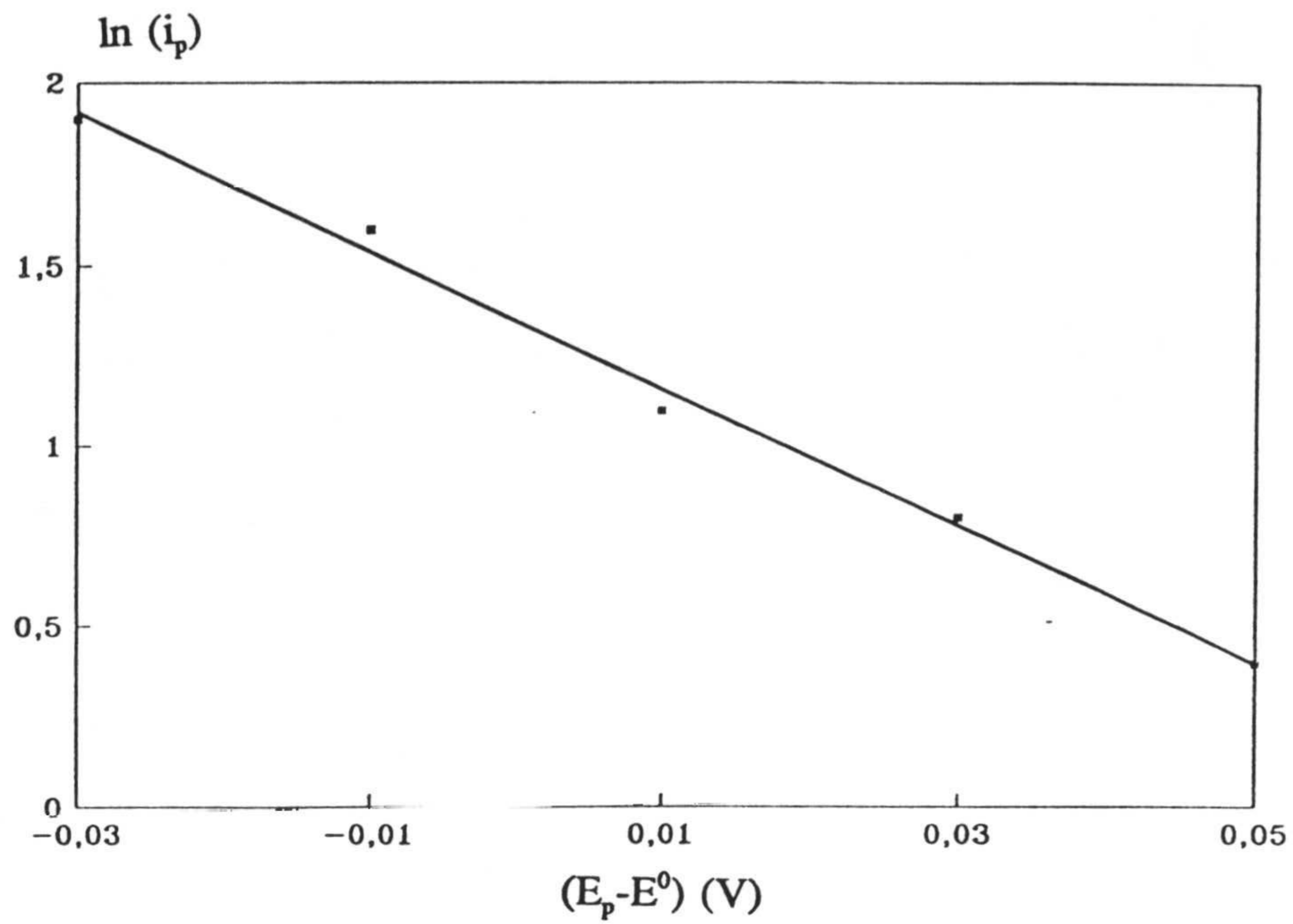
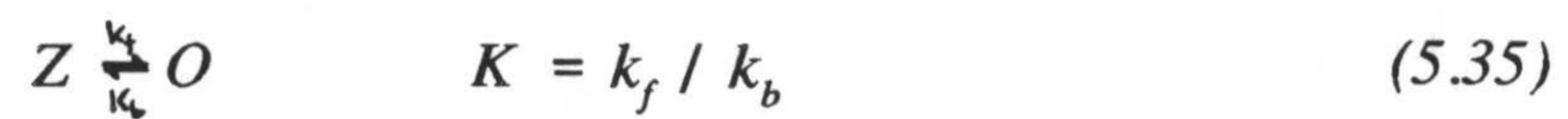


Figura 5.6

### V.3.- ESQUEMA CE.

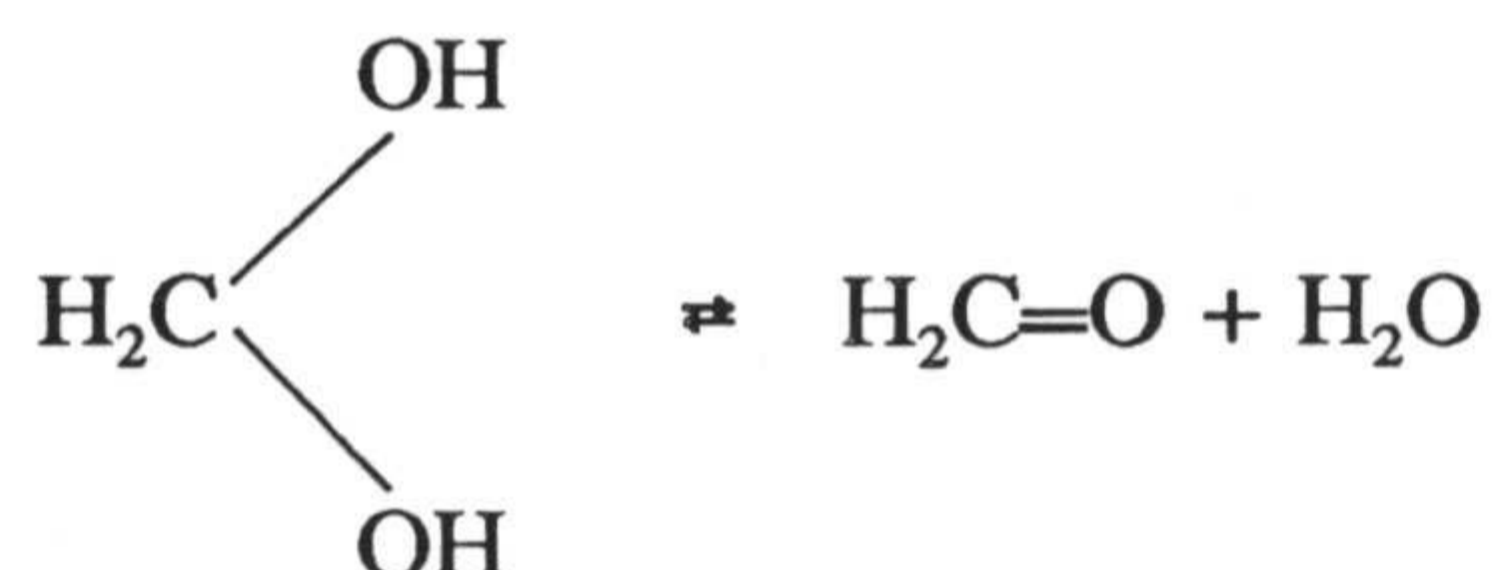
#### V.3.1.- RED EQUIVALENTE.

Consideraremos ahora el caso en que la especie electroactiva  $O$  se genera por una reacción química que precede a la transferencia de carga en el electrodo.



donde  $E^0$  es el potencial normal,  $k_f$  y  $k_b$  son las constantes de velocidad de ida y vuelta, respectivamente, y  $K$  es la constante de equilibrio.

Un ejemplo de este mecanismo es la reducción, sobre mercurio, de formaldehído en medio acuoso. El formaldehído existe bajo la forma hidratada  $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$  no reducible:



Otros ejemplos de este mecanismo se presentan para la reducción de ácidos débiles y sus bases conjugadas.

En la Tabla V.6 se recogen las ecuaciones y condiciones que gobiernan este proceso, y en la Figura 5.7 el circuito correspondiente. Dado que las condiciones iniciales se incorporan a la red como voltajes iniciales en los condensadores, es más conveniente escribir dichas condiciones en la forma  $c_Z = c^*/(1+K)$  y  $c_O = Kc^*/(1+K)$ , forma que, también, será utilizada para las condiciones límites en  $x \rightarrow \infty$ . Estas últimas son, pues, implementadas mediante fuentes constantes de voltaje, de salidas  $V_Z = c^*/(1+K)$  y  $V_O = Kc^*/(1+K)$  para las especies Z y O, respectivamente.



Esquema CE		
Reacciones	$Z \rightleftharpoons O$	$O + ne^- \rightleftharpoons R$
Ecuaciones diferenciales	$\frac{\partial c_Z}{\partial t} = D_Z \frac{\partial^2 c_Z}{\partial x^2} - k_f c_Z + k_b c_O$ $\frac{\partial c_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} - k_f c_Z + k_b c_O$	$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2}$
Condiciones iniciales y límites generales	$t=0, x \geq 0$	$c_Z = c^*/(1+K)$ $c_O + c_Z = c^*$ $c_R = c_R^* \cong 0$
	$t \geq 0, x \rightarrow \infty$	$c_O/c_Z \rightarrow \infty$ $c_O + c_Z \rightarrow c^*$ $c_R \rightarrow 0$
	$t \geq 0, x=0$	$D_Z \frac{\partial c_Z}{\partial x} = 0$ $D_O \frac{\partial c_O}{\partial x} = -D_R \frac{\partial c_R}{\partial x}$
Condiciones límites en voltametría	$t \geq 0, x=0$	$i = nFAD_O \left( \frac{\partial c_O}{\partial x} \right)$ $\frac{c_O(0,t)}{c_R(0,t)} = \theta S_\lambda(t)$

Tabla V.6

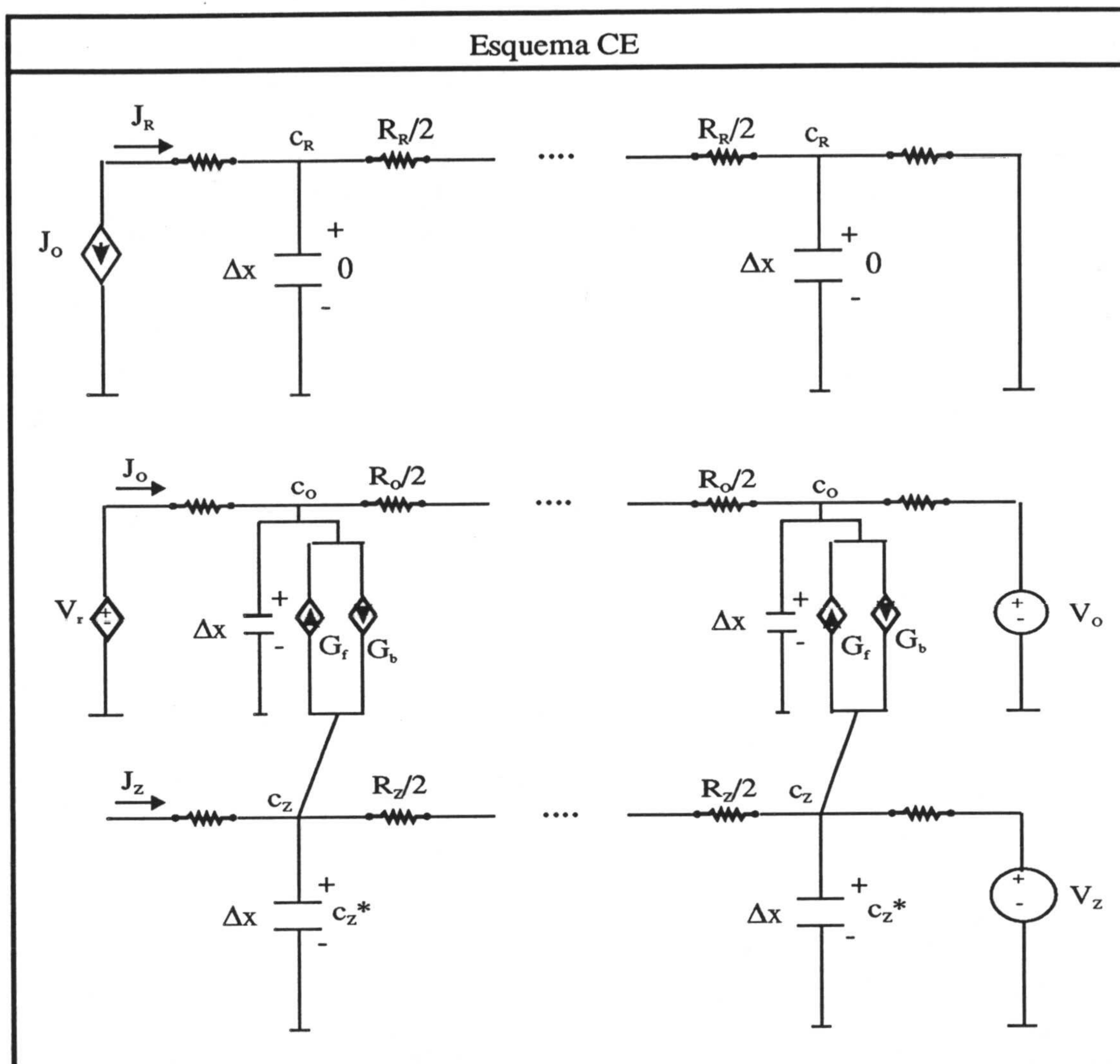


Figura 5.7

Es bastante común que la reacción de transferencia de carga sea irreversible, dando lugar a un nuevo mecanismo denominado  $CE_i$  (Tabla V.7). Esto implicará una simplificación de la red del proceso CE, pues no es preciso considerar la especie  $R$  para la determinación de la corriente, y una modificación adicional, consistente en cambiar la fuente de tensión controlada por tensión de la rama correspondiente a  $O$ , en  $x=0$ , por una fuente de corriente controlada por tensión (ver mecanismo  $E_i$ ), como se muestra en



la Figura 5.8.

Esquema CE <sub>i</sub>		
Reacciones	$Z \rightleftharpoons O$	$O + ne^- \rightarrow R$
Ecuaciones diferenciales	$\frac{\partial c_z}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 c_z}{\partial x^2} - k_f c_z + k_b c_o$ $\frac{\partial c_o}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 c_o}{\partial x^2} - k_f c_z + k_b c_o$	
Condiciones iniciales y límites generales	$t=0, x \geq 0$	$c_z = c^*/(1+K)$ $c_o + c_z = c^*$
	$t \geq 0, x \rightarrow \infty$	$c_o/c_z \rightarrow 0$ $c_o + c_z \rightarrow c^*$
	$t \geq 0, x=0$	$D \frac{\partial c_z}{\partial x} = 0$
Condiciones límites en voltametría	$t \geq 0, x=0$	$i = nFAD_o \left( \frac{\partial c_o}{\partial x} \right)$ $D_o \frac{\partial c_o}{\partial x} = k_f c_o \exp(bt)$

Tabla V.7

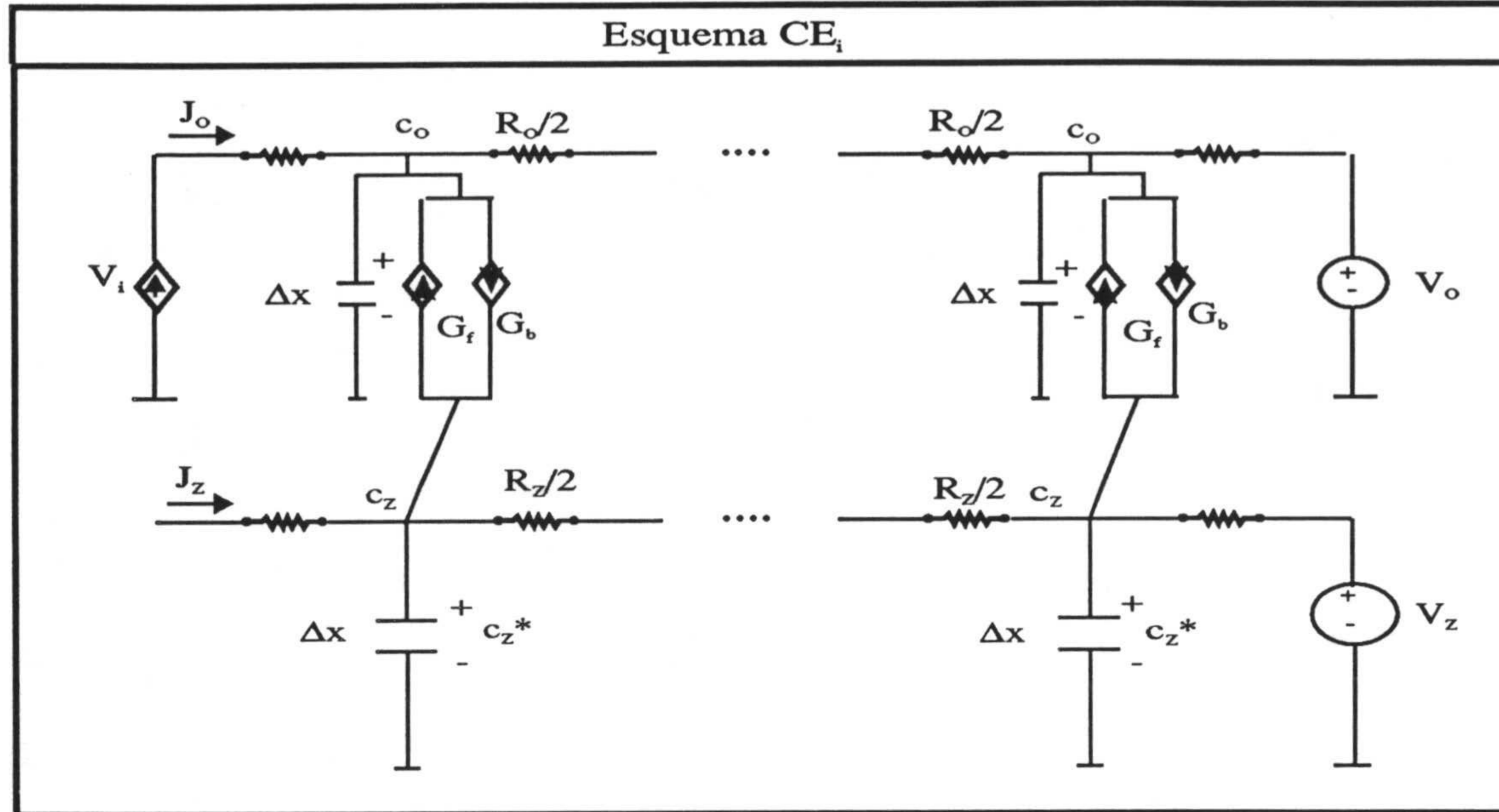


Figura 5.8

### V.3.2.- VOLTAMOGRAMAS TEÓRICOS.

Como en los sistemas que estamos considerando no sólo se producen procesos de difusión pura, sino que, además, aparecen acoplados con reacciones químicas, es necesario tener en cuenta, también, a la hora de establecer los parámetros de la simulación, los criterios asociados a la existencia de capas de reacción.

Cuando hay reacciones químicas en el proceso a estudiar, es necesario considerarlas en la red, no sólo en las fuentes controladas, sino también haciendo una reticulación espacial adecuada a las especies que reaccionan, como se discutió en el apartado III.5, donde el punto de referencia básico va a venir dado por el espesor de la menor capa de reacción,  $\mu = \sqrt{D/\xi}$ , siendo  $D$  es el coeficiente de difusión más pequeño



y  $\xi$  un parámetro cinético, relacionado con las constantes de velocidad de las reacciones químicas, que en este caso será el mayor de los implicados en el sistema. Cuando el espesor de la capa de reacción es menor que  $\Delta x_d$ , es preciso tomar en consideración el tiempo  $t_r$ , definido como el tiempo en el cual la capa de difusión es igual a  $N_\mu \mu$ , es decir, ecuación (3.67)

$$t_r = \left( \frac{N_\mu}{m} \right)^2 \left( \frac{1}{\xi} \right) \quad (5.37)$$

Si la ventana de simulación es tal que

$$\Delta E_f < \Delta E_r = vt_r = v \left( \frac{N_\mu}{m} \right)^2 \frac{1}{\xi} \quad (5.38)$$

es suficiente trabajar con una zona, de  $N_r$  elementos de espesor  $\Delta x_r$ , dada por

$$\Delta x_r = \frac{\mu}{\eta} \quad (5.39)$$

y

$$N_r = \frac{L}{\Delta x_r} = m\eta \left( \xi \frac{\Delta E_f}{v} \right)^{1/2} \quad (5.40)$$

donde  $\eta$  es el número de retículos en la capa de reacción.

Si, por el contrario, la ventana de simulación es tal que

$$\Delta E_0 > \Delta E_r \quad (5.41)$$

es necesario considerar dos zonas, una primera de  $N_\mu$  elementos de espesor  $\mu$ , y una

segunda de  $N_d$  elementos con espesor  $\Delta x_d$ . La ventana temporal está asociada a la segunda zona espacial, por lo que no es necesaria una reticulación fina ni un  $N_\mu$  elevado. En nuestras simulaciones se obtienen buenos resultados, con un límite de error del 1%, para  $\eta=1$  ( $\Delta x_r=\mu$ ) y  $N_\mu=8$ , obtenido según (3.67) para  $m=4$ . Estos criterios se recogen en la Tabla V.8.

	DIFUSIÓN	DIFUSIÓN-REACCIÓN	
Ventana de simulación	$\Delta E_0 \leq \Delta E \leq \Delta E_f$	$\Delta E_0 \leq \Delta E \leq \Delta E_f$	
Espesor del elemento de volumen	$\Delta x = \sqrt{D\Delta E_0/v\lambda_0}$	Si $\xi\Delta E_0/v \leq \lambda_0/\eta^2 \Rightarrow$ ( $\Delta x_d \leq \Delta x_r$ )	$\Delta x = (D\Delta E_0/v\lambda_0)^{1/2}$
		Si $\xi\Delta E_0 > \lambda_0/\eta^2 \Rightarrow$ ( $\Delta x_d > \Delta x_r$ )	Si $\Delta E_f < \Delta E_r \Rightarrow$ $\Delta x_r = (1/\eta)(D/\xi)^{1/2}$
			Si $\Delta E_0 > \Delta E_r \Rightarrow$ ( $\Delta x_r = \mu$ )+ ( $\Delta x_d = (D\Delta E_0/v\lambda_0)^{1/2}$ )
Número de elementos de volumen	$N = N_0(\Delta E_f/\Delta E_0)^{1/2}$	Si $\xi\Delta E_0 \leq \lambda_0/\eta^2 \Rightarrow$ ( $\Delta x_d \leq \Delta x_r$ )	$N = N_0(\Delta E_f/\Delta E_0)^{1/2}$
		Si $\Delta E_0 > \lambda_0/\eta^2 \Rightarrow$ ( $\Delta x_d > \Delta x_r$ )	Si $\Delta E_f < \Delta E_r \Rightarrow$ $N_r = m\eta(\xi\Delta E_f/v)^{1/2}$
			Si $\Delta E_0 > \Delta E_r \Rightarrow$ ( $N_\mu=8$ )+ ( $N_d =$ $N_0(\Delta E_f/\Delta E_0)^{1/2}$ )

Tabla V.8



La obtención de los voltamogramas teóricos de estos mecanismos ha sido, y sigue siendo, objetivo de numerosos autores, habiendo utilizado diversos procedimientos numéricos [24, 29, 30, 35, 41, 44, 53-56]. En nuestro caso, tales voltamogramas corresponden a una ventana de potencial definida por  $\Delta E_f=1V$ ,  $\Delta E_o=10^{-2}V$ ,  $E_i-E^0=0,4V$ , con un paso de potencial de 1mV. Se ha considerado también una velocidad de barrido de potencial de 0,1V/s. Los coeficientes de difusión se han tomado iguales para todas las especies y de valor  $10^{-9}m^2s^{-1}$ . Además tomamos  $c_o^*=1M$ .

El comportamiento de este sistema depende de la cuantía de las constantes de velocidad de la reacción química,  $k_f$  y  $k_b$ , y de la constante de equilibrio  $K$ . Se suele utilizar como parámetro cinético para caracterizar el sistema el dado por  $K\Lambda^{1/2}$ , siendo

$$\Lambda = \frac{k_f+k_b}{a} \quad (5.42)$$

En la Tabla V.8 se presentan algunos valores de la función de corriente  $\sqrt{\pi}\chi(at)$ , obtenidos para diferentes valores de  $1/(K\Lambda^{1/2})$ , así como los correspondientes de Nicholson y Shain [41].

La forma de las curvas i-E depende de los valores de  $K$  y  $\Lambda$ . En la Figura 5.9 se muestran algunas de ellas, para  $K=2 \times 10^{-2}$ , 1,  $10^4$  y  $10^8$ . La primera corresponde a un proceso CE controlado por la difusión, mientras que las tres curvas restantes, que no presentan máximo, están asociadas a un proceso CE controlado por la cinética de la reacción [49]. Los valores de  $k_f$  y  $k_b$  usados en la simulación fueron:  $k_f=7,783 \times 10^{-6}$  y  $k_b=7,783 \times 10^{-2}$ ;  $k_f=3,892 \times 10^{-4}$  y  $k_b=3,892$ ;  $k_f=3,892$  y  $k_b=3,892 \times 10^4$ ; y  $k_f=3,892 \times 10^4$  y  $k_b=3,892 \times 10^8$ , para  $\Lambda=\xi/a=2 \times 10^{-2}$ , 1,  $10^4$  y  $10^8$ .



Esquema CE								
Potencial (mV)*	$(K\Lambda^{1/2})^{-1}$							
	0,2 [41]	0,2	1,0 [41]	1,0	3,0 [41]	3,0	10,0 [41]	10,0
120	0,009	0,0091	0,009	0,0088	0,009	0,0091	0,008	0,0079
100	0,019	0,0198	0,019	0,0189	0,019	0,0190	0,015	0,0153
80	0,041	0,0411	0,039	0,0382	0,038	0,0368	0,027	0,0262
60	0,081	0,0823	0,075	0,0742	0,072	0,0735	0,041	0,0399
50	0,113	0,1140	0,100	0,0994	0,094	0,0822	0,049	0,0468
40	0,152	0,1537	0,131	0,1288	0,121	0,1007	0,055	0,0532
30	0,199	0,2001	0,164	0,1611	0,150	0,1189	0,062	0,0589
25	0,224	0,2247	0,183	0,1778	0,164	0,1277	0,064	0,0612
20	0,249	0,2504	0,199	0,1941	0,178	0,1357	0,067	0,0635
15	0,275	0,2761	0,216	0,2097	0,191	0,1433	0,069	0,0655
10	0,301	0,3000	0,232	0,2251	0,204	0,1503	0,071	0,0672
5	0,324	0,3239	0,246	0,2381	0,215	0,1561	0,072	0,0688
0	0,345	0,3437	0,259	0,2510	0,225	0,1618	0,074	0,0700
-5	0,364	0,3625	0,271	0,2609	0,234	0,1659	0,075	0,0711
-10	0,379	0,3769	0,280	0,2701	0,241	0,1698	0,076	0,0720
-15	0,391	0,3885	0,288	0,2772	0,247	0,1729	0,077	0,0727
-20	0,399	0,3971	0,293	0,2824	0,252	0,1751	0,077	0,0734
-25	0,404	0,4013	0,297	0,2826	0,255	0,1772	0,078	0,0738
-30	0,406	0,4043	0,299	0,2885	0,257	0,1781	0,078	0,0742
-40	0,402	0,4003	0,300	0,2895	0,258	0,1791	0,079	0,0746
-50	0,390	0,3882	0,296	0,2866	0,256	0,1787	0,079	0,0748
-60	0,373	0,3759	0,289	0,2808	0,252	0,1773	0,079	0,0747
-80	0,337	0,3354	0,272	0,2650	0,240	0,1724	0,078	0,0742
-100	0,301	0,3013	0,253	0,2479	0,227	0,1667	0,077	0,0734
-120	0,273	0,2728	0,236	0,2319	0,214	0,1609	0,076	0,0725
-140	0,250	0,2500	0,222	0,2179	0,203	0,1554	0,075	0,0716

\* Potencial =  $(E-E^0) - (RT/F) \ln K/(1+K)$

Tabla V.9



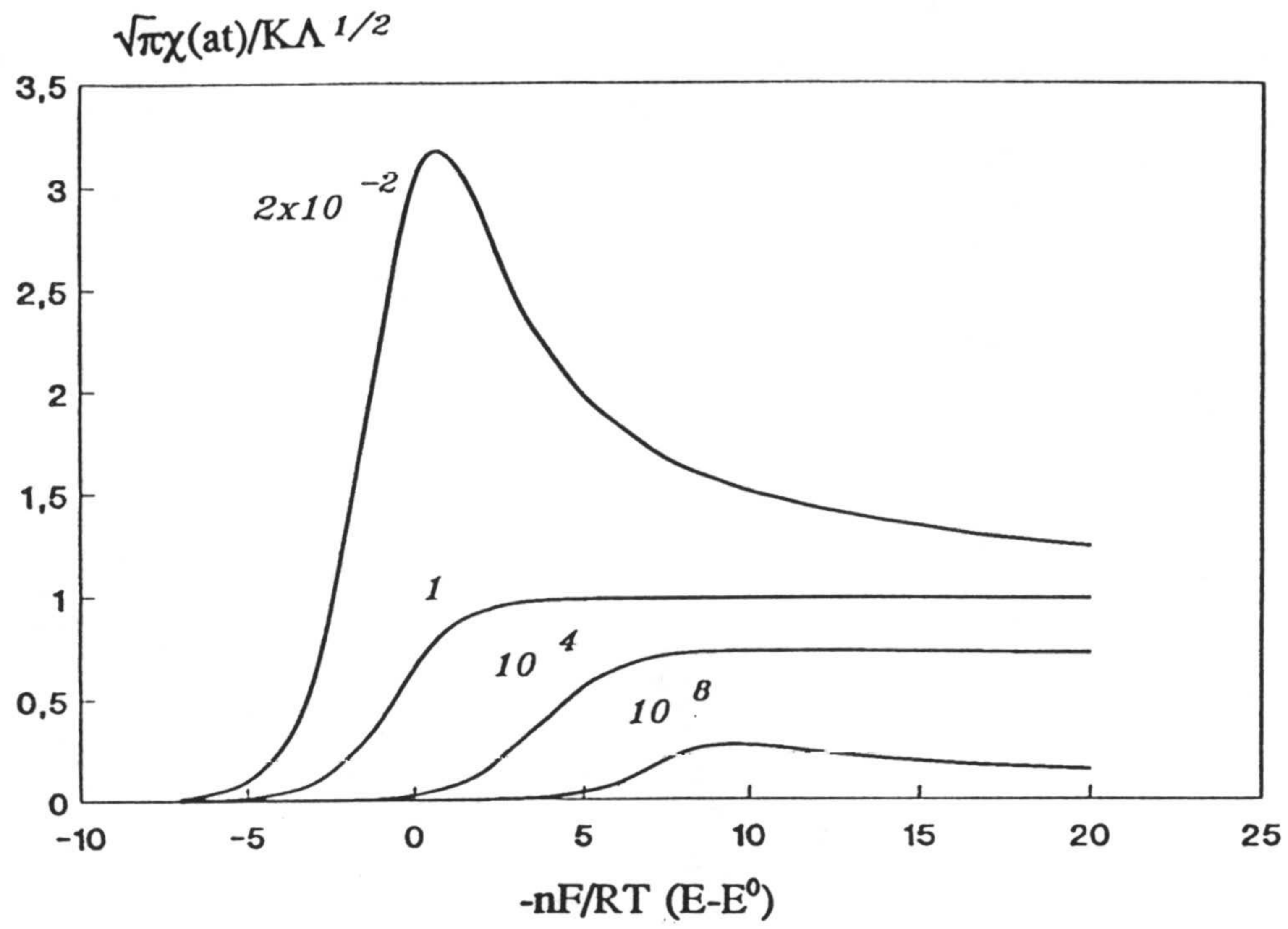


Figura 5.9

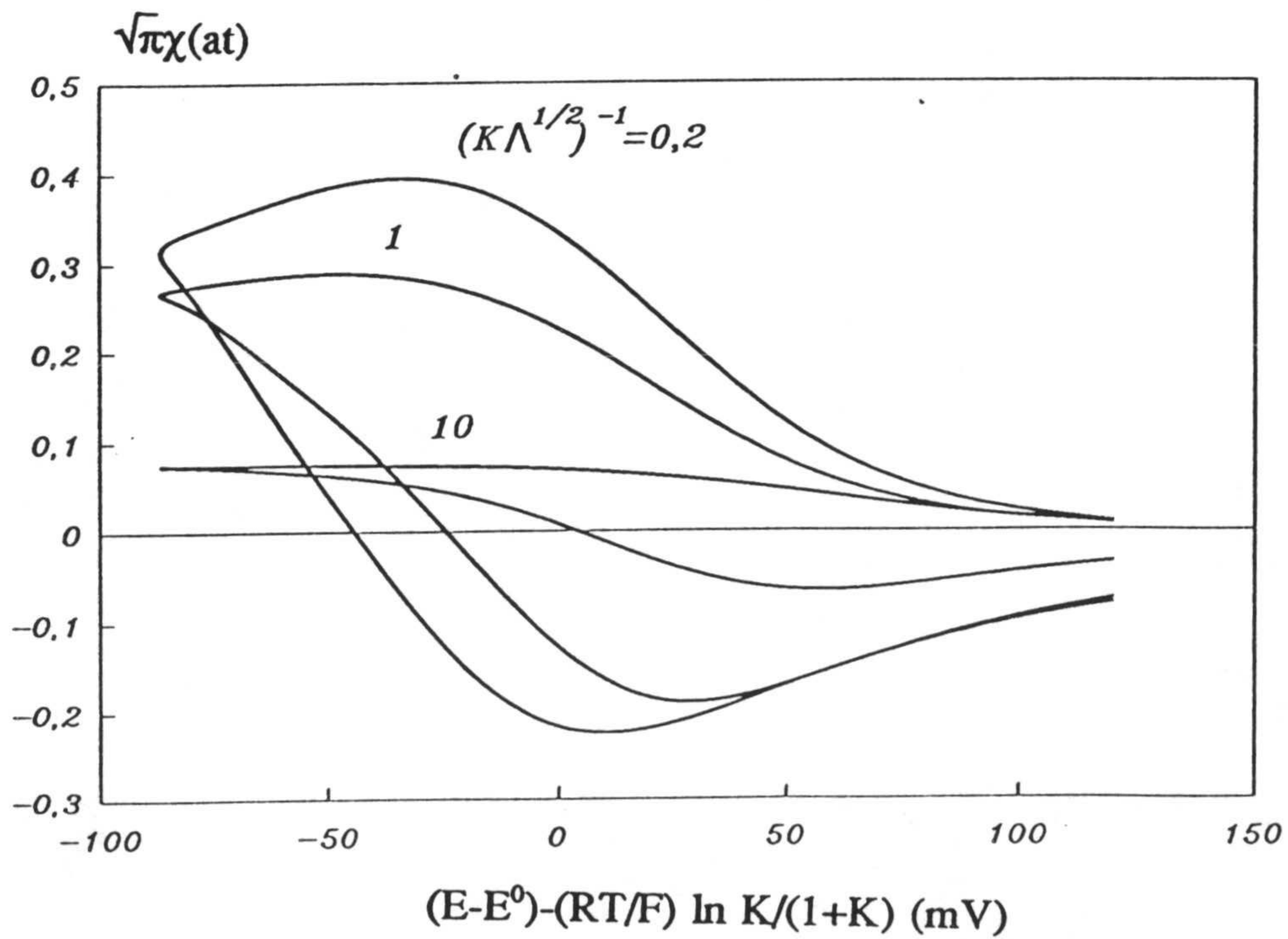


Figura 5.10

De acuerdo con los criterios explícitos en la Tabla V.8, para un límite de error del 1% ( $\lambda_0=6,5$ ,  $N_\mu=8$ ,  $m=4$  y  $\eta=1$ ) resulta que  $\Delta E_0 > \lambda_0 v / \eta^2 \xi$  y también,  $\Delta E_0 > \Delta E_r = (N_\mu/m)^2 v / \xi$ , para  $\Lambda=10^4$  y  $10^8$ . En consecuencia, para estos valores del parámetro  $\Lambda$ , se hace necesaria la doble reticulación, con dos zonas de longitud  $8\mu$  y  $100\Delta x_d$ , respectivamente.

La Figura 5.10 recoge los voltamogramas cíclicos completos para distintos valores del parámetro  $1/K\Lambda^{1/2}$  ( $K=1,667$ ;  $0,333$  y  $0,033$ ), en los que puede observarse que la parte anódica de la curva, observada en el barrido de vuelta, se ve menos alterada por la existencia de una reacción química acoplada que la parte catódica.

Se presenta un esquema análogo al anterior cuando la reacción de transferencia de carga es irreversible, y está gobernada por los parámetros de transferencia de carga  $\alpha$  y  $k_s$  (ec. (5.8)). En esta situación sólo se aplican técnicas voltamétricas lineales, ya que no se observa ninguna corriente anódica en una inversión del potencial y, en consecuencia, no tiene lugar el observar el comportamiento del sistema en voltametría cíclica.

Los voltamogramas típicos se encuentran representados en la Figura 5.11, obtenidos de la Tabla V.9. El comportamiento límite depende, de nuevo del valor del parámetro cinético, en este caso  $K\sqrt{\Lambda_i}$ , con

$$\Lambda_i = \frac{k_f + k_b}{b} \quad (5.43)$$



Esquema CE <sub>i</sub>								
Potencial (mV)	$(K\Lambda_i^{1/2})^{-1}$							
	0,2 [41]	0,2	1,0	1,0 [41]	3,0	3,0 [41]	10,0	10,0 [41]
160	0,003	0,0035	0,003	0,0036	0,003	0,0035	0,003	0,0034
140	0,007	0,0076	0,007	0,0077	0,007	0,0075	0,007	0,0072
120	0,016	0,0165	0,016	0,0166	0,015	0,0158	0,014	0,0143
100	0,035	0,0351	0,034	0,0347	0,031	0,0323	0,026	0,0263
80	0,070	0,0730	0,067	0,0701	0,059	0,0609	0,042	0,0423
60	0,140	0,1435	0,126	0,1295	0,100	0,1016	0,058	0,0582
40	0,248	0,2531	0,205	0,2090	0,143	0,1438	0,070	0,0694
35	0,280	0,2846	0,226	0,2289	0,152	0,1526	0,072	0,0714
30	0,312	0,3160	0,244	0,2478	0,161	0,1604	0,074	0,0730
25	0,343	0,3463	0,263	0,2649	0,168	0,1672	0,076	0,0742
20	0,370	0,3742	0,279	0,2799	0,174	0,1728	0,077	0,0753
15	0,395	0,3985	0,292	0,2920	0,179	0,1773	0,078	0,0761
10	0,414	0,4181	0,302	0,3013	0,183	0,1806	0,079	0,0767
5	0,430	0,4323	0,310	0,3080	0,186	0,1830	0,079	0,0772
0	0,440	0,4409	0,315	0,3121	0,188	0,1846	0,080	0,0775
-5	0,444	0,4440	0,318	0,3140	0,189	0,1855	0,080	0,0777
-10	0,443	0,4420	0,318	0,3139	0,189	0,1858	0,080	0,0778
-15	0,438	0,4362	0,317	0,3122	0,189	0,1855	0,080	0,0778
-20	0,430	0,4273	0,314	0,3092	0,189	0,1848	0,080	0,0778
-25	0,419	0,4163	0,310	0,3051	0,188	0,1839	0,080	0,0776
-30	0,407	0,4041	0,306	0,3003	0,187	0,1827	0,080	0,0775
-50	0,355	0,3533	0,283	0,2785	0,180	0,1766	0,079	0,0762
-70	0,313	0,3106	0,261	0,2570	0,174	0,1698	0,078	0,0757

\*Potencial=  $(E-E^0)\alpha - (RT/F)\ln K/(1+K) + (RT/F)\ln \sqrt{\pi Db/k_s}$

Tabla V.9



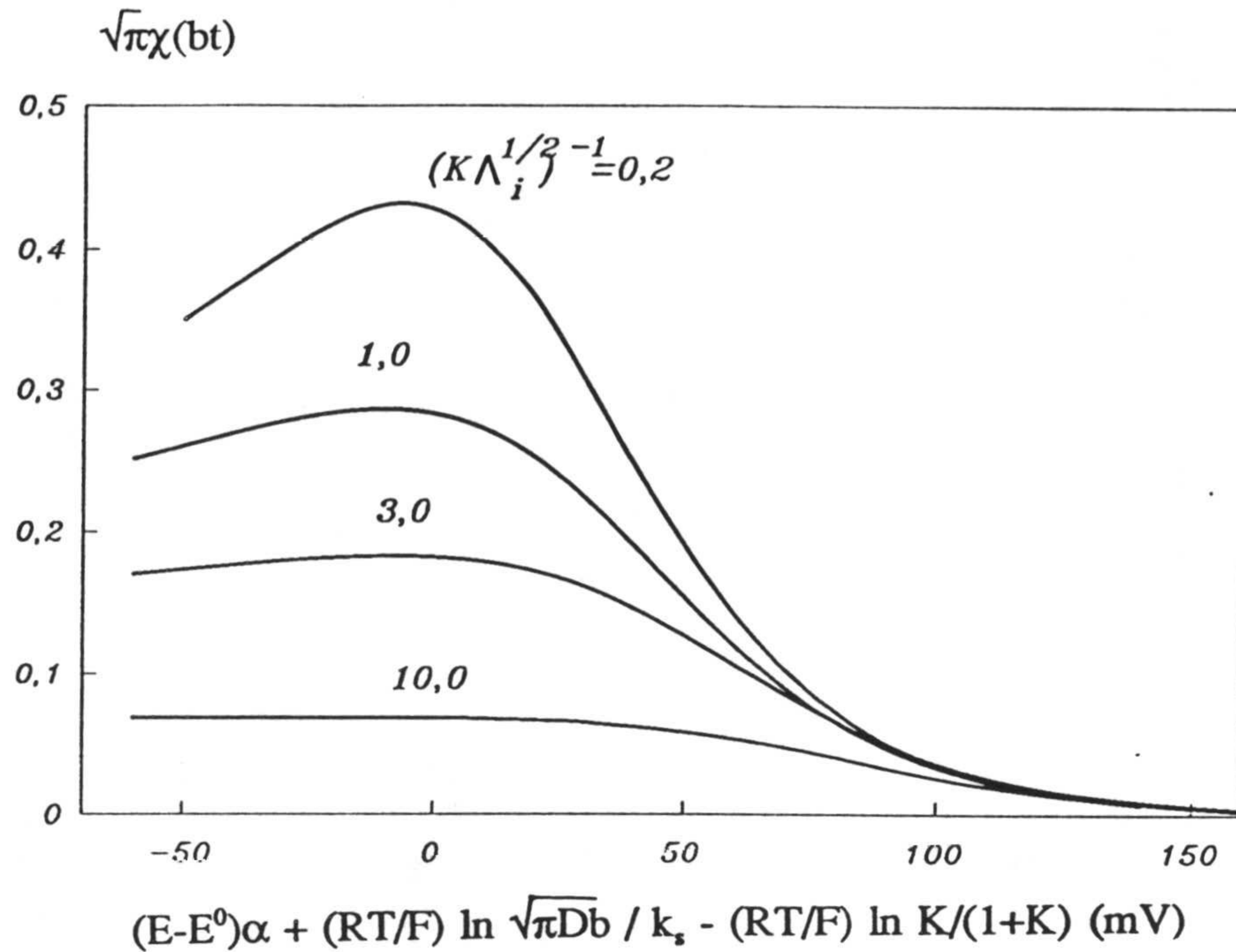


Figura 5.11

Para pequeños valores de  $(K\Lambda_i^{1/2})^{-1}$  el comportamiento es el mismo que el observado para una transferencia de carga irreversible sin reacción química acoplada, excepto en que la concentración de O debe ser tomada igual a  $c_o^*[K/(1+K)]$ . Para valores elevados de  $(K\Lambda_i^{1/2})^{-1}$ , el comportamiento depende de  $k_s$ ,  $K$  y  $\Lambda_i$ : el voltamograma no presenta pico, y toma la forma de una meseta. Este comportamiento se corresponde con proceso controlado por la cinética de la reacción, al igual que cuando la transferencia de carga es reversible. La onda se desplaza hacia potenciales negativos en una cantidad igual a  $\{(RT/F) \ln[K/(1+K)]\}$  en relación a la posición que ocuparía si no existiese reacción química [41].

Los parámetros utilizados para la simulación del proceso han sido:  $c_o^*=1M$ ,  $D_o=D_z=1 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$ ,  $v=0,1V/s$ ,  $\Lambda_i=18$ , y  $K=1,667; 0,33; 0,11$  y  $0,03$ , valores éstos





correspondientes a  $(K\Lambda_i^{1/2})^{-1} = 0,2; 1,0; 3,0; \text{ y } 10,0$ .

### V.3.3.- COEFICIENTES DE DIFUSIÓN.

En todos los procesos simulados hasta ahora, hemos supuesto que los coeficientes de difusión de todas las especies involucradas eran iguales. En este apartado nos detendremos sobre las modificaciones que es preciso tener en cuenta cuando los coeficientes de difusión de las especies son diferentes.

Diferentes coeficientes de difusión significan diferentes valores para las resistencias y condensadores en cada una de las ramas del circuito, ya que  $R_j = \Delta x_j / D_j$ , y  $\Delta x_j = (\Delta E_0 D_j / v \lambda_0)^{1/2}$ . Pero, sobre todo, coeficientes de difusión distintos implican espaciados diferentes para cada una de las ramas de la red global, impidiendo la correspondencia de nudos de distintas ramas. Es necesario, por tanto, que los compartimentos en todas las ramas sean iguales, para lo cual se deberá tomar el retículo de espesor  $\Delta x_j$  más pequeño, es decir, el determinado con el coeficiente de difusión menor.

Por otra parte, la longitud máxima de la zona de simulación, es decir, aquella a partir de la cual podemos considerar que no existen cambios en la concentración de las especies, para un tiempo dado, dependerá del mayor de todos los coeficientes de difusión considerados.

Resulta pues que si hay que tomar el retículo menor y la zona de difusión mayor, el número de retículos puede hacerse considerablemente alto, con el consiguiente aumento del tiempo de CPU.



Es posible, no obstante, realizar una simplificación que permita obtener los mismos resultados con tiempos de CPU aceptables. Se basa en hacer una reticulación individualizada para cada zona de difusión, de modo que la división es más fina sólo allí donde se hace necesaria y no en el resto de la zona objeto de la simulación. Con esta idea, si la secuencia de los coeficientes de simulación viene dada por

$$D_i < D_j < \dots < D_k \quad (5.44)$$

el tamaño de las distintas capas de difusión ( $L = m \sqrt{D \Delta E_f / v}$ ) satisfacen la relación

$$L_i < L_j < \dots < L_k \quad (5.45)$$

al igual que el espesor de los elementos de volumen ( $\Delta x = (\Delta E_0 D / v \lambda_0)^{1/2}$ ),

$$\Delta x_i < \Delta x_j < \dots < \Delta x_k \quad (5.46)$$

Y se puede considerar una primera región de  $x=0$  a  $x=L_i$  con  $N_i$  retículos  $\Delta x_i$ , una segunda, desde  $x=L_i$  hasta  $x=L_j$ , con  $N_j$  retículos  $\Delta x_j$ , y así sucesivamente, hasta la última zona, desde  $x=L_{k-1}$  hasta  $x=L_k$ , con  $N_k$  elementos de volumen de tamaño  $\Delta x_k$ . Como el cociente

$$N = \frac{L_i}{\Delta x_i} = \frac{L_j}{\Delta x_j} = \frac{L_k}{\Delta x_k} = m \sqrt{\frac{\Delta E_f \lambda_0}{\Delta E_0}} \quad (5.47)$$

es independiente de los coeficientes de difusión, resulta que

$$N_i = \frac{L_i}{\Delta x_i} = N \quad (5.48)$$



$$N_j = \frac{L_j - L_i}{\Delta x_j} = \frac{L_j}{\Delta x_j} - N \frac{\Delta x_i}{\Delta x_j} = N \left( 1 - \sqrt{\frac{D_i}{D_j}} \right) \quad (5.49)$$

$$N_k = \frac{L_k - L_{k-1}}{\Delta x_k} = N - N \frac{\Delta x_{k-1}}{\Delta x_k} = N \left( 1 - \sqrt{\frac{D_{k-1}}{D_k}} \right) \quad (5.50)$$

En la Figura 5.12 se representa la reticulación correspondiente al caso de dos coeficientes distintos. Y con sólo ellos dos ya se puede dar idea de la reducción de los elementos de volumen que puede suponer este procedimiento frente al del elemento de volumen común en toda la zona considerada. En efecto, el número total de elementos, en un caso y otro, será, respectivamente,

$$N = N_i + N_j = N \left( 2 - \sqrt{\frac{D_i}{D_j}} \right) \quad (5.51)$$

mientras que con  $\Delta x$  único, correspondiente al menor, es decir,  $\Delta x_i$ ,

$$N' = \frac{L_j}{\Delta x_i} = N \sqrt{\frac{D_j}{D_i}} \quad (5.52)$$

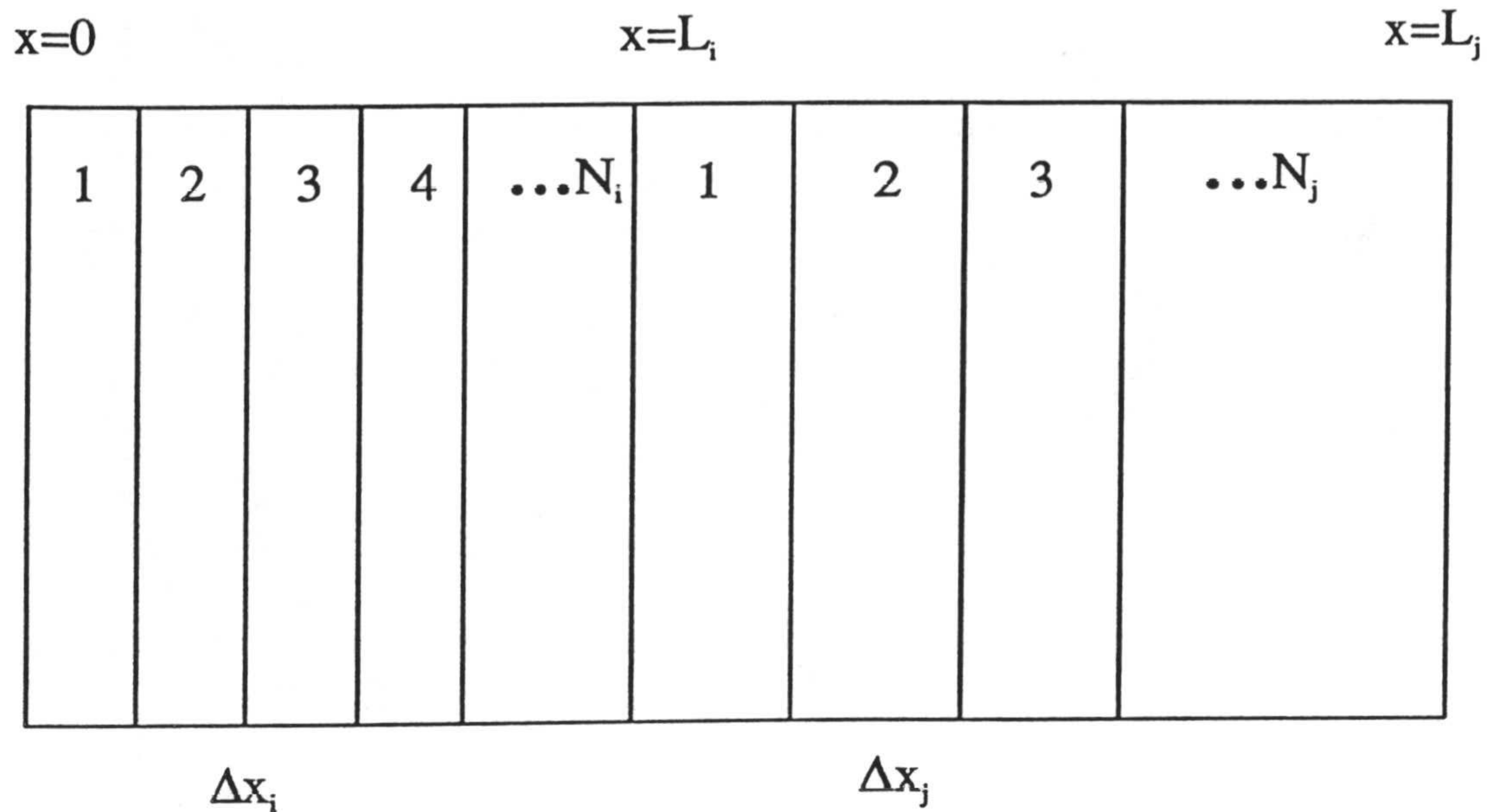


Figura 5.12

Hemos simulado voltamogramas siguiendo este método de reticulación con resultados muy satisfactorios, y considerando coeficientes de difusión distintos para las especies que reaccionan electroquímicamente, que es cuando los voltamogramas se ven afectados, no siéndolo si los coeficientes distintos corresponden a las especies que reaccionan químicamente [41]. Los valores utilizados en la simulación fueron  $\Lambda=9$ ,  $K=1,67$ ,  $D_O=D_Z=10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_R=10^{-11}, 10^{-9}, 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  y  $N=100$ . En este caso,  $\sqrt{D_i/D_j}=10^{-1}$ , resultando que  $N=190$  y  $N^*=1000$ , quedando clara la reducción en el número de compartimentos que supone el procedimiento que hemos seguido. Las curvas correspondientes se encuentran en la Figura 5.13, donde el número  $n$  procede del cociente  $D_O/D_R=10^n$ . En dicha figura se observa que la forma y picos de los voltamogramas son los mismos para todos los casos, produciéndose sólo un desplazamiento en el eje de potenciales en la cantidad  $RT/F \ln \sqrt{D_O/D_R}$  [41], es decir,



$\pm 59\text{mV}$  para los valores con que hemos trabajado.

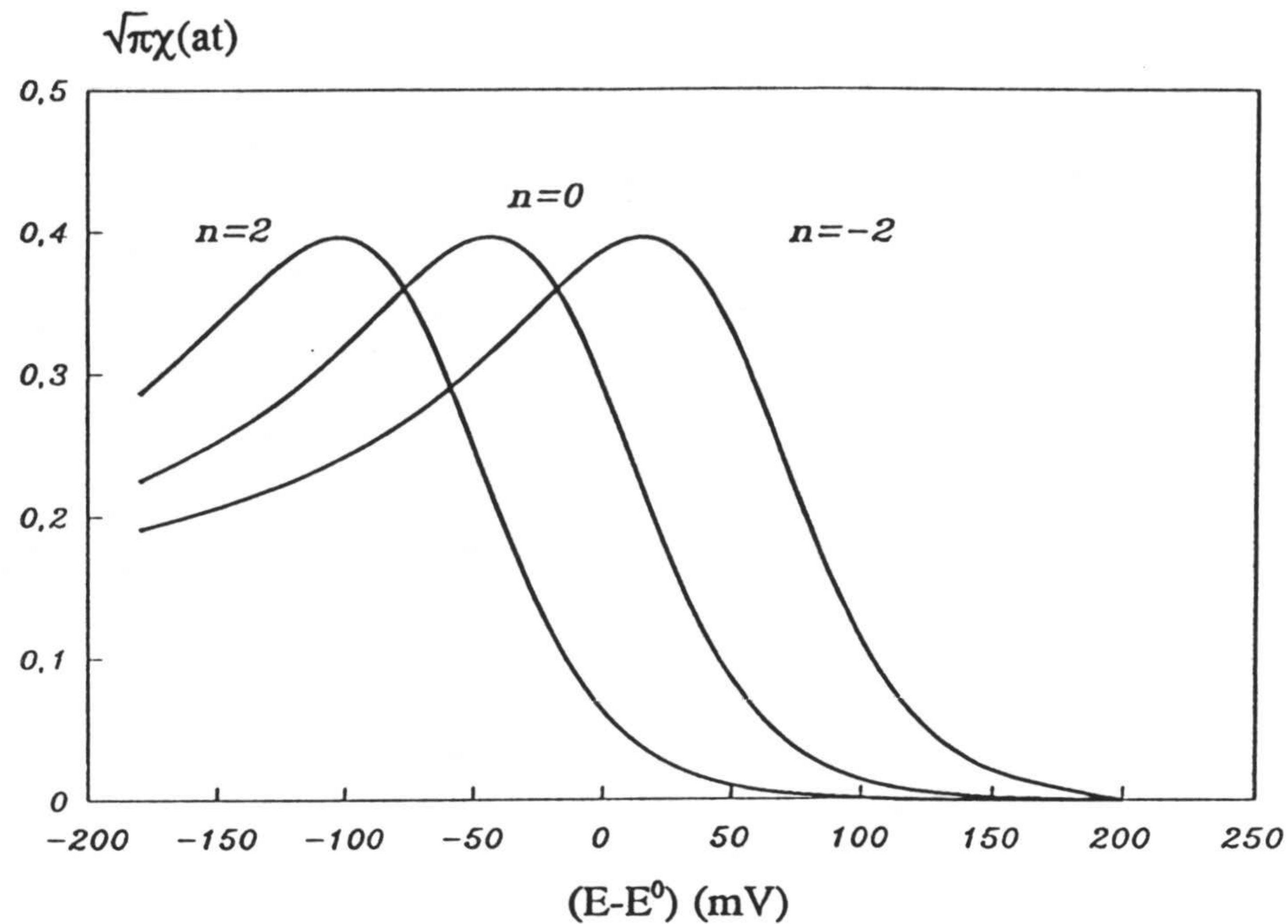


Figura 5.13

#### V.4.- ESQUEMA EC.

##### V.4.1.- RED EQUIVALENTE.

El mecanismo EC tiene una considerable importancia, debido a que incluye un gran número de reacciones orgánicas de electrodo. Ahora, la transferencia de carga va seguida de una reacción química, bien reversible, bien irreversible. Los modelos matemáticos y las redes asociadas, vienen dados en las Tablas V.10-11, y Figuras 5.14-15, respectivamente.

Esquema EC		
Reacciones	$O + ne^- \rightleftharpoons R$	$R \xrightleftharpoons[k'_b]{k'_f} Z$
Ecuaciones diferenciales	$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} - k'_f c_R + k'_b c_Z$	$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2}$
	$\frac{\partial c_Z}{\partial t} = D_Z \frac{\partial^2 c_Z}{\partial x^2} + k'_f c_R - k'_b c_Z$	
Condiciones iniciales y límites generales	$t = 0, x > 0$	$c_O = c_O^*; c_R = c_R^* = 0;$ $c_Z = c_Z^* = 0$
	$t \geq 0, x \rightarrow \infty$	$c_O \rightarrow c_O^*; c_R \rightarrow 0;$ $c_Z \rightarrow 0$
	$t \geq 0, x = 0$	$D_O \frac{\partial c_O}{\partial x} = -D_R \frac{\partial c_R}{\partial x}$  $D_Z \frac{\partial c_Z}{\partial x} = 0$
Condiciones límites en voltametría	$t \geq 0, x = 0$	$i = nFA D_O (\partial c_O / \partial x)$
		$\frac{c_O(0,t)}{c_R(0,t)} = \theta S_\lambda(t)$

Tabla V.10



Esquema EC <sub>i</sub>		
Reacciones	$O + ne^- \rightleftharpoons R, \quad E^0$	$R \xrightarrow{k'} Z$
Ecuaciones diferenciales	$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} - k' c_R$	$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2}$
Condiciones iniciales y límites generales	$t = 0, x > 0$	$c_O = c_O^*; c_R = c_R^* = 0;$
	$t \geq 0, x \rightarrow \infty$	$c_O \rightarrow c_O^*; c_R \rightarrow 0;$
	$t \geq 0, x = 0$	$D_O \frac{\partial c_O}{\partial x} = -D_R \frac{\partial c_R}{\partial x}$
Condiciones límites en voltametría	$t \geq 0, x = 0$	$i = nFA D_O (\partial c_O / \partial x)$
		$\frac{c_O(0,t)}{c_R(0,t)} = \theta S_\lambda(t)$

Tabla V.11

Es también muy interesante el caso en que la reacción química que sigue a la transferencia de carga es una reacción de segundo orden, mecanismo que se suele denominar **dimerización**:



El circuito es análogo al de un proceso EC<sub>i</sub>, con la variante de que la salida de la fuente  $G_f$  es  $\Delta x k_f' c_R^2$  en lugar de  $\Delta x k_f' c_R$ .

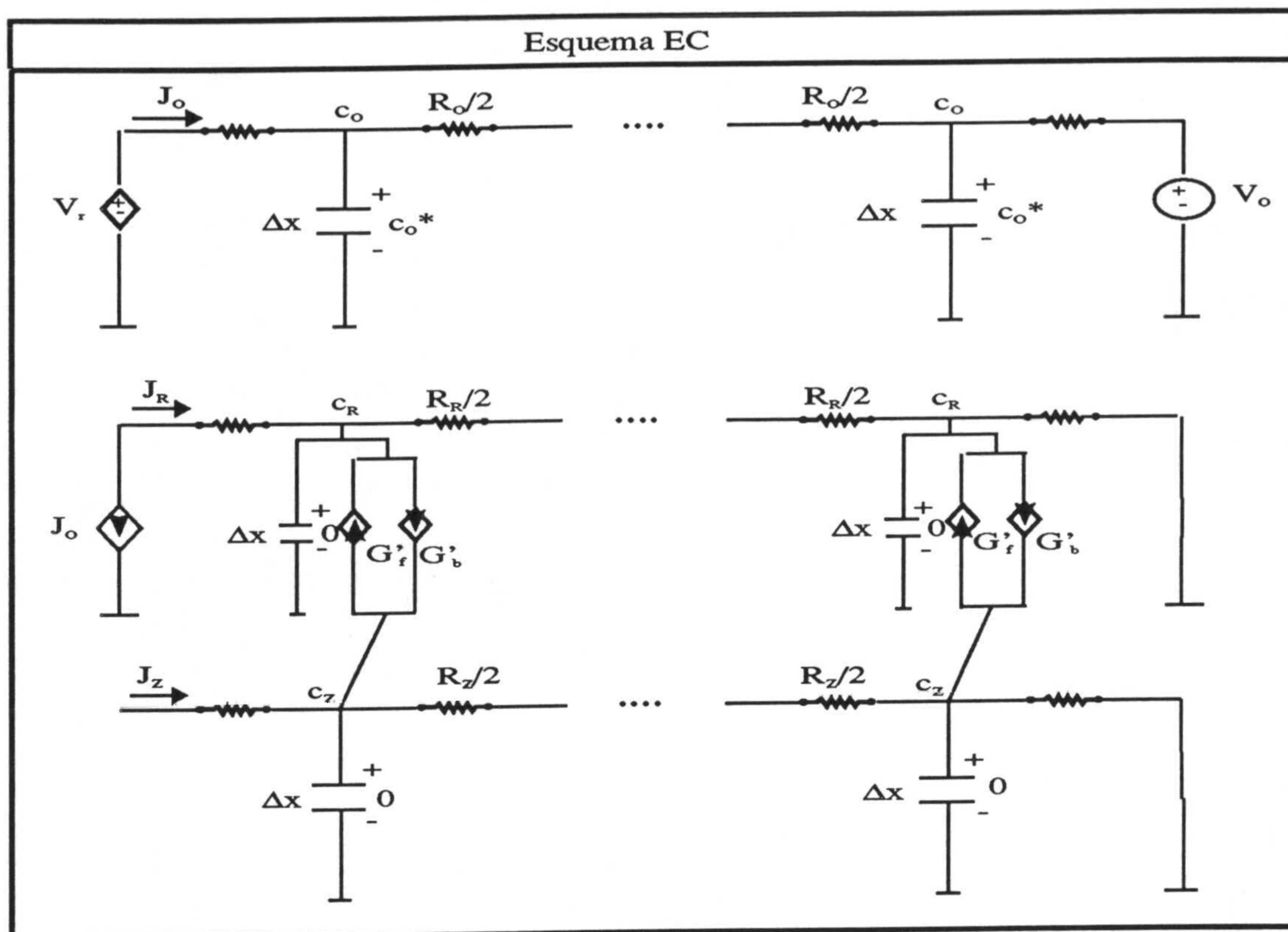


Figura 5.14

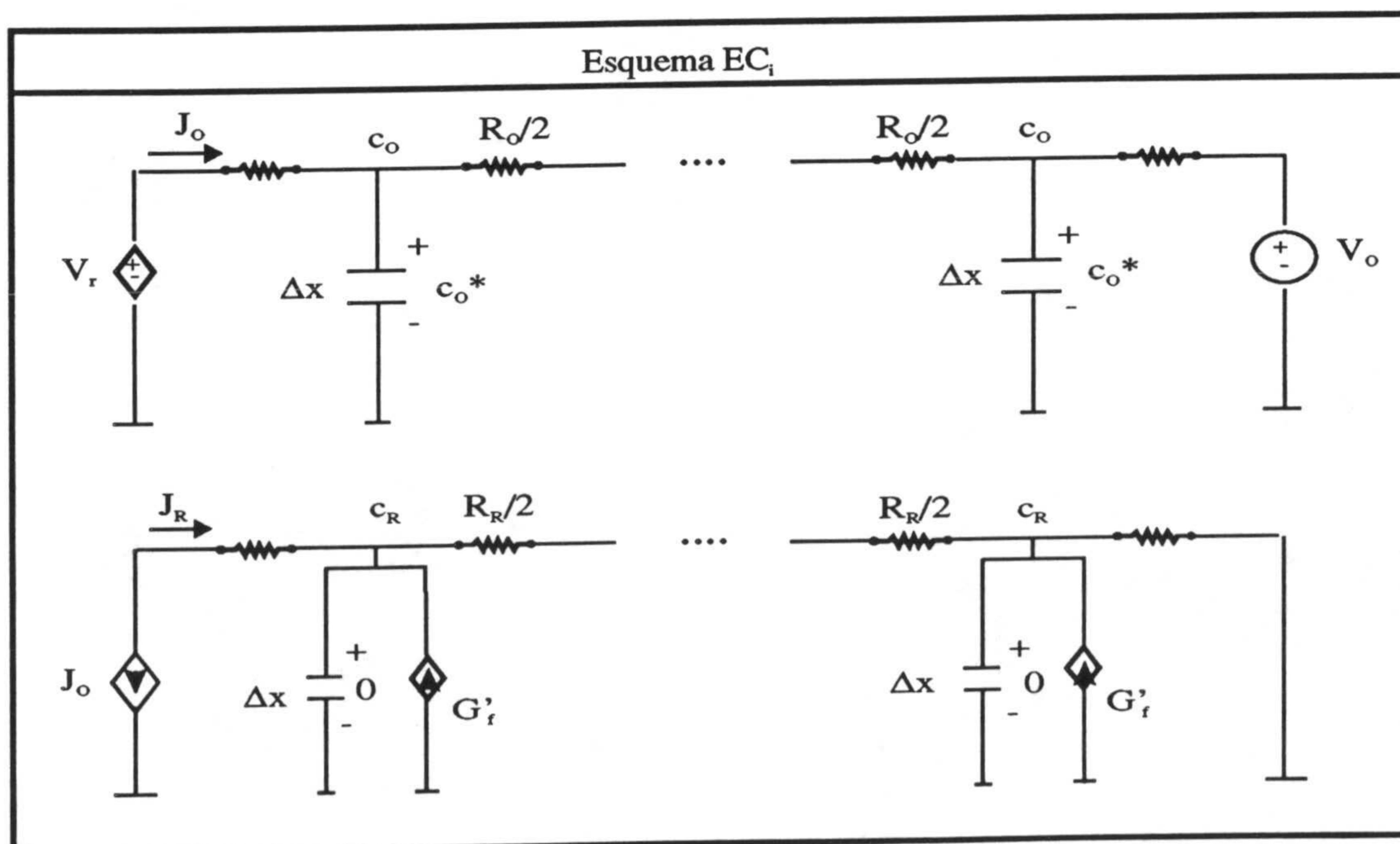
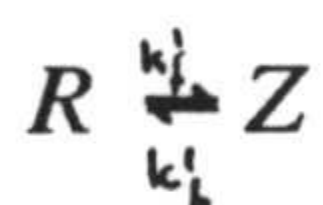


Figura 5.15

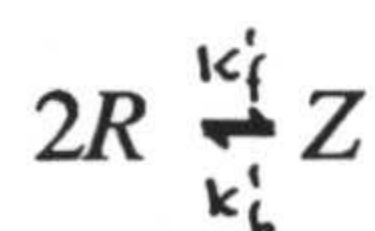


#### V.4.2.- VOLTAMOGRAMAS TEÓRICOS.

La respuesta teórica del mecanismo EC



y sus variantes, como la dimerización



a una variación lineal y cíclica del potencial, ha sido analizada por numerosos investigadores [24, 27, 29, 30, 32, 33, 35, 41, 44, 49, 53, 54, 57, 58].

Los tipos de respuesta que presenta el proceso EC dependen en mucho de la reversibilidad de la reacción de transferencia de carga y de la reacción química acoplada. Si la transferencia de carga es irreversible, la reacción química no tiene influencia en el voltamograma, y el mecanismo EC es indistinguible de un proceso de transferencia de carga irreversible. Dependiendo de la magnitud de los parámetros cinéticos, se pueden distinguir tres casos límites [41], que se encuentran representados en la Figura 5.16, obtenidos de la simulación del modelo en red de la Figura 5.14, y con los parámetros reflejados en la Tabla V.13. En la Tabla V.12 se comparan algunos valores de la simulación con los publicados por Nicholson y Shain [41], mostrando, de nuevo, un excelente acuerdo.



Esquema EC						
(E-E°)- -(RT/F). ln(1+K) (mV)	K $\Lambda^{-1/2}$					
	0,1 [41]	0,1	1,0 [41]	1,0	10,0 [41]	10,0
120	0,008	0,0082	0,005	0,0045	0,001	0,0008
100	0,018	0,0179	0,010	0,0099	0,002	0,0018
80	0,037	0,0378	0,021	0,0213	0,004	0,0040
60	0,079	0,0769	0,046	0,0449	0,009	0,0087
40	0,149	0,1474	0,093	0,0916	0,019	0,0188
30	0,200	0,1973	0,129	0,1278	0,028	0,0275
25	0,227	0,2256	0,152	0,1488	0,033	0,0328
20	0,256	0,2545	0,177	0,1743	0,040	0,0400
15	0,286	0,2841	0,205	0,2006	0,048	0,0478
10	0,316	0,3140	0,235	0,2306	0,058	0,0577
5	0,342	0,3420	0,265	0,2612	0,069	0,0690
0	0,372	0,3688	0,300	0,2933	0,083	0,0823
-5	0,395	0,3922	0,332	0,3257	0,100	0,0983
-10	0,414	0,4118	0,363	0,3560	0,118	0,1159
-15	0,430	0,4282	0,391	0,3858	0,138	0,1375
-20	0,440	0,4384	0,416	0,4099	0,163	0,1602
-30	0,449	0,4477	0,452	0,4469	0,220	0,2166
-40	0,443	0,4425	0,465	0,4630	0,287	0,2824
-50	0,426	0,4270	0,459	0,4599	0,358	0,3515
-60	0,405	0,4057	0,441	0,4430	0,422	0,4144
-80	0,357	0,3587	0,389	0,3920	0,487	0,4825
-100	0,316	0,3168	0,340	0,3420	0,458	0,4598
-120	—	0,2834	—	0,3021	0,395	0,3981
-140	—	0,2577	—	0,2717	0,340	0,3421

Tabla V.12



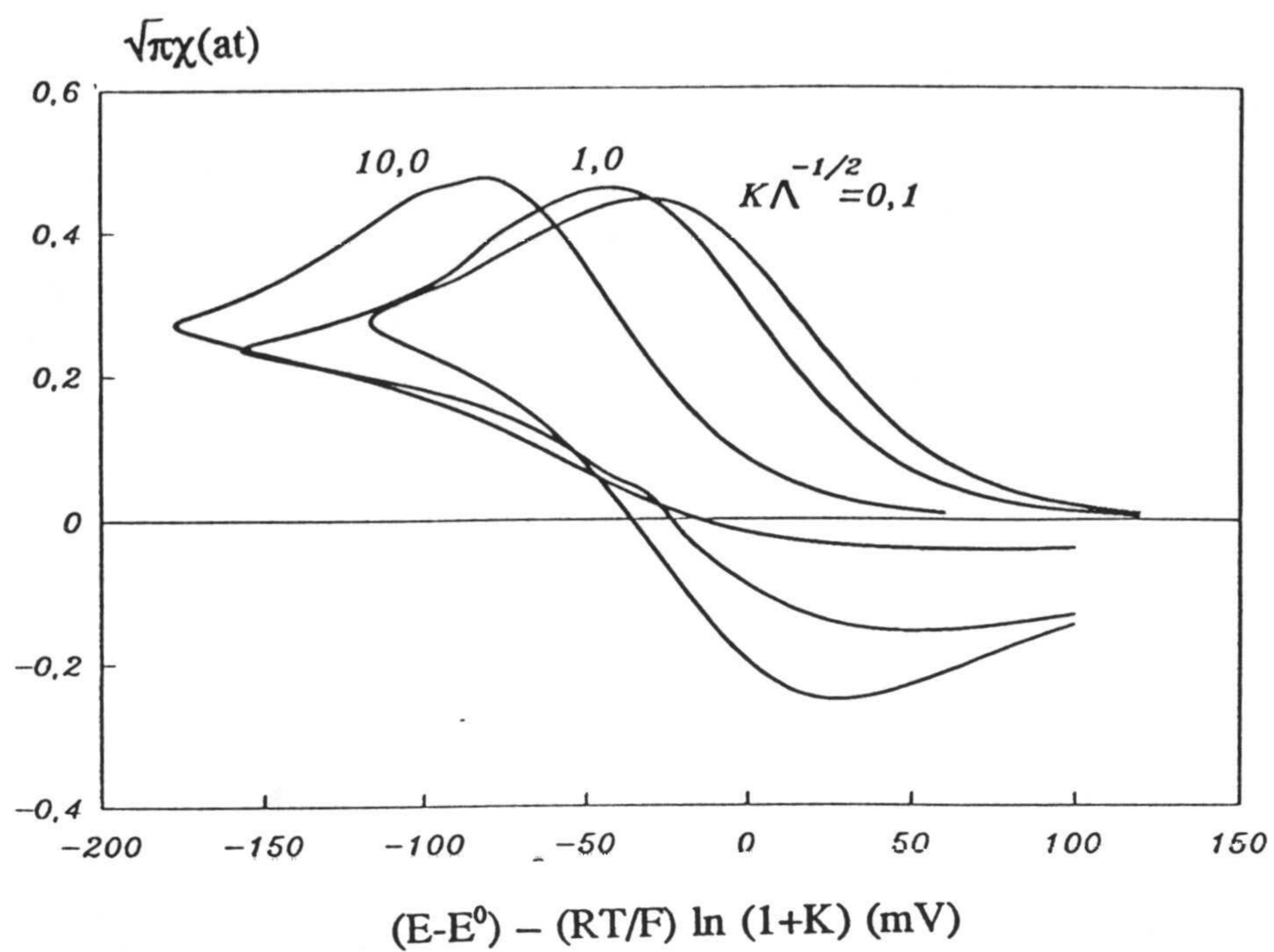


Figura 5.16

Parámetros	Valor
n	1
a	3,892 s <sup>-1</sup>
c <sub>o</sub> *	1M
θ	5768946,3
ΔE <sub>0</sub>	0,01V
ΔE <sub>f</sub>	1V
D	10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
N <sub>d</sub>	100
Δx <sub>d</sub>	4x10 <sup>-6</sup> m
k <sub>r</sub> ' + k <sub>b</sub> '	35

Tabla V.13

De tal simulación se observa que la corriente catódica varía sólo desde 0,446 a 0,496 para una variación de tres órdenes de magnitud en  $K\Lambda^{-1/2}$ , y, por tanto, no es útil para las medidas cinéticas.

La variación del potencial de pico con  $K\Lambda^{-1/2}$  es más útil para caracterizar el sistema. Dicha variación la hemos representado en la Figura 5.17 [41], para  $K\Lambda^{-1/2}=10^{-1}$ , 0,25; 0,50; 1; 2; 3; 5 y 10. Para pequeños valores de  $K\Lambda^{-1/2}$ , la curva se aproxima al comportamiento nernstiano, y el potencial es independiente del valor de  $K\Lambda^{-1/2}$ . En el límite opuesto, el pico de potencial cambia catódicamente en unos 60mV, por cada incremento en 10 de  $K\Lambda^{-1/2}$ .

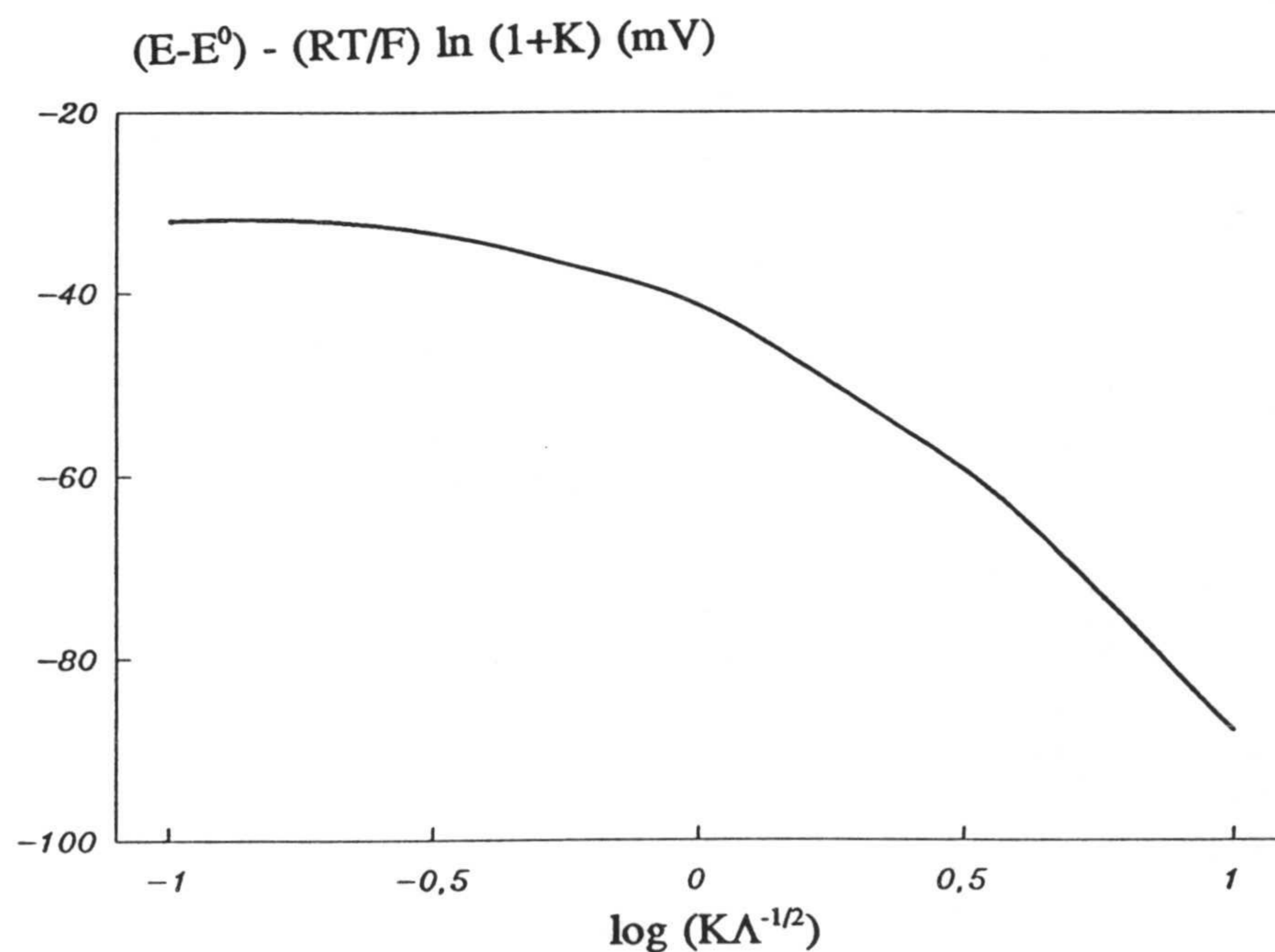


Figura 5.17

En el proceso  $EC_i$ , cuando la reacción química que sigue a la transferencia de carga es irreversible, la constante  $k_b'$  es nula, y el parámetro cinético es  $k_f'/a$ .

La Figura 5.18 y la Tabla V.15 muestran los resultados obtenidos para diferentes



valores de  $k_f'/a$ , de la simulación de la red asociada a dicho proceso (Figura 5.15) y con los valores reflejados en la Tabla V.14.

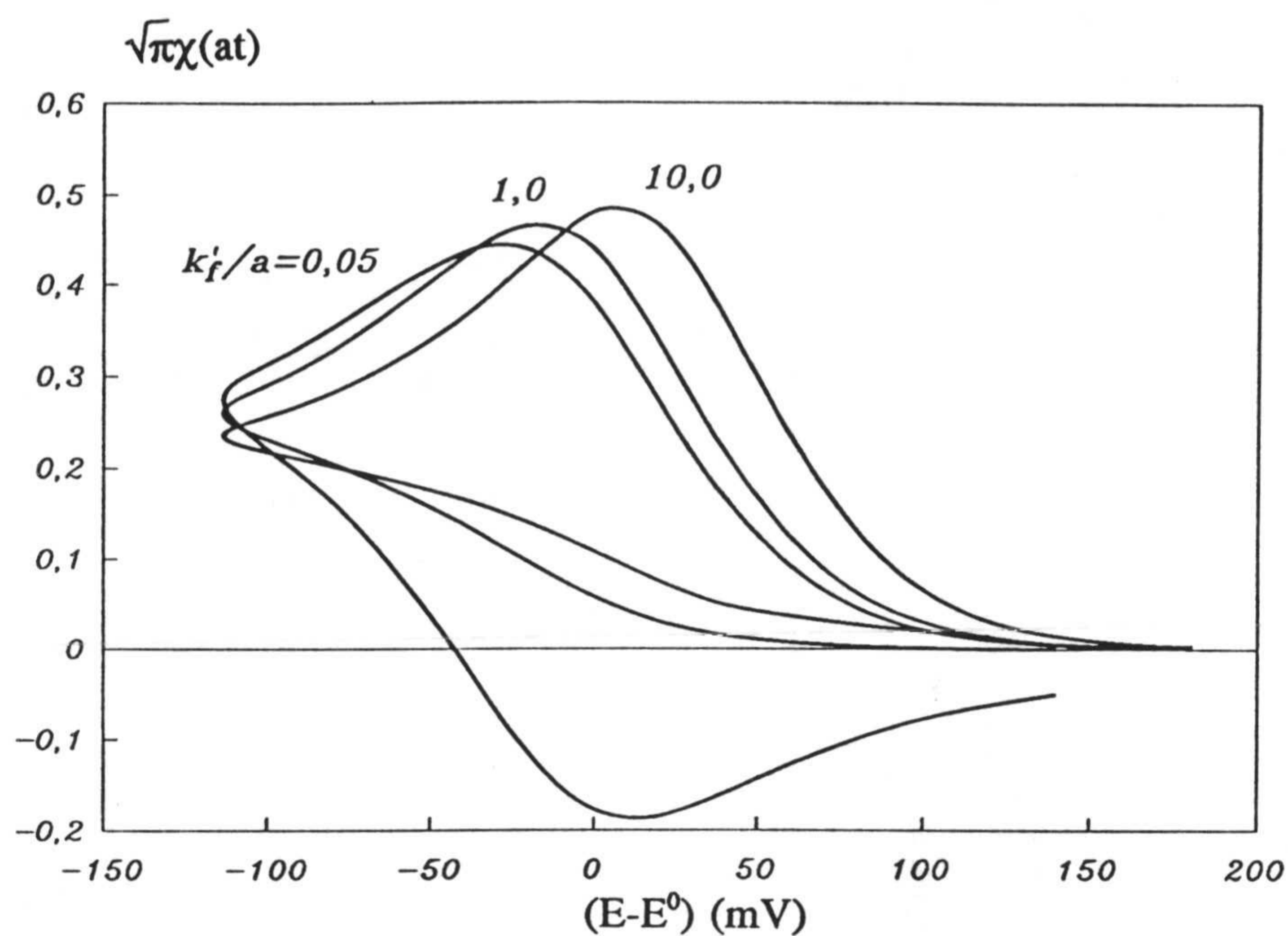


Figura 5.18

Para pequeños valores de  $k_f'/a$  la reacción química tiene poco efecto, y observamos un voltamograma reversible en su potencial normal. En el otro límite, cuando  $k_f'/a$  es grande, se produce un desplazamiento catódico de la onda, y la parte anódica cambia en una cantidad que se corresponde con el posible máximo para el equilibrio completo.



Esquema EC <sub>i</sub>						
E-E <sup>0</sup> (mV)	k'/a					
	0,05	0,05 [41]	1,0	1,0 [41]	10,0	10,0 [41]
160	0,0020	0,003	0,0027	0,003	0,006	0,006
140	0,0044	0,004	0,0060	0,006	0,0132	0,014
100	0,0203	0,020	0,0278	0,027	0,0594	0,062
80	0,0428	0,042	0,0581	0,057	0,1198	0,126
60	0,0868	0,086	0,1160	0,116	0,2229	0,268
50	0,1206	0,120	0,1594	0,160	0,2895	0,303
40	0,1638	0,163	0,2129	0,213	0,3594	0,373
35	0,1877	0,188	0,2421	0,244	0,3942	0,406
30	0,2156	0,216	0,2743	0,276	0,4227	0,435
25	0,2435	0,244	0,3065	0,308	0,4512	0,459
20	0,2733	0,273	0,3382	0,340	0,4681	0,477
15	0,3030	0,303	0,3699	0,371	0,4850	0,488
10	0,3313	0,333	0,3965	0,400	0,4882	0,491
5	0,3596	0,359	0,4231	0,424	0,4914	0,489
0	0,3826	0,384	0,4406	0,443	0,4832	0,481
-5	0,4057	0,405	0,4581	0,458	0,4749	0,469
-10	0,4208	0,423	0,4648	0,467	0,4601	0,455
-15	0,4360	0,435	0,4714	0,471	0,4453	0,439
-20	0,4423	0,444	0,4683	0,470	0,4285	0,422
-25	0,4485	0,448	0,4652	0,464	0,4116	0,405
-30	0,4471	0,448	0,4552	0,456	0,3956	0,389
-40	0,4384	0,445	0,4317	0,431	0,3653	0,360
.. -60	0,3987	0,399	0,3756	0,375	0,3167	0,312
-80	0,3520	0,351	0,3263	0,325	0,2817	
-100	0,2995	0,311	0,2846		0,2548	

Tabla V.14



Una importante variante del mecanismo EC es la **dimerización**, en la cual dos moléculas de R se combinan en la reacción química irreversible acoplada para formar el producto Z, y que hemos simulado con la red anterior (Figura 5.15), con los valores para los parámetros utilizados por Olmstead et al. [58]. Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla V.16, cuyos parámetros de simulación están recogidos en la Tabla V.15.

Parámetros	Valor
n	1
a	3,892 s <sup>-1</sup>
c <sub>o</sub> *	1M
θ	5768946,3
ΔE <sub>0</sub>	0,01V
ΔE <sub>r</sub>	1V
D	10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
N <sub>d</sub>	100
Δx <sub>d</sub>	4x10 <sup>-6</sup> m

Tabla V.15

Es necesario hacer notar, que en los casos en que  $k_f c_o^* / a = 24$  y  $100$ , es  $\Delta x_r < \Delta x_d$ , por lo que será necesario considerar para la simulación dos zonas correspondientes a la capa de reacción y de difusión, de longitudes  $5\mu$  y  $100\Delta x_d$ , respectivamente.

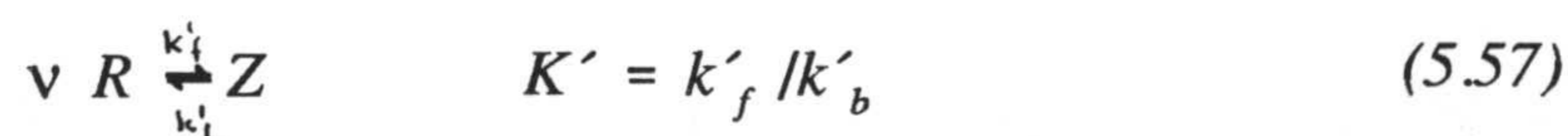
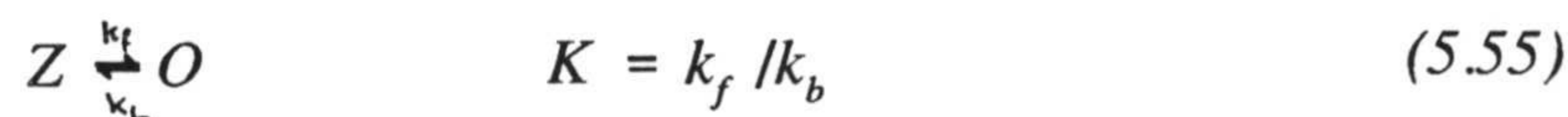
Esquema EC <sub>idim</sub>		
$k'c_o^*/a$	$\sqrt{\pi}\chi_p(at)$	$\sqrt{\pi}\chi_p(at)$ [57]
0,0050	0,4465	0,447
0,0100	0,4468	0,447
0,0150	0,4468	0,447
0,0250	0,4473	0,448
0,0400	0,4478	0,448
0,0625	0,4488	0,449
0,1000	0,4511	0,450
0,1500	0,4517	0,452
0,2250	0,4540	0,454
0,3250	0,4570	0,457
0,4750	0,4605	0,461
0,6750	0,4647	0,465
1,0000	0,4695	0,470
1,5000	0,4756	0,476
2,7000	0,4857	0,486
6,0000	0,4976	0,499
24,000	0,5116	0,514
100,00	0,5197	

Tabla V.16

### V.5.- GENERALIZACIÓN DEL MODELO.

Los distintos mecanismos vistos en este capítulo pueden englobarse en uno más general, hipotético, que obedece a la secuencia CEC:





donde  $k_f$ ,  $k'_f$  y  $k_b$ ,  $k'_b$  son las constantes de velocidad de ida y vuelta, respectivamente, y  $K$  y  $K'$  son las constantes de equilibrio. Bajo condiciones de difusión lineal semiinfinita de las especies  $O$ ,  $R$  y  $Z$  hacia un electrodo plano, el mecanismo podrá ser descrito por el siguiente conjunto de ecuaciones en derivadas parciales:

$$\frac{\partial c_Z}{\partial t} = D_Z \frac{\partial^2 c_Z}{\partial x^2} - k_f c_Z + k_b c_O + k'_f c_R^v - k'_b c_Z \quad (5.58)$$

$$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} + k_f c_Z - k_b c_O \quad (5.59)$$

$$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} - k'_f c_R^v + k'_b c_Z \quad (5.60)$$

supuestos los coeficientes de difusión constantes para todas las especies, ecuaciones que incluyen las correspondientes a otros esquemas más sencillos. Así, el caso en que todas las constantes de velocidad son cero da lugar a una transferencia de carga simple; si las constantes  $k'_f$  y  $k'_b$  son nulas se tiene el proceso CE; si  $k_f$  y  $k_b$  son cero, estamos ante un esquema EC, que para el caso en que  $v=2$  es un mecanismo de dimerización; etc, amén de todos los casos irreversibles a que dan lugar cada uno de ellos. La red asociada a las ecuaciones de transporte anteriores tiene la forma habitual que se muestra en la Figura 5.19.a), donde las fuentes controladas tienen por salidas,

$$G_Z = \Delta x(-k_f c_Z + k_b c_O + k'_f c_R^v - k'_b c_Z) \quad (5.61)$$

$$G_O = \Delta x(k_f c_Z - k_b c_O) \quad (5.62)$$

$$G_R = \Delta x(-k'_f c_R^v + k'_b c_O) \quad (5.63)$$

Las fuentes asociadas a  $O$  y  $R$  pueden ser divididas cada una de ellas en dos,  $G_f = \Delta x k_f c_Z$ ,  $G_b = -\Delta x k_b c_O$ ,  $G'_f = -\Delta x k'_f c_R^v$  y  $G'_b = \Delta x k'_b c_O$ , respectivamente; además la correspondiente a  $Z$  puede ser obtenida de las anteriores, pues  $G_Z = -(G_O + G_R) = -G_f + G_b + G'_f - G'_b$ . Esto significa que se pueden conectar las tres especies mostrando los acoplamientos de flujo y concentración existentes entre ellas, como queda explícito en la Figura 5.19.b)

Además, las condiciones de contorno que se han venido especificando para distintos procesos pueden ahora, incorporarse al circuito anterior, dando lugar a la red del esquema CEC bajo condiciones de voltametría. Este modelo general se muestra en la Figura 5.19.c), mientras que en la Tabla V.17 se especifican los valores de los parámetros asociados a distintos mecanismos parciales.



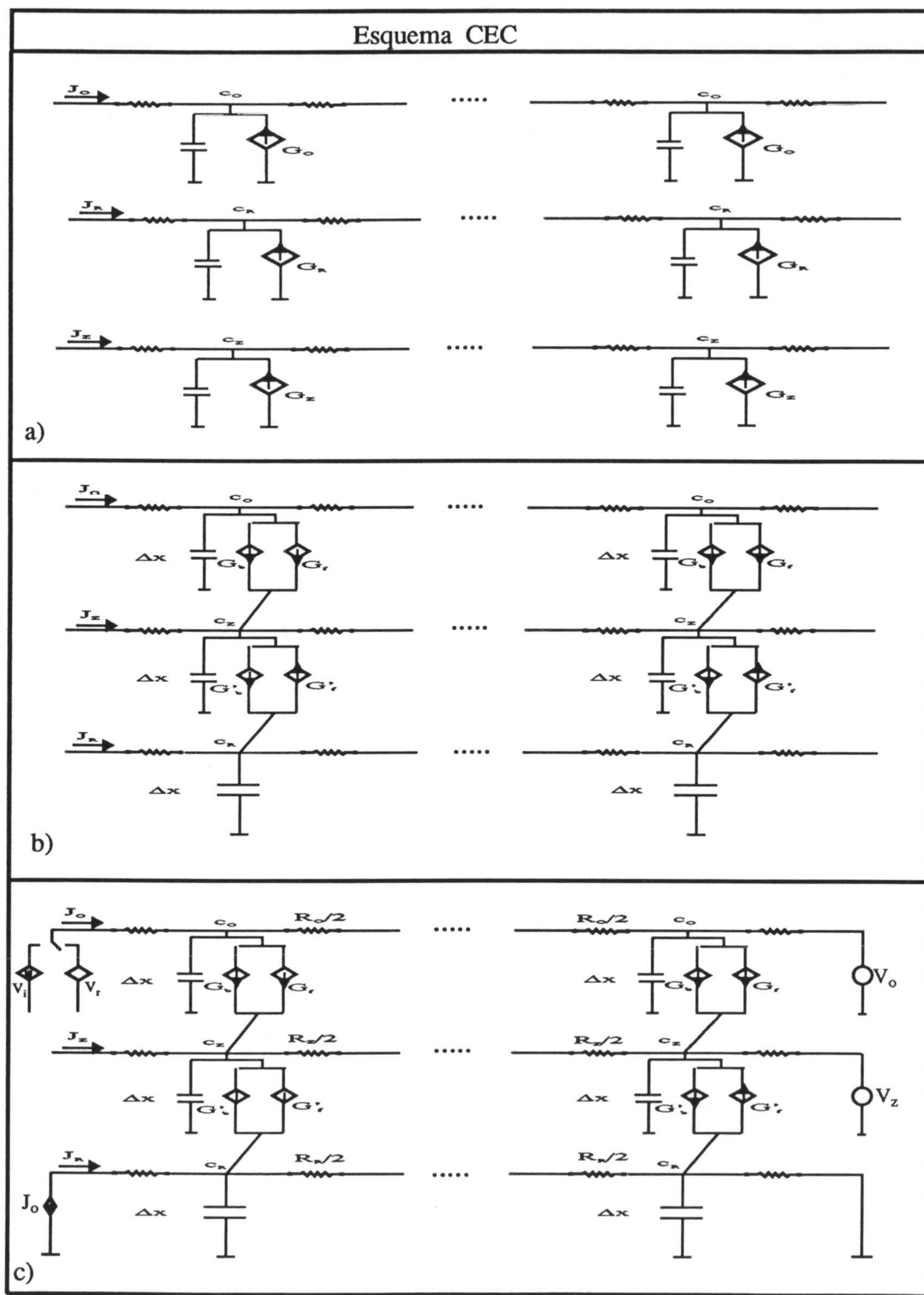


Figura 5.19

Esquema	$\nu$	$k_f$	$k_b$	$k'_f$	$k'_b$	$V_o$	$V_z$	$\frac{V_r o}{V_i}$
E	—	0	0	0	0	$c_o^*$	0	$V_r$
$E_i$	—	0	0	0	0	$c_o^*$	0	$V_i$
CE	—	$\neq 0$	$\neq 0$	0	0	$\frac{Kc^*}{(1+K)}$	$\frac{c^*}{(1+K)}$	$V_r$
$C_iE$	—	$\neq 0$	0	0	0	$\frac{Kc^*}{(1+K)}$	$\frac{c^*}{(1+K)}$	$V_r$
$CE_i$	—	$\neq 0$	$\neq 0$	0	0	$\frac{Kc^*}{(1+K)}$	$\frac{c^*}{(1+K)}$	$V_i$
$C_iE_i$	—	$\neq 0$	0	0	0	$c_o^*$	0	$V_i$
EC	1	0	0	$\neq 0$	$\neq 0$	$c_o^*$	0	$V_r$
$EC_i$	1	0	0	$\neq 0$	0	$c_o^*$	0	$V_r$
$E_iC$	1	0	0	$\neq 0$	$\neq 0$	$c_o^*$	0	$V_i$
$E_iC_i$	1	0	0	$\neq 0$	0	$c_o^*$	0	$V_i$
EC dim.	2	0	0	$\neq 0$	$\neq 0$	$c_o^*$	0	$V_r$
$EC_i$ dim.	2	0	0	$\neq 0$	0	$c_o^*$	0	$V_r$

Tabla V.17



**V.6.- REFERENCIAS.**

- [1] Z. Galus, H. Lee, R. Adams, *J. Electroanal. Chem.*, 5 (1963) 17.
- [2] Z. Galus, R. Adams, *J. Phys. Chem.*, 862 (1963) 67.
- [3] W. Kemula, Z. Kublik, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Chim. Geol. et Geograph.*, 6 (1958) 661.
- [4] H. H. Killa, R. H. Philp, *J. Electroanal. Chem.*, 175 (1984) 2407.
- [5] H. H. Killa, E. E. Mercer, R. H. Philp, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 2407.
- [6] D. Lexa, P. Rentien, J. M. Saveant, F. Xu, *J. Electroanal. Chem.*, 191 (1985) 253.
- [7] S. Piazza, H. M. Kükne, H. Tributsen, *J. Electroanal. Chem.*, 196 (1985) 53.
- [8] T. Singh, J. Duit, *J. Electroanal. Chem.*, 196 (1985) 35.
- [9] G. S. Alberts, I. Shain, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1850.
- [10] K. Aoki, K. Honda, K. Tokuda, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, 182 (1985) 267.
- [11] G. Codina, G. Sánchez, A. Aldaz, *J. Electrochim. Acta*, 36 (1990) 1129.
- [12] R. G. Compton, M. B. G. Pilkington, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 85 (1989) 2255.
- [13] D. K. Cope, C. H. Scott, D. E. Tallman, *J. Electroanal. Chem.*, 285 (1990) 49.
- [14] S. W. Feldberg, M. L. Bowers, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, 215 (1986) 11.
- [15] D. Garreau, P. Hapiot, J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, 281 (1990) 73.
- [16] E. D. Moorhead, M. M. Stephens, *J. Electroanal. Chem.*, 282 (1990) 1.
- [17] R. S. Parikh, K. C. Liddell, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1989) 679.
- [18] P. Perone, C. Evins, *Anal. Chem.*, 37 (1965) 1643.
- [19] J. E. Randles, *Can. J. Chem.*, 37 (1959) 238.



- 
- [20] P. G. Santangelo, G. M. Miskelly, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 6128.
- [21] M. M. Stephens, E. D. Moorhead, *J. Electroanal. Chem.*, 220 (1987) 1.
- [22] D. Britz, *J. Electroanal. Chem.*, 352 (1993) 17.
- [23] J. D. E. McIntyre, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 1196.
- [24] M. Rudolph, *J. Electroanal. Chem.*, 338 (1991) 13.
- [25] I. Ruzic, S. W. Feldberg, *J. Electroanal. Chem.*, 50 (1974) 153.
- [26] S. W. Feldberg, *J. Electroanal. Chem.*, 127 (1981) 1.
- [27] S. W. Feldberg, *J. Electroanal. Chem.*, 290 (1990) 49.
- [28] L. Nadjo, J. M. Saveant, K. B. Su, *J. Electroanal. Chem.*, 196 (1985) 23.
- [29] P. Hertl, B. Speiser, *J. Electroanal. Chem.*, 235 (1987) 57.
- [30] P. Hertl, B. Speiser, *J. Electroanal. Chem.*, 250 (1988) 237.
- [31] D. L. Piron, H. Kohler, N. Massé, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 445.
- [32] B. Speiser, S. Pons, A. Rieker, *Electrochim. Acta*, 27 (1982) 1171.
- [33] B. Speiser, *J. Electroanal. Chem.*, 171 (1984) 85.
- [34] P. Urban, B. Speiser, *J. Electroanal. Chem.*, 241 (1988) 17.
- [35] P. Hertl, B. Speiser, *J. Electroanal. Chem.*, 217 (1987) 225.
- [36] A. Sevcik, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 13 (1948) 349.
- [37] A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochimie. Principes, methodes et applications.", Masson, 1983, Paris.
- [38] P. W. Tuinenga, "SPICE: A guide to circuit simulation and analysis using PSPICE", Prentice Hall, New Jersey, 1992.
- [39] J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.*, 44 (1948) 327.
- [40] P. Delahay, *J. Am. Soc.*, 75 (1953) 1190.



- 
- [41] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 706.
- [42] D. Britz, *J. Electroanal. Chem.*, 240 (1988) 17.
- [43] A. Demortier, C. Jehoulet, *J. Electroanal. Chem.*, 283 (1990) 15.
- [44] D. Evans, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 739.
- [45] T. C. Kavanaugh, M. S. Friedrichs, R. A. Friesner, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, 283 (1990) 1.
- [46] A. M. Keightley, J. C. Myland, K. B. Oldman, P. G. Symons, *J. Electroanal. Chem.*, 322 (1992) 25.
- [47] A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, 191 (1985) 185.
- [48] W. H. Reinmuth, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 1446.
- [49] B. Speiser, A. Rieker, *J. Electroanal. Chem.*, 102 (1973) 1.
- [50] J. Horno, M. T. García-Hernández, C. F. González-Fernández, *J. Electroanal. Chem.*, (1994), en prensa.
- [51] C. F. González-Fernández, M. T. García-Hernández, J. Horno, *Collect. Czech. Commun.*, 57 (1992) 1373.
- [52] A. Y. Gokhshtein, Y. P. Gokhshtein, *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, 131 (1960) 601.
- [53] L. Nadjo, J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, 48 (1973) 113.
- [54] J. M. Saveant, E. Vianello, *Electrochim. Acta*, 8 (1963) 905.
- [55] J. M. Saveant, E. Vianello, *Electrochim. Acta*, 12 (1967) 629.
- [56] J. M. Saveant, F. Xu, *J. Electroanal. Chem.*, 208 (1986) 197.
- [57] M. F. Nielsen, *Acta Chem. Scand.*, A41 (1987) 423.
- [58] M. L. Olmstead, R. G. Hamilton, R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 260

## **VI.- MODELO EN RED GENERAL. ESQUEMA CUADRADO.**

**VI.1.- Introducción.**

**VI.2.- Implementación de un esquema general.**

**VI.3.- Esquemas catalíticos.**

**VI.3.1.-  $EC_{cat}$ .**

**VI.3.2.-  $CE_{cat}$ .**

**VI.4.- Esquema ECE.**

**VI.5.- Esquema cuadrado.**

**VI.5.1.- Modelos matemático y en red.**

**VI.5.2.- Simulación. Comparación de métodos.**

**VI.6.- Referencias.**



## VI.1.- INTRODUCCIÓN.

Hemos finalizado el capítulo anterior proponiendo una red que engloba, entre otros, todos los esquemas previamente estudiados en el mismo. Esta idea puede ampliarse, sin ninguna dificultad adicional, buscando un modelo en red válido para todos los mecanismos tratados, incluidos los ECE y catalíticos, ya simulados bajo condiciones cronoamperométricas. E, incluso, diseñado con la suficiente generalidad, que incluya como otro caso particular, el esquema cuadrado, sin y con reacción cruzada. Ello permite unificar el tratamiento de un gran número de mecanismos electroquímicos, y mostrar la versatilidad de los modelos en red, que con pequeños cambios son capaces de incorporar las características de cada uno de aquellos. Además, su simulación posibilita, una vez más, comprobar la fiabilidad del método de redes, pero, sobre todo, nos va a permitir conectar con el problema computacional asociado a la simulación del esquema cuadrado cuando presenta rigidez (stiffness) matemática, debido a una capa de reacción de espesor mucho menor que el de la capa de difusión.

Las dificultades que surgen en la obtención de voltamogramas teóricos correspondientes a esquemas cuadrados, ha venido a constituir la piedra de toque con que calificar un determinado método de simulación y, en consecuencia, tal esquema resulta ser un excelente test para comparar la eficiencia y precisión de distintos métodos, y en particular, el método de redes.

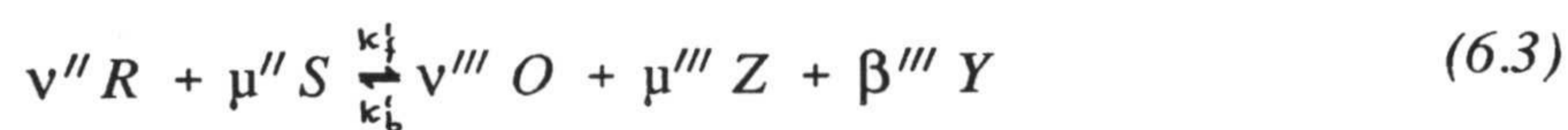
El capítulo se ha estructurado comenzando con la propuesta de una red general, a partir de la cual se han simulado voltamogramas asociados a los esquemas catalítico, ECE y cuadrado. Los primeros, para completar su estudio bajo condiciones



voltamétricas. El esquema cuadrado, como origen de problemas de computación y como mecanismo que nos ha permitido contrastar distintas metodologías para simular el comportamiento de procesos electroquímicos.

## VI.2.- IMPLEMENTACIÓN DE UN ESQUEMA GENERAL.

Vamos a considerar un esquema reactivo lo suficientemente general como para englobar, entre otros, todos los mecanismos ya considerados en los capítulos precedentes y, además, el esquema cuadrado con reacción cruzada. Este puede ser el siguiente:



Las ecuaciones que lo describen son



$$\frac{\partial c_Z}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_Z}{\partial x^2} - k_f c_Z^v c_V^\mu + k_b c_O^v c_P^\mu + k_f' c_R^v c_S^\mu - k_b' c_O^v c_Z^\mu c_Y^\beta + k_f'' c_O c_Y - k_b'' c_R c_Z \quad (6.6)$$

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_V}{\partial x^2} - k_f c_Z^v c_V^\mu + k_b c_O^v c_P^\mu \quad (6.7)$$

$$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} + k_f c_Z^v c_V^\mu - k_b c_O^v c_P^\mu + k_f' c_R^v c_S^\mu - k_b' c_O^v c_Z^\mu c_Y^\beta + k_f'' c_O c_Y - k_b'' c_R c_Z \quad (6.8)$$

$$\frac{\partial c_P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_P}{\partial x^2} + k_f c_Z^v c_V^\mu - k_b c_O^v c_P^\mu \quad (6.9)$$

$$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_Z}{\partial x^2} - k_f' c_R^v c_S^\mu + k_b' c_O^v c_Z^\mu c_Y^\beta + k_f'' c_O c_Y - k_b'' c_R c_Z \quad (6.10)$$

$$\frac{\partial c_S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_S}{\partial x^2} - k_f' c_R^v c_S^\mu + k_b' c_O^v c_Z^\mu c_Y^\beta \quad (6.11)$$

$$\frac{\partial c_Y}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_Y}{\partial x^2} + k_f' c_R^v c_S^\mu - k_b' c_O^v c_Z^\mu c_Y^\beta - k_f'' c_O c_Y + k_b'' c_R c_Z \quad (6.12)$$

La construcción del circuito equivalente para este sistema pasa por análogos estadíos a los vistos en esquemas anteriores, dando lugar al modelo en red general de la Figura 6.1, donde hemos utilizado la notación

$$G_1 = \Delta x (k_f c_Z^v c_V^u - k_b c_O^v c_P^u) \quad (6.13)$$

$$G_2 = \Delta x (k'_f c_R^{v''} c_S^{u''} - k'_b c_O^{v'''} c_Z^{u'''} c_Y^{\beta'''}) \quad (6.14)$$

$$G_3 = \Delta x (k''_f c_O c_Y - k''_b c_R c_Z) \quad (6.15)$$

lo que permite las conexiones que se muestran entre distintas ramas.

Se han incluido también condiciones de contorno generales, en la forma de fuentes constantes de tensión, en  $x=L$ , y de fuentes controladas, en  $x=0$ , en la forma habitual en que venían especificándose las mismas en anteriores circuitos, para condiciones voltamétricas. Naturalmente, el valor concreto de la salida de la fuente o el tipo específico de la misma, depende del esquema a considerar. En la Tabla VI.1 se recogen el valor y clase de fuente, y valor de los coeficientes estequiométricos no nulos, así como las constantes de la velocidad de reacción para distintos esquemas analizados. Las fuentes de tensión  $V_{r1}$  y  $V_{r2}$  que figuran en los mecanismos EC<sub>1</sub>E y CUA, corresponden a las ramas de las sustancias O y Z, respectivamente.



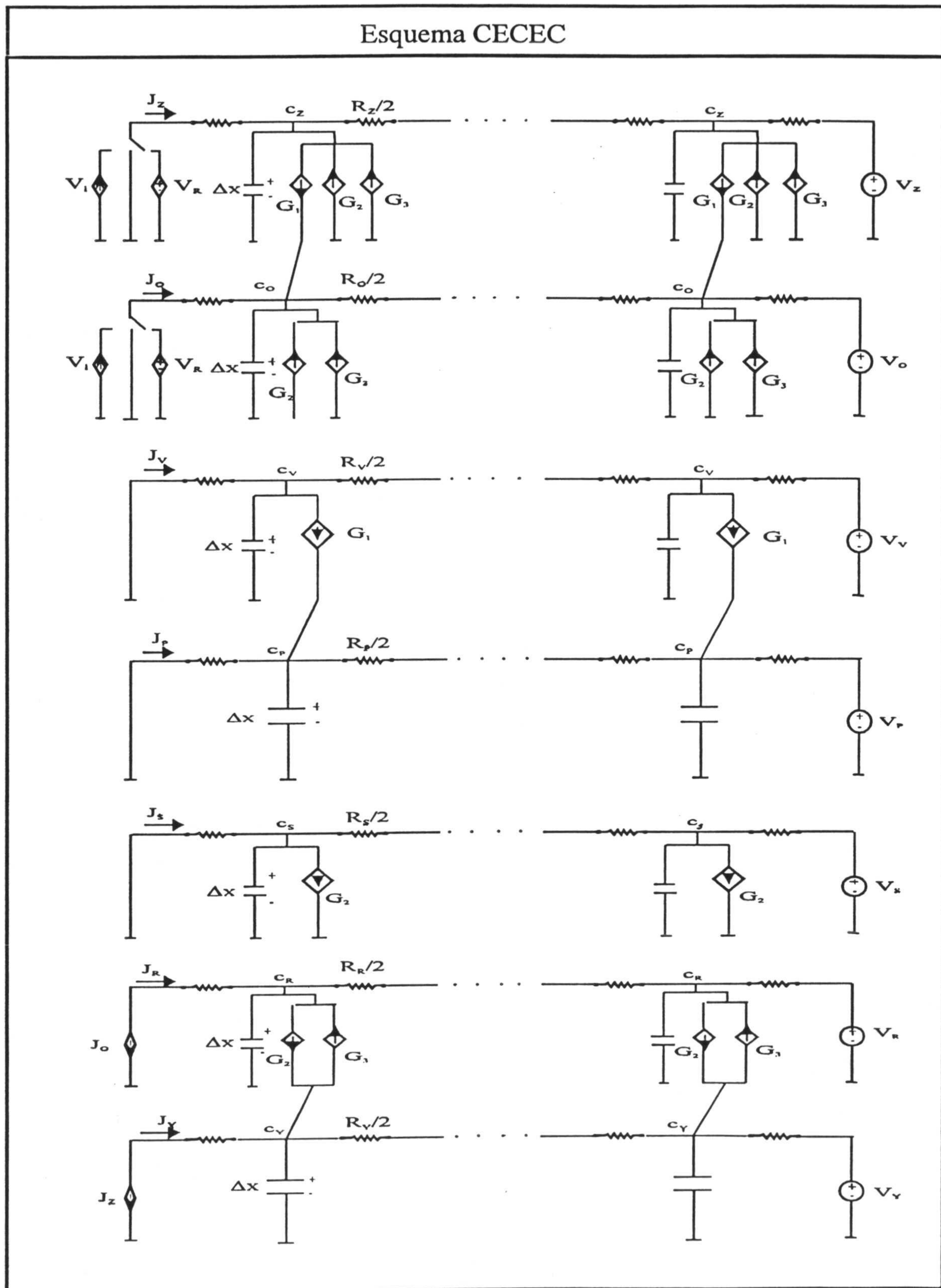


Figura 6.1

	$v^i, \mu^j, \beta^l$	$k_f$	$k_b$	$k'_f$	$k'_b$	$k''_f$	$k''_b$	$V_r$ o $V_i$	$V_Z$	$V_V$	$V_O$	$V_P$	$V_R$	$V_S$	$V_Y$
E	-----	0	0	0	0	0	0	$V_r = c_R \theta S_\lambda$	0	0	$c_O^*$	0	0	0	0
$E_i$	-----	0	0	0	0	0	0	$V_i = c_O k_i e^{bt}$	0	0	$c_O^*$	0	0	0	0
CE	$v=v'=1$			0	0	0	0	$V_r = c_R \theta S_\lambda$	$\frac{c^*}{1+K}$	0	$\frac{Kc^*}{1+K}$	0	0	0	0
$CE_i$	$v=v'=1$			0	0	0	0	$V_i = c_O k_i e^{bt}$	$\frac{c^*}{1+K}$	0	$\frac{Kc^*}{1+K}$	0	0	0	0
EC	$v''=\mu'''=1$	0	0			0	0	$V_r = c_R \theta S_\lambda$	0	0	$c_O^*$	0	0	0	0
$EC_i$	$v''=\mu'''=1$	0	0		0	0	0	$V_r = c_R \theta S_\lambda$	0	0	$c_O^*$	0	0	0	0
$EC_{i,dim}$	$v''=2$ $\mu'''=1$	0	0		0	0	0	$V_r = c_R \theta S_\lambda$	0	0	$c_O^*$	0	0	0	0
$EC_{cat}$	$v''=\mu''=$ $v'''=1$	0	0		0	0	0	$V_r = c_R \theta S_\lambda$	0	0	$c_O^*$	0	0	0	0
$EC_{i,cat}$	$v''=\mu''=$ $v'''=1$	0	0		0	0	0	$V_i = c_O k_i e^{bt}$	0	0	$c_O^*$	0	0	0	0
$CE_{cat}$	$v=v'=\mu'=1$			0	0	0	0	$V_r = c_R \theta S_\lambda$	$c_Z^*$	0	$c_O^*$	$c_P^*$	0	0	
$EC_i E$	$v''=\mu'''=1$	0	0			0	0	$V_{r1} = c_R \theta_1 S_\lambda$ $V_{r2} = c_Y \theta_2 S_\lambda$	0	0	$c_O^*$	0	0	0	0
CUA.	$v=v'=$ $v''=\beta'''=1$	$k_{b1}$	$k_{f1}$	$k_{f2}$	$k_{b2}$	$k_{cf}$	$k_{cb}$	$V_{r1} = c_R \theta_1 S_\lambda$ $V_{r2} = c_Y \theta_2 S_\lambda$	$K_2 c_O^*$	0	$c_O^*$	0	$\frac{c_O^*}{\theta_1}$	0	$K_1 \theta_2$

Tabla VI.1



### VI.3.- ESQUEMAS CATALÍTICOS.

#### VI.3.1.- EC<sub>cat</sub>.

Comencemos con la simulación de esquemas de reacción catalíticos, en los que siempre se pone en juego una especie no electroactiva en la reacción química consecutiva acoplada que regenera la especie de partida, como en



Usualmente se supone que S está presente en exceso ( $c_s^* \gg c_o^*$ ) de forma que la concentración no varía prácticamente en el tiempo de experimentación y la reacción (17) puede ser considerada, entonces, como de pseudo-primer orden, con lo que  $G_2 = \Delta x k'_f c_R$ . En estas condiciones, el parámetro cinético  $\Lambda$  es

$$\Lambda = \frac{k'_f}{a} \quad (6.18)$$

Es interesante estudiar, además, la posibilidad de que la reacción electroquímica sea irreversible



en cuyo caso el parámetro cinético será

$$\Lambda = \frac{k'_f}{b} \quad (6.21)$$

Esquema catalítico		
Reacciones	Reversible	Irreversible
		$O + n e^- \rightleftharpoons R$ $R + S \rightarrow O$
Ecuaciones diferenciales	$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} + k'_f c_R - k'_b c_O$ $\frac{\partial c_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} - k'_f c_R + k'_b c_O$	$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} + k'_f c_R$ $\frac{\partial c_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} - k'_f c_R$
Condiciones iniciales y límites generales	$t = 0, x \geq 0$	$c_O = c_O^* ; c_R = c_R^* = 0$
	$t \geq 0, x \rightarrow \infty$	$c_O \rightarrow c_O^* ; c_R \rightarrow 0$
	$x = 0, t \geq 0$	$D_O \frac{\partial c_O}{\partial x} = -D_R \frac{\partial c_R}{\partial x}$
Condiciones límites en voltametría $x = 0, t \geq 0$	$i = nFA D_O (\partial c_O / \partial x)$	
	$\frac{c_O(0,t)}{c_R(0,t)} = \theta S_\lambda(t)$	$D_O \frac{\partial c_O}{\partial x} = c_O k_i e^{bt}$
Parámetros de la simulación	$n = 1$ $D = 10^{-9} m^2 s^{-1}$ $c_O^* = 1M$ $a = 3,892 s^{-1}$ $\theta = 5768946,3$	$\Delta x_d = 4 \times 10^{-6} m$ $N_d = 100$ $\Delta E_0 = 0,01V$ $\Delta E_f = 1V$

Tabla VI.2



Ambos esquemas reaccionales se pueden obtener fácilmente del modelo representado en la Figura 6.1, con sólo hacer cero los parámetros cinéticos que no aparezcan en este esquema.

Las condiciones iniciales y límites se especifican en la Tabla VI.2, en la que también se incluyen los valores utilizados de los parámetros de la simulación.

Cualitativamente, el efecto de la reacción química en la porción catódica de la onda cíclica debe ser un incremento en el máximo de la función de corriente. Hemos simulado los dos posibles casos límites: si  $k_f'/a$  es pequeño la influencia de la reacción química es débil, de forma que obtenemos voltamogramas reversibles típicos; en caso contrario,  $k_f'/a$  grande, los voltamogramas no presentan pico en la función de corriente, sino que ésta tiende a un valor límite que fué deducido por Saveant y Vianello [1]. Estos comportamientos se encuentran representados en la Figura 6.2.

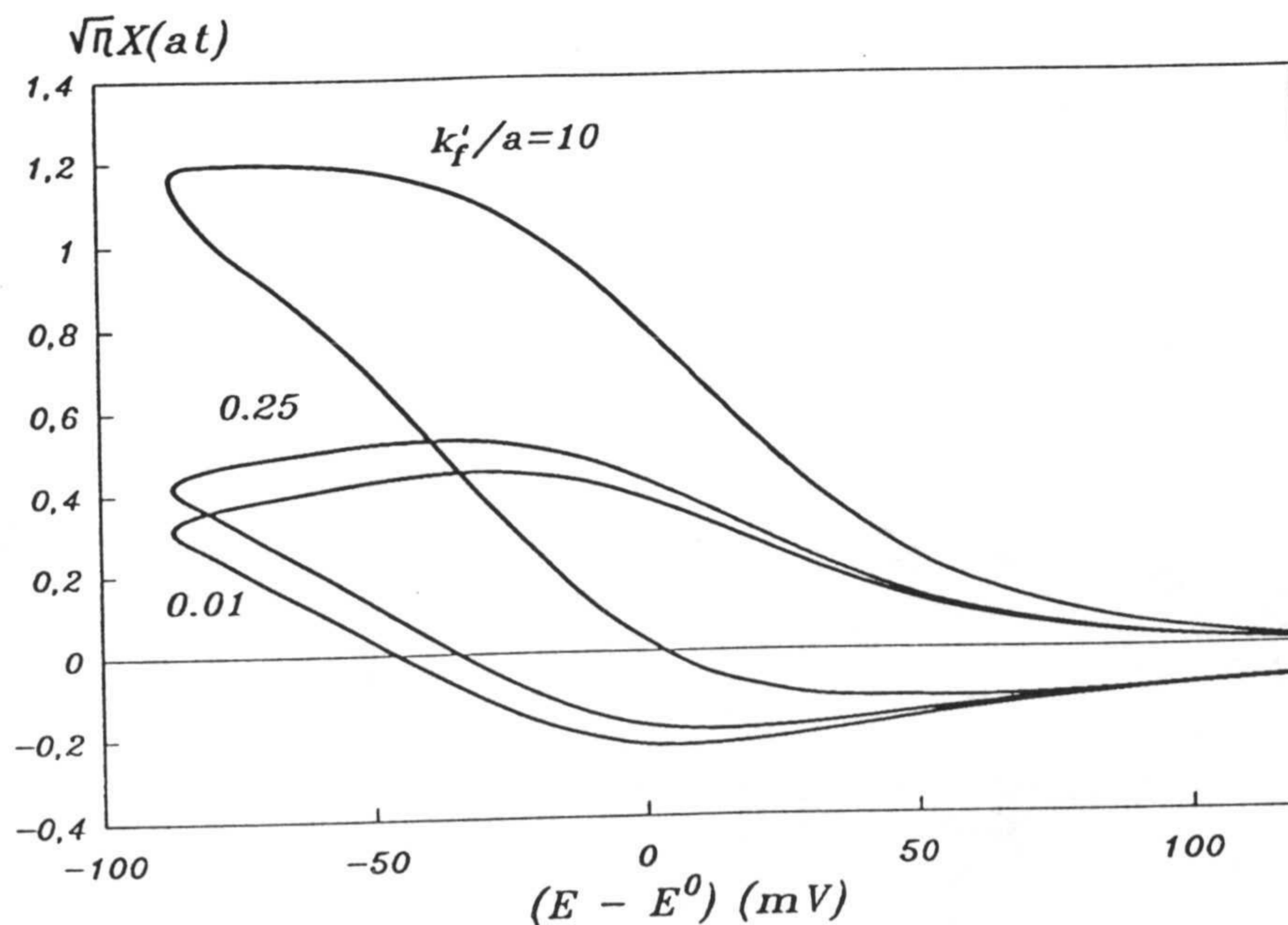


Figura 6.2

Cuando la reacción electroquímica es irreversible, los voltamogramas son similares al esquema catalítico con una transferencia de carga reversible, pero más extendido en el eje de potenciales. No se presenta corriente anódica en un barrido cíclico de potencial. Los voltamogramas típicos están representados en la Figura 6.3.

Para pequeños valores de  $k_f'/b$  se obtiene un voltamograma de transferencia irreversible. Cuando  $k_f'/b$  es grande el voltamograma es similar al de un esquema de transferencia de carga reversible con las condiciones de constante de velocidad grande [2].

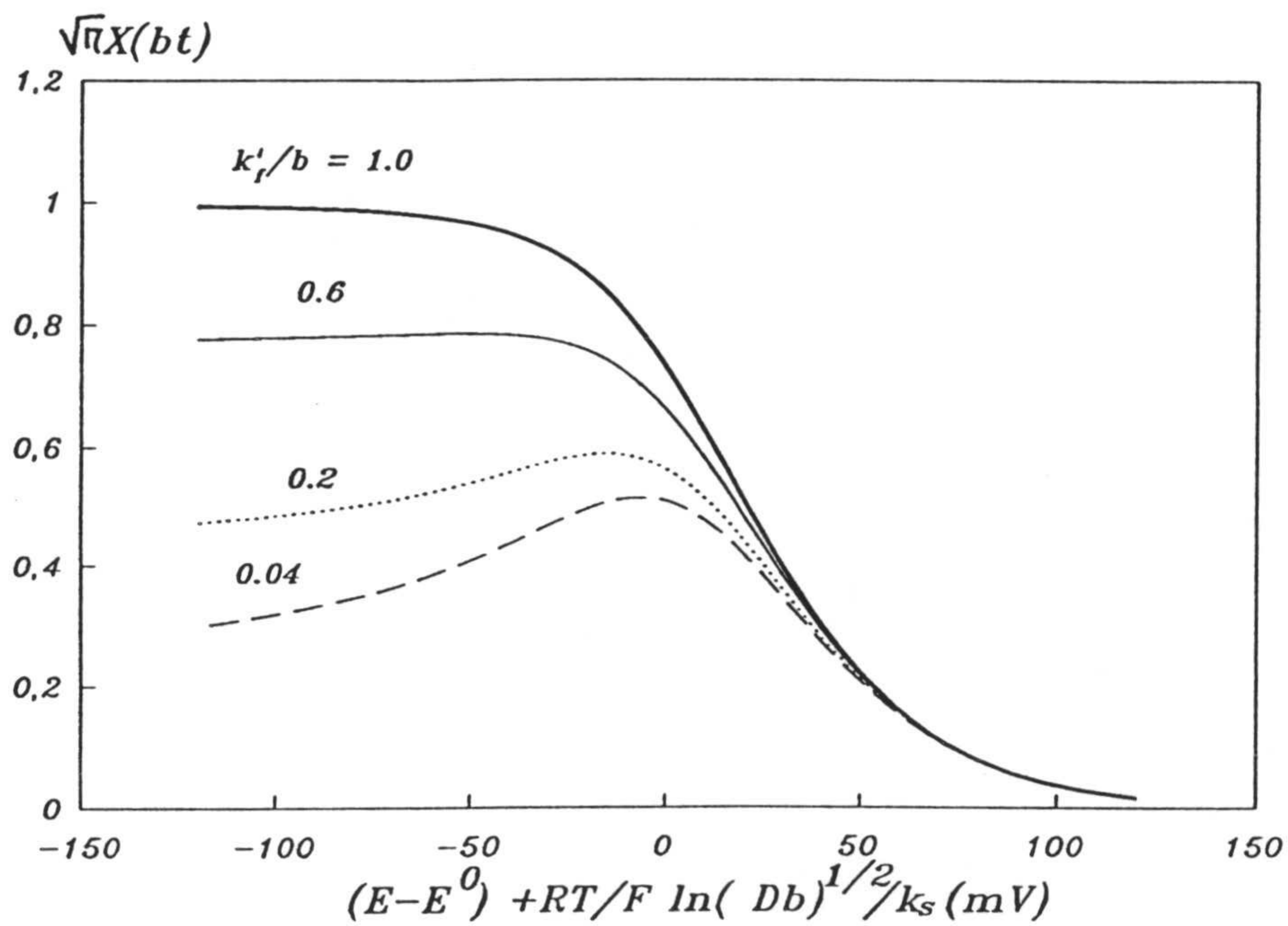
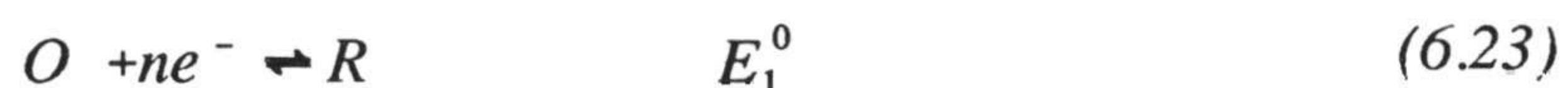
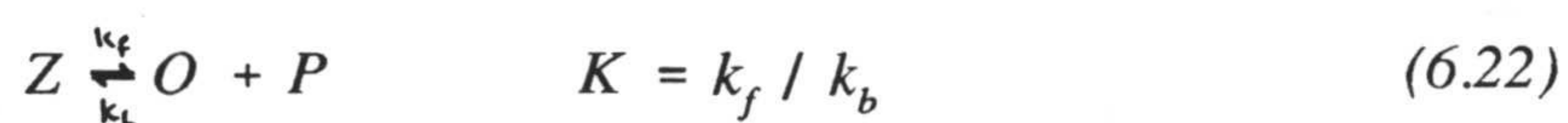


Figura 6.3

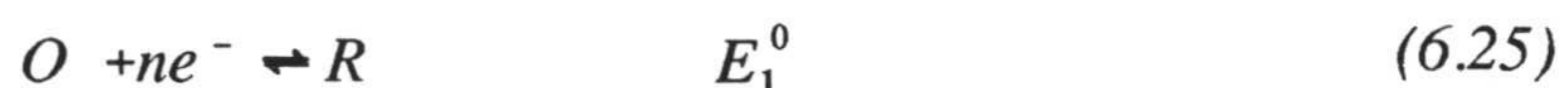
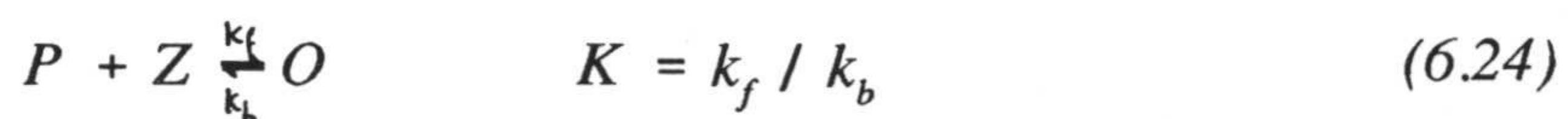


VI.3.2.-  $CE_{cat}$ 

Es muy común en electroquímica que en un mecanismo CE se encuentren presentes además de las especies que forma parte de la reacción, otras que actúan como disolventes de las primeras. Nos encontramos entonces con dos nuevos mecanismos de reacción



o



Estos dos casos son indistinguibles cuando la especie P está en exceso sobre las especies Z y O, y la reacción química puede ser considerada de pseudo-primer orden. La distinción entre los esquemas sólo puede hacerse entonces cuando la especie P no está en exceso, y la reacción es tratada como de segundo orden.

Este tipo de mecanismos es común en electroquímica de coordinación, especialmente en estudios en metaloenzimas.

En la Tabla VI.3 se especifican las condiciones iniciales y límites relativas al mismo.

Esquema catalítico CE		
Reacciones	$Z \rightleftharpoons O + P$ $O + n e^- \rightleftharpoons R$	$P + Z \rightleftharpoons O$ $O + n e^- \rightleftharpoons R$
Ecuaciones diferenciales	$\frac{\partial c_Z}{\partial t} = D_Z \frac{\partial^2 c_Z}{\partial x^2} - k_f c_Z + k_b c_O c_P$ $\frac{\partial c_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} + k_f c_Z - k_b c_O c_P$ $\frac{\partial c_P}{\partial t} = D_P \frac{\partial^2 c_P}{\partial x^2} + k_f c_Z - k_b c_O c_P$	$\frac{\partial c_Z}{\partial t} = D_Z \frac{\partial^2 c_Z}{\partial x^2} - k_f c_Z + k_b c_O c_P$ $\frac{\partial c_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} + k_f c_Z - k_b c_O c_P$ $\frac{\partial c_P}{\partial t} = D_P \frac{\partial^2 c_P}{\partial x^2} - k_f c_Z + k_b c_O c_P$
Condiciones iniciales y límites generales	$t=0, x \geq 0$	$c_Z = c_Z^*; c_O = c_O^*;$ $c_P = c_P^*; c_R = 0$
	$t \geq 0, x \rightarrow \infty$	$c_Z \rightarrow c_Z^*; c_O \rightarrow c_O^*;$ $c_P \rightarrow c_P^*; c_R \rightarrow 0$
	$x=0, t \geq 0$	$\frac{\partial c_Z}{\partial x} = 0$ $D_O \frac{\partial c_O}{\partial x} + D_R \frac{\partial c_R}{\partial x} = 0$ $\frac{\partial c_P}{\partial x} = 0$
Condiciones y límites en voltametría.	$t \geq 0; x = 0$	$\frac{c_O(0,t)}{c_R(0,t)} = \theta S_\lambda(t)$
Parámetros de la simulación	$n = 1$ $D = 10^{-9} m^2 s^{-1}$ $c_O^* = 1M$ $a = 3,892 s^{-1}$ $\theta = 5768946,3$	$\Delta x_d = 4 \times 10^{-6} m$ $N_d = 100$ $\Delta E_o = 0,01V$ $\Delta E_f = 1V$

Tabla VI.3



El estudio de ambos esquemas fué realizado en profundidad por Saveant y Xu [3] y Lexa et al. [4]. Seguiremos aquí a estos autores en los datos numéricos necesarios para la simulación, que se recogen en la Tabla VI.3. En la Figura 6.4 se encuentran dibujados los resultados obtenidos en la simulación para un mecanismo CE simple, curva (1), el primer esquema de reacción (ecuación (6.22) y (6.23)), curva (2), y el tercer esquema (ecuación (6.24) y (6.25)), curva (3); con  $c_Z^*=0,99M$ ,  $c_O^* = 9,95 \times 10^{-3}M = c_P^*$  en (2), y  $c_Z^*=9,95 \times 10^{-3}M = c_P^*$ ,  $c_O^*=0,99M$  en (3).

Cuando  $c_Z^*/c_O^* c_P^* \rightarrow \infty$  en (2), la reacción química favorece la formación de Z, dando lugar a un voltamograma no muy diferente del de una difusión estandar, aunque más suave y menos alto. Cuando  $c_Z^*/c_O^* c_P^* \rightarrow 0$  en (3) el voltamograma muestra un pico menos importante que el de una difusión pura. Esto es debido a que conforme el potencial se va haciendo más negativo O se consume más eficientemente en la superficie del electrodo. Entonces P se reproduce en la capa de reacción haciendo que la reacción se desplace hacia la izquierda, con la consiguiente disminución de la corriente.

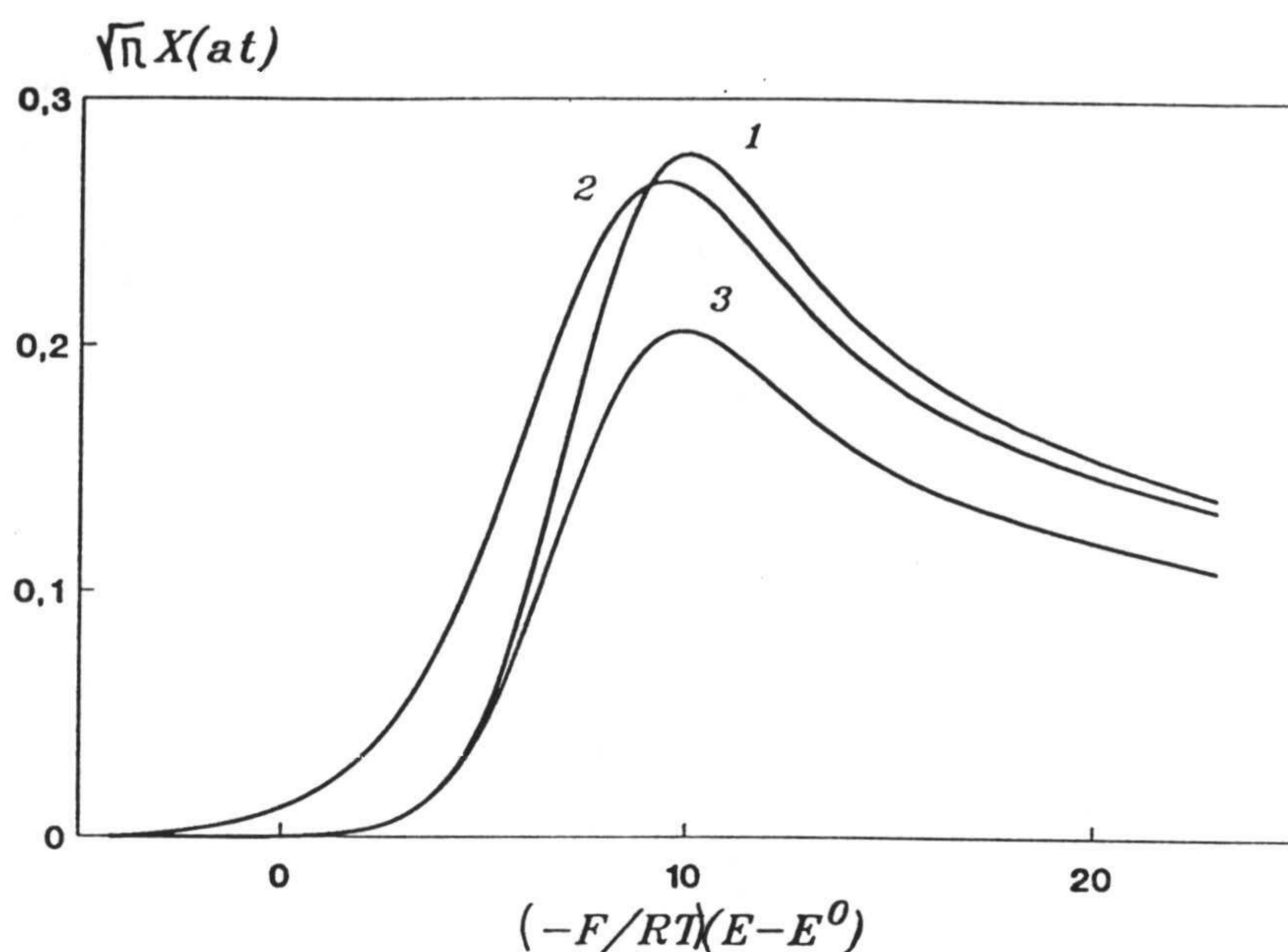
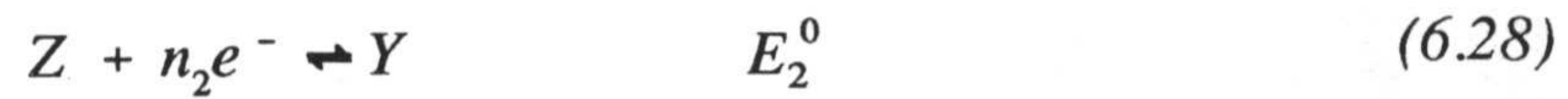
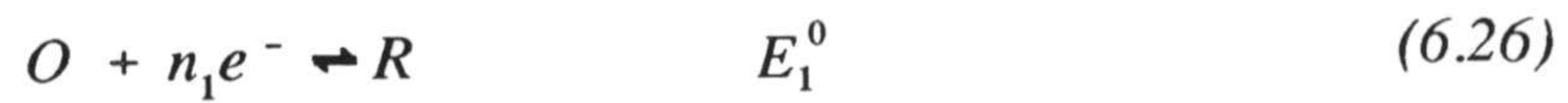


Figura 6.4

#### VI.4.- ESQUEMA ECE.

Otro importante esquema de reacción que aparece frecuentemente en electroquímica, y que ya vimos con reacción química irreversible y bajo condiciones cronoamperométricas, es aquel en el que una reacción química se encuentra acoplada entre dos transferencias de carga, llamado ECE. Naturalmente, dependiendo de la reversibilidad o irreversibilidad de la reacción química y de las transferencias de carga se pueden considerar distintos casos. Aquí se considerará nuevamente el esquema  $EC_1E$  para completar los visto en el capítulo IV.





Este sistema, estudiado mediante técnicas voltamétricas, no sólo permite la determinación de parámetros cinéticos característicos, sino, también, la detección de productos intermedios que pudieran aparecer, punto éste que no puede ser estudiado mediante otras técnicas electroquímicas.

Las condiciones límites en voltametría se especifican en la Tabla VI.4 , siendo los parámetros  $\theta_1$  y  $\theta_2$ :

$$\theta_1 = \exp\left\{\frac{RT}{F}(E_i - E_1^0)\right\} \quad (6.29)$$

$$\theta_2 = \exp\left\{\frac{RT}{F}(E_i - E_2^0)\right\} \quad (6.30)$$

En la Figura 6.5 representamos los datos numéricos obtenidos para diversos valores del parámetro cinético  $\Lambda$  [5]:

$$\Lambda = \frac{k'_f}{a} \quad (6.31)$$

Esquema EC <sub>1</sub> E		
Reacciones	$O + n_1 e^- \rightleftharpoons R$ $R \rightarrow Z$	$Z + n_2 e^- \rightleftharpoons Y$
Ecuaciones diferenciales	$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2}$  $\frac{\partial c_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} - k' f_R$	$\frac{\partial c_Z}{\partial t} = D_Z \frac{\partial^2 c_Z}{\partial x^2} + k' f_R$  $\frac{\partial c_Y}{\partial t} = D_Y \frac{\partial^2 c_Y}{\partial x^2}$
Condiciones iniciales y límites generales	$t=0, x \geq 0$	$c_O = c_O^*;$ $c_R = c_Z = c_Y = 0$
	$t \geq 0, x \rightarrow \infty$	$c_O \rightarrow c_O^*; c_{R,Z,Y} \rightarrow 0$
	$t \geq 0, x=0$	$D_O \frac{\partial c_O}{\partial x} = -D_R \frac{\partial c_R}{\partial x}$  $D_Z \frac{\partial c_Z}{\partial x} = -D_Y \frac{\partial c_Y}{\partial x}$
Condiciones límites en voltametría	$t \geq 0, x=0$	$\frac{c_O(0,t)}{c_R(0,t)} = \theta_1 S_\lambda(t)$  $\frac{c_Z(0,t)}{c_Y(0,t)} = \theta_2 S_\lambda(t)$  $i = n_1 F A D_O (\partial c_O / \partial x) + n_2 F A D_Z (\partial c_Z / \partial x)$
Parámetros de la simulación	$n = 1$ $D = 10^{-9} m^2 s^{-1}$ $c_O^* = 1M$ $a = 3,892 s^{-1}$ $\theta_1 = 191576928,2$	$\Delta x_d = 4 \times 10^{-6} m$ $N_d = 100$ $\Delta E_0 = 0,01V$ $\Delta E_f = 1V$ $\theta_2 = 16814,6$

Tabla VI.4





Observamos en el primer barrido catódico una sola onda (I), que se sigue de otra en el barrido anódico (II) cuando  $\Lambda$  no es muy grande, es decir, encontramos un comportamiento cinético. Cuando el barrido anódico se impone más, aparece una segunda onda anódica (III): representa la oxidación de Y en Z. Un segundo barrido catódico muestra una onda catódica (IV) correspondiente a la reducción de Z en Y. La existencia de las ondas II, III y IV depende de la importancia de  $\Lambda$ .

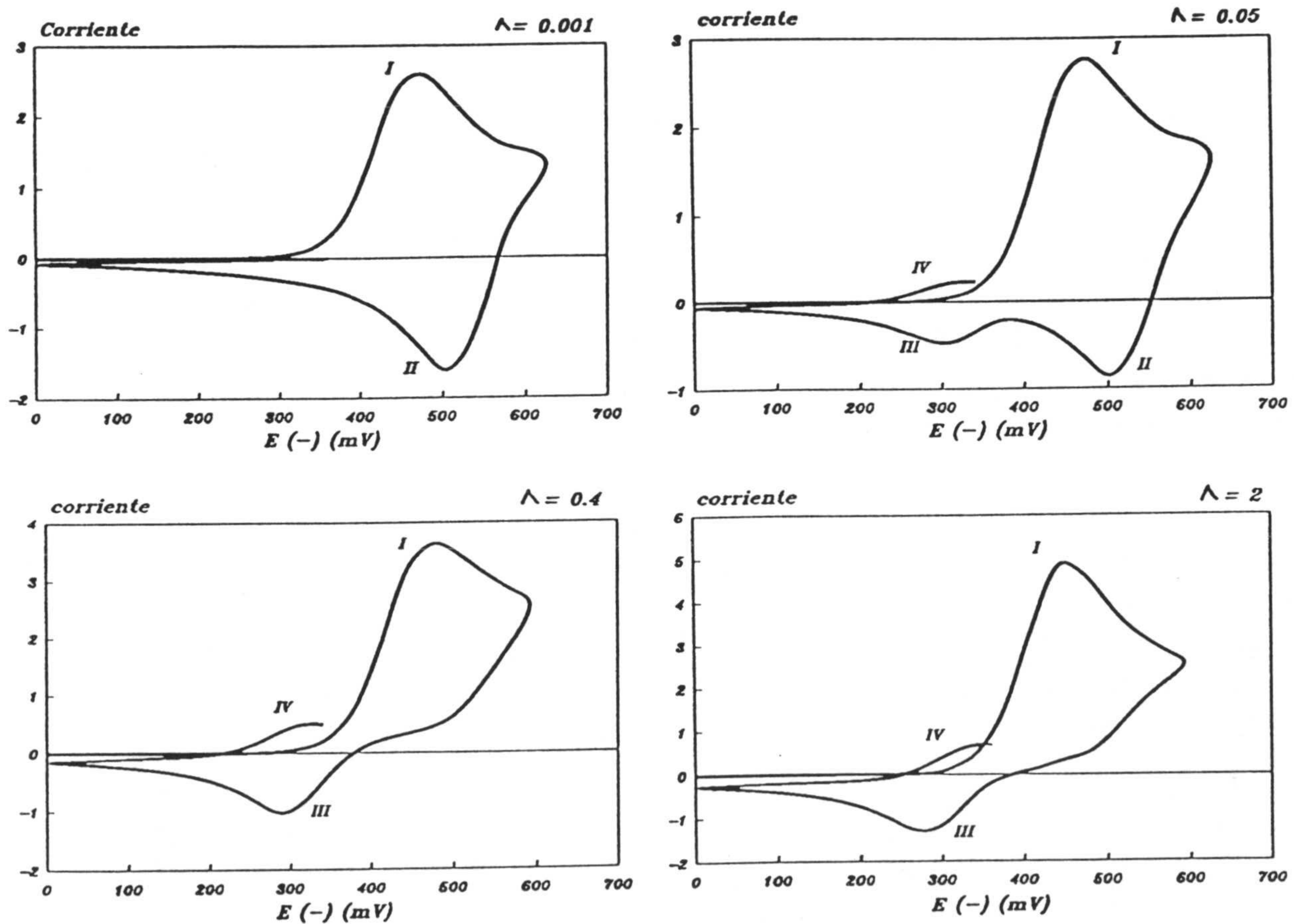


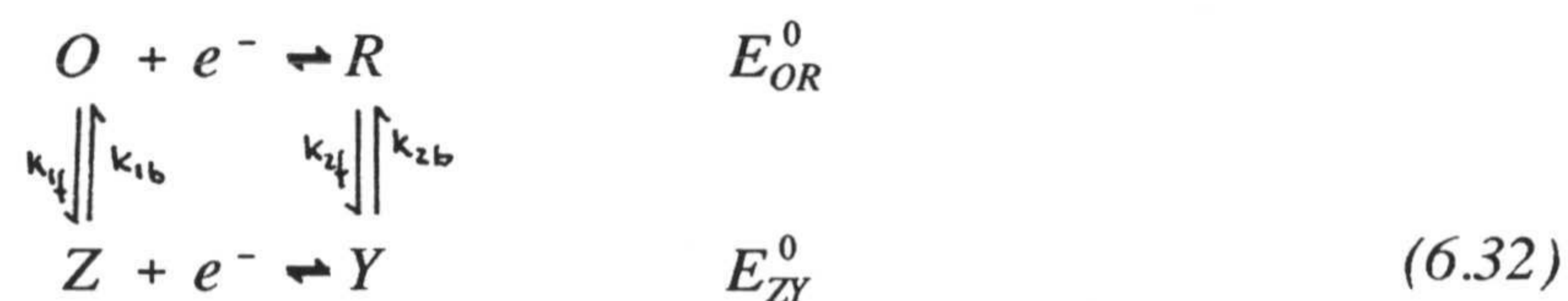
Figura 6.5

## VI.5.- ESQUEMA CUADRADO.

### VI.5.1.- MODELOS MATEMÁTICO Y EN RED.

El concepto de esquema cuadrado fué introducido en electroquímica por Jacq [6] en el contexto de reacciones de transferencia de carga con protonaciones asociadas. De hecho las transformaciones que se encuentran con más frecuencia dentro de este esquema son isomerizaciones o cambios de conformación, pero casi cualquier clase de reacción química es un posible componente de un esquema cuadrado [7]. Una recopilación bastante amplia de tratamientos teóricos y ejemplos experimentales de esquemas cuadrados la realiza Evans en un artículo publicado en Chemical Review [8]

El caso más sencillo es aquel en que dos especies electroactivas se reducen u oxidan en la superficie del electrodo para producir la correspondiente interconversión de los productos. Para las reacciones de interconversión de primer o pseudo-primer orden y transferencias electrónicas nernstianas, el sistema podrá describirse como sigue:



Las dos constantes de equilibrio

$$K_1 = \frac{k_{1f}}{k_{1b}} \quad (6.33)$$

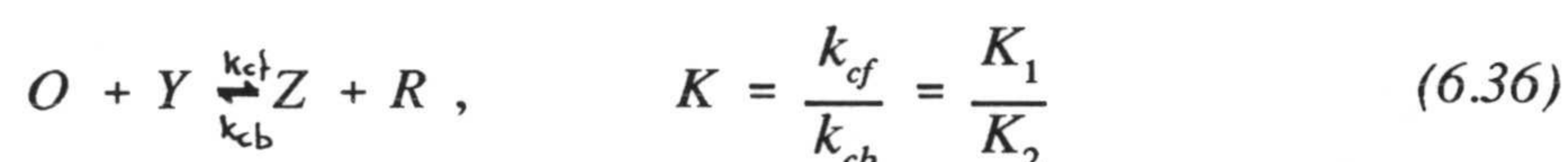


$$K_2 = \frac{k_{2f}}{k_{2b}} \quad (6.34)$$

están relacionadas termodinámicamente con la diferencia de potenciales estandar de las reacciones redox acopladas por

$$\frac{K_1}{K_2} = \exp \left[ \frac{F}{RT} (E_{OR}^0 - E_{ZY}^0) \right] \quad (6.35)$$

Además del intercambio heterogéneo de electrones con el electrodo, la transferencia electrónica entre los miembros del esquema puede tener lugar de modo homogéneo via la reacción cruzada



La naturaleza de la respuesta voltamétrica depende, de un modo crítico, del valor de  $\Delta E^0 (=E_{OR}^0 - E_{ZY}^0)$ , así como de los parámetros cinéticos. Para constantes de velocidad finitas, distintos valores de  $\Delta E^0$  y de las constantes de equilibrio proporcionan una variedad de respuestas inmensa, y una elección apropiada de valores de estos parámetros puede dar lugar a esquemas ya considerados con anterioridad.

Los esquemas cuadrados han sido estudiados tanto bajo condiciones potencioestáticas [9-11] como en voltametría cíclica [7, 10-16], condiciones éstas últimas que serán las que consideremos en la simulación de la respuesta del sistema.

Aunque el esquema cuadrado definido por las reacciones (6.32) y (6.36) queda incluido en el general propuesto al inicio de este capítulo, hemos preferido tratarlo independientemente de éste, para mayor simplicidad de la presentación. Así, las condiciones iniciales y límites se especifican en la Tabla VI.5, donde con  $f_1$ ,  $f_2$  y  $f_3$  se

representan los términos cinéticos:

$$f_1 = k_{1f}c_O - k_{b1}c_Z \quad (6.37)$$

$$f_2 = k_{2f}c_R - k_{b2}c_Z \quad (6.38)$$

$$f_c = k_{cf}c_Oc_Y - k_{cb}c_Zc_R \quad (6.39)$$

Si suponemos condiciones de equilibrio al comienzo de la experiencia (en  $t=0$ ),

$$c_O = c_O^0 \quad (6.40)$$

$$c_Z = K_2c_O^0 \quad (6.41)$$

$$c_R = \frac{c_O^0}{\theta_1} \quad (6.42)$$

$$c_Y = \frac{K_1}{\theta_2} \quad (6.43)$$



Esquema cuadrado		
Reacciones	$O + e^- \rightleftharpoons R$ $Z + e^- \rightleftharpoons Y$	$O + Y \rightleftharpoons Z + R$
Ecuaciones diferenciales	$\frac{\partial c_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O}{\partial x^2} - f_1 - f_c$ $\frac{\partial c_Z}{\partial t} = D_Z \frac{\partial^2 c_Z}{\partial x^2} + f_1 + f_c$	$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} - f_2 + f_c$ $\frac{\partial c_Y}{\partial t} = D_Y \frac{\partial^2 c_Y}{\partial x^2} + f_2 - f_c$
Condiciones iniciales y límites generales	$t = 0; x \geq 0$	$c_O = c_O^*; c_R = c_R^*;$ $c_Z = c_Z^*; c_Y = c_Y^*$
	$t \geq 0; x \rightarrow \infty$	$c_O \rightarrow c_O^*; c_R \rightarrow c_R^*;$ $c_Z \rightarrow c_Z^*; c_Y \rightarrow c_Y^*;$
	$t \geq 0; x=0$	$D_O \left( \frac{\partial c_O}{\partial x} \right) = -D_R \left( \frac{\partial c_R}{\partial x} \right)$ $D_Z \left( \frac{\partial c_Z}{\partial x} \right) = -D_Y \left( \frac{\partial c_Y}{\partial x} \right)$
Condiciones límites en voltametría	$t \geq 0; x=0$	$\frac{c_O(0,t)}{c_R(0,t)} = \theta_1 S_\lambda(t)$ $\frac{c_Z(0,t)}{c_Y(0,t)} = \theta_2 S_\lambda(t)$ $i = FAD_O(\partial c_O/\partial x) + FAD_Z(\partial c_Z/\partial x)$

Tabla VI.5

donde

$$\theta_1 = \exp\left[\frac{F}{RT}(E_i - E_{OR}^0)\right] \quad (6.44)$$

$$\theta_2 = \exp\left[\frac{F}{RT}\exp(E_i - E_{ZY}^0)\right] \quad (6.45)$$

El modelo en red de este esquema electroquímico está constituido por cuatro ramas, una por cada una de las especies que toman parte en el proceso, como se representa en la Figura 6.6. Las fuentes controladas en  $x=0$ , se ajustan a las condiciones de contorno en dicho punto, como queda especificado en la propia red. Las fuentes de corriente  $G_i$  tienen de valor:

$$G_1 = \Delta x f_1 \quad (6.46)$$

$$G_2 = \Delta x f_2 \quad (6.47)$$

$$G_c = \Delta x f_c \quad (6.48)$$

y dada la forma en que intervienen dichas fuentes en cada rama, es posible conectar éstas dos a dos.

### VI.5.2- SIMULACIÓN. COMPARACIÓN DE MÉTODOS.

La simulación digital basada en el método de diferencias finitas explícito (DFE) se ha utilizado ampliamente para resolver ecuaciones de reacción-difusión



electroquímicas. En particular, Feldberg [17] ha obtenido, no hace mucho tiempo, un

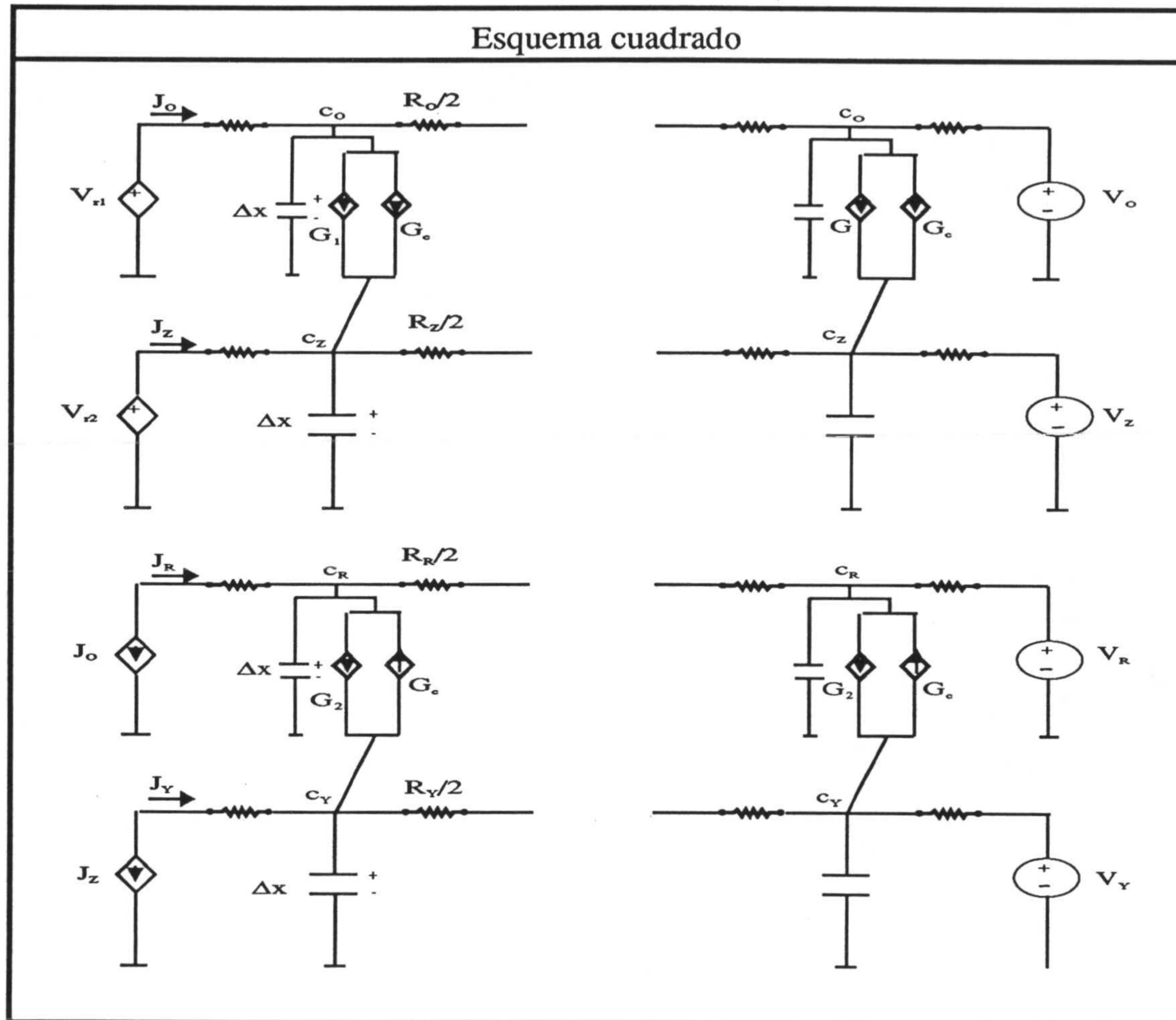


Figura 6.6

considerable avance en la aplicación del método DFE a problemas con constantes de velocidad de reacción elevadas, utilizando un reticulado exponencial, que asegura un número mínimo de puntos en la capa de reacción sin un excesivo aumento en el tiempo de computación, método que designaremos FQEFD (fast quasi-explicit finite difference).



Tales métodos son comparados por Lerke y col. [7], añadiendo un tercero, HE (heterogeneous equivalent) [18], diseñado para reacciones homogéneas rápidas, y que viene a sustituir cada sistema reactivo del tipo CE en una reacción de transferencia de carga equivalente, en la que no figura la especie química efímera, ni hay que considerar su ultra delgada capa de reacción, sino las capas de difusión normales de las especies que configuran el mecanismo E equivalente.

La comparación realizada por Lerke y col. [7] toma como base la simulación del esquema cuadrado, debido al problema de computación que surge en su simulación cuando la capa de reacción es mucho menor que la de difusión. Cuanto más estrecha es la capa de reacción mayor es el tiempo de computación requerido, lo que limita seriamente la aplicabilidad del método DFE a este tipo de problemas, reducido a un estrecho rango de regímenes cinéticos. Por su parte, el método HE es solamente efectivo cuando la capa de reacción es muy reducida en comparación con la de difusión [7]. Resulta así que existe una zona intermedia en la cual el método HE deja de ser válido y el DFE todavía es ineficiente, intervalo de regímenes cinéticos de interés que parece cubrir satisfactoriamente el método FQEFD, lo que nos da pie para contrastar sus resultados con los correspondientes del método de redes.

Para llevar a efecto tal comparación hemos ajustado los valores de los parámetros de la simulación a los utilizados por Lerke y col.. Así, se han supuesto iguales los coeficientes de difusión de todas las especies y de valor  $10^{-9}m^2s^{-1}$ , como ventana de potenciales la definida por  $\Delta E_f=1V$ ,  $\Delta E_0=10^{-2}V$ , con un paso de potencial de  $1mV$ . La velocidad de barrido de potencial será de  $v=0,1V/s$ . Con estos valores el espesor del elemento de volumen es  $\Delta x_d=4 \times 10^{-6}m$ , y el número de compartimentos  $N_d=100$ . Es obvio



que al aparecer términos cinéticos en las ecuaciones del proceso, habrá casos en los que las constantes de velocidad de las reacciones químicas son lo suficientemente grandes como para que la capa de reacción sea más delgada que la de difusión; cuando esto ha sido así hemos tenido en cuenta los criterios de subdivisión expuestos en el apartado V.3.2 para la capa de reacción.

Comenzaremos simulando un esquema cuadrado que no se ve afectado por la reacción cruzada, lo que implica en la red la igualdad a cero de los términos de las fuentes controladas correspondientes a la reacción cruzada ( $\Delta x_f$ ). Los valores tomados para esta simulación serán:  $E_i - E_{OR}^0 = 0,53V$ ,  $E_i - E_{ZY}^0 = 0,05V$ ,  $K_2 = 10^4$ ,  $K_1 = 3,5 \times 10^{-5}$ ,  $k_{1b} = 3,892 \times 10^2 \text{ms}^{-1}$  y  $k_{2f} = 3,892 \times 10^{-4}; 3,892; 3,892 \times 10^4; 3,892 \times 10^6; 3,892 \times 10^8$  y  $3,892 \times 10^{12}$  [7].

En este mecanismo nos encontramos con dos reacciones y, en consecuencia, con dos capas de reacción asociadas. Para tenerlas en cuenta en la reticulación de la zona espacial, se han aplicado los criterios recogidos en la Tabla V.8 a cada una de las capas de reacción. Y si bien sería suficiente (cuando dichos criterios lo aconsejen) considerar el menor  $\Delta x_r$  de los dos que en principio pueden definirse (uno para cada reacción), con el fin de reducir el número de compartimentos hemos seguido un procedimiento similar al utilizado cuando existían capas de difusión relativas a distintos coeficientes, es decir, haciendo una reticulación individualizada para cada capa de reacción.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto y la condición (5.41), en el caso presente la región espacial estará dividida en dos zonas para  $k_{2f} = 3,892 \times 10^{-4}$ : una capa de reacción con  $\Delta x_r(\xi_1) = 1 \times 10^{-7} \text{m}$ , y otra zona correspondiente a la capa de difusión, con



$\Delta x_d = 4 \times 10^{-6} \text{ m}$ . Los siguientes valores de  $k_{2f}$  hacen necesaria una reticulación que tenga en cuenta dos capas de reacción: una con  $\Delta x_r(\xi_2)$  desde  $1 \times 10^{-8}$  a  $1 \times 10^{-12} \text{ m}$  ( $k_{2f} = 3,892$  a  $3,892 \times 10^{12}$ ), y otra con  $\Delta x_r(\xi_1) = 1 \times 10^{-7} \text{ m}$ , además de la capa de difusión, que se extiende desde la última capa de reacción hasta el límite del espacio de simulación.

La Figura 6.7 muestra los resultados obtenidos en la simulación. Para pequeños valores de  $k_{2f}$  el voltamograma es el típico de una reacción electroquímica reversible de  $O$  en  $R$ . Cuando  $k_{2f}$  se incrementa, el pico anódico de la oxidación de  $R$  en  $O$  desaparece, y aparece un pico correspondiente a la oxidación de  $Y$  en  $Z$ . Si seguimos incrementado el valor de  $k_{2f}$  aparece una prominencia que corresponde a la oxidación de  $R$  en  $O$ . Para valores de la constante de velocidad del orden de  $10^{12}$  se reestablece la aparición de un pico simple: es como si se tratase de una transferencia de carga simple, para un potencial normal aparente dado por [7]

$$E_{ap,R,Y}^0 = E_{OR}^0 + \frac{RT}{F} \ln(1 + K_2) \quad (6.49)$$

En un segundo conjunto de simulaciones hemos fijado el valor de  $k_{2f} = 3,892 \times 10^2$  y hecho variar  $k_{1b}$  con valores  $3,892 \times 10^{-4}$ ;  $3,892$ ;  $3,892 \times 10^4$ ;  $3,892 \times 10^6$ ;  $3,892 \times 10^8$ ; y  $3,892 \times 10^{12}$ . El resto de los parámetros de la simulación son iguales al caso anterior, incluida la reticulación del espacio. Los valores tomados para las constantes  $k_{2f}$  y  $K_2$  establecen el bloque del camino de reacción  $Y \rightarrow R \rightarrow O$ . En los voltamogramas que representan los resultados obtenidos en las simulaciones, Figura 6.8, observamos que su forma es prácticamente igual para los valores de  $k_{1b}$  entre  $3,892 \times 10^{-4}$  y  $3,892$ . Para valores superiores, desde  $3,892 \times 10^2$  a  $3,892 \times 10^4$ , el pico anódico (correspondiente a la



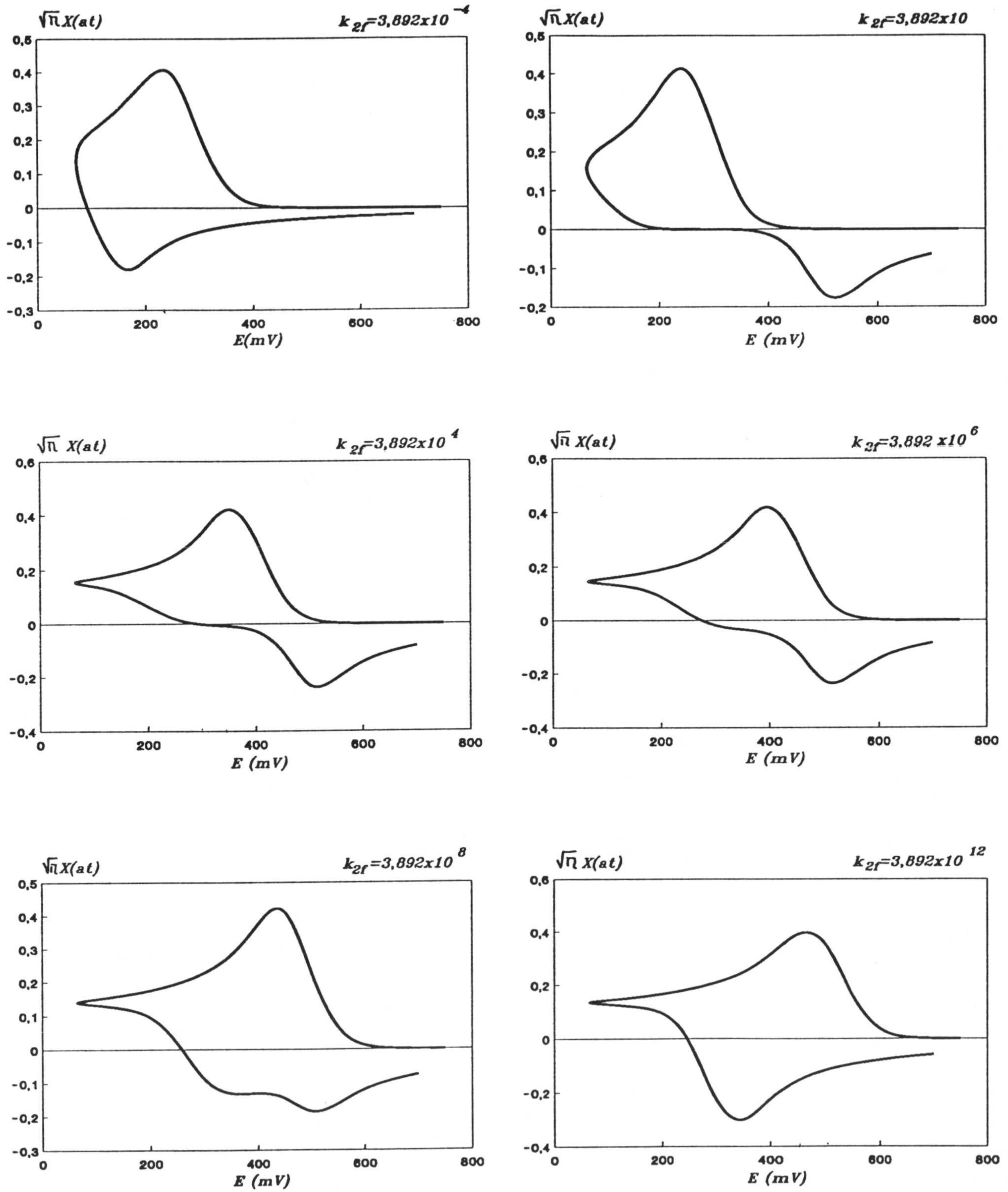


Figura 6.7

oxidación de  $Y \rightarrow Z$ ) se desplaza en la dirección de los potenciales negativos debido a la efectividad del proceso químico  $Z \rightarrow O$ . Cuando  $k_{1b}$  toma valores de  $3,892 \times 10^6$  a  $3,892 \times 10^{10}$  aparece un prepico que indica que la vía de reacción  $O \rightarrow Z \rightarrow Y$  comienza a tener una creciente influencia. Cuando  $k_{1b} = 3,892 \times 10^{12}$  el voltamograma cíclico es análogo a un voltamograma reversible, con un potencial normal aparente dado por [7]

$$E_{OZ}^0 = E_{ZY}^0 - \frac{RT}{F} \ln \left( 1 + \frac{1}{K_1} \right) \quad (6.50)$$

Los resultados de la Tabla VI.6 muestran que los métodos DFE, HE, FQEFD y de redes pueden proporcionar todos resultados exactos, pero sólo FQEFD y el método de redes pueden operar sobre un amplio rango de valores de los parámetros cinéticos.

Parámetro cinético	DFE	HE	FQEFD	Mét. de Redes
$k_{2f} = 3,892 \times 10^{-4}$				
$(E_{pc} - E_{OR}^0)(mV)$ $\sqrt{\pi} \chi(at)$	-28,8 0,446		-28,3 0,445	-28,9 0,4457
$k_{2f} = 3,892 \times 10^4$				
$(E_{pc} - E_{OR}^0)(mV)$ $\sqrt{\pi} \chi(at)$		99,6 0,495	98,2 0,494	99 0,4944
$k_{2f} = 3,892 \times 10^{12}$				
$(E_{pc} - E_{OR}^0)(mV)$ $\sqrt{\pi} \chi(at)$		208 0,447	208,1 0,445	208,4 0,4468
$k_{1b} = 3,892 \times 10^{12}$				
$(E_{pc} - E_{OR}^0)(mV)$ $\sqrt{\pi} \chi(at)$		207,8 0,441	207,9 0,439	208 0,4403

Tabla VI.6



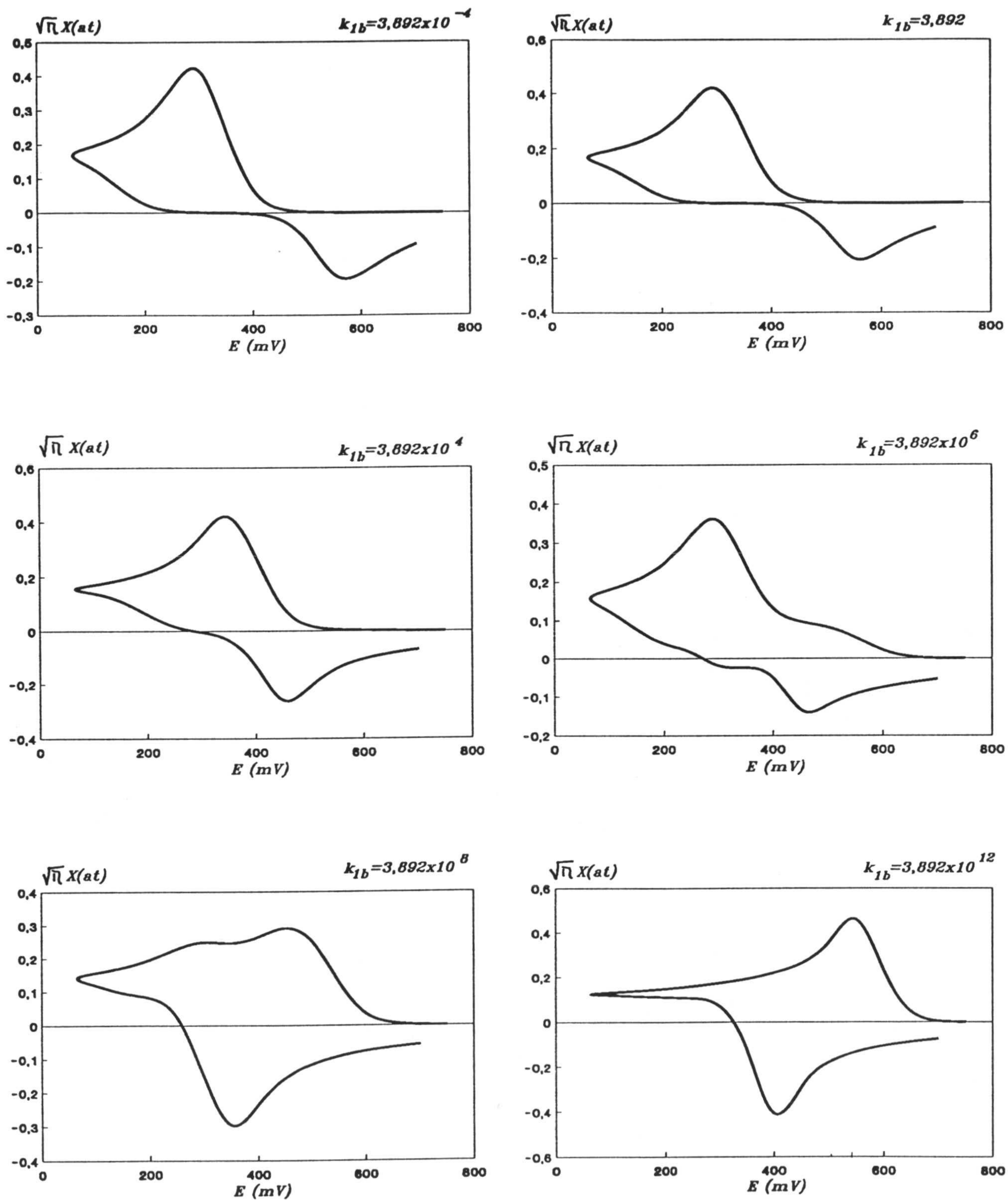


Figura 6.8

Otro término de comparación entre métodos de simulación es el tiempo de computación. En la Figura 6.9 se incluyen los tiempos de CPU correspondientes a los voltamogramas de la Figura 6.6 (por lo que se consideran esquemas cuadrados sin reacción cruzada), obtenidos utilizando los métodos DFE, EH, FQEFD [7] y de redes. Para valores pequeños de  $k_{2f}$ , DFE es ligeramente más eficiente que FQEFD y el método de redes, debido a que las ecuaciones son un poco más simples y hay pocas operaciones. Una vez que  $k_{2f}/a > 1$ , FQEFD y el método de redes son claramente más eficientes. Cuando  $k_{2f}/a > 100$ , HE es aplicable y eficiente, pero con la importante limitación de su restringido intervalo de aplicación, tanto en lo relativo a regímenes cinéticos, como al tipo de reacción, que ha de ser de primer o pseudo-primer orden; el método HE no puede aplicarse a la simulación del esquema cuadrado con reacción cruzada. Es de señalar que los valores de referencia,  $k_{2f}/a = 1, 100$ , no son generales, sino consecuencia del conjunto de parámetros específicos utilizados.

Resulta así que el método de redes es, al menos, tan exacto y con un campo de aplicación tan amplio como el FQEFD, siendo, además, más eficiente. A lo que hay que añadir su versatilidad y facilidad de utilización.



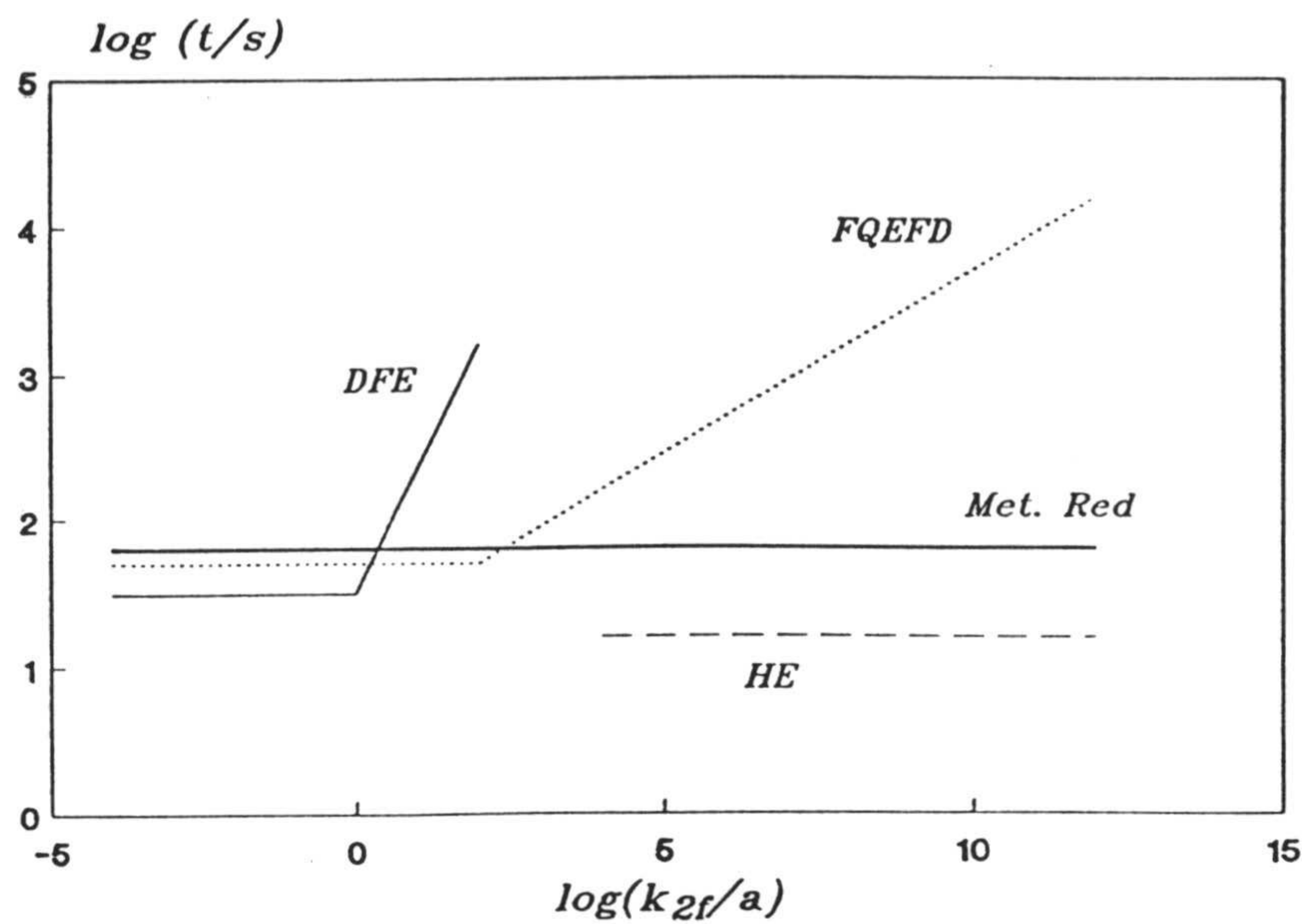


Figura 6.9

Consideremos a continuación el mecanismo cuadrado con reacción cruzada. Los valores de los parámetros cinéticos del esquema de reacción serán ahora:  $c^*=1M$ ,  $K_1=20$ ,  $K_2=2 \times 10^4$ ,  $K_c=10^5$ ,  $k_{1f}=7,784 \text{ ms}^{-1}$ ,  $k_{2f}=7,784 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ ,  $E_i-E_{OR}^0=0,2V$ ,  $E_i-E_{ZY}^0=0,5V$  [19]. La condición (5.41) establece que debemos considerar la capa de reacción para la reacción química de  $O$  en  $Z$ , con  $\Delta x_r=1 \times 10^{-6} m$ . Como,  $k_{cf}$  toma los valores  $3,3892 \times 10^{-3}$ ,  $3,892$ ;  $778,4$  y  $778400 \text{ ms}^{-1}$ , nos obliga a la consideración de otra capa adicional, que se situará con anterioridad a la capa de reacción debida a la reacción de  $O$  en  $Z$ , con  $\Delta x_r=1 \times 10^{-7}$  y  $4 \times 10^{-9} m$ , para  $778,4$  y  $778400 \text{ ms}^{-1}$ , respectivamente.

Con estos parámetros se han obtenido los voltamogramas de la Figura 6.10, para distintos valores de  $k_{cf}c^*/a$ , incluyéndose el voltamograma correspondiente al esquema

---

cuadrado sin reacción cruzada ( $k_{cf}=0$ ), que muestran que el efecto de ésta es más acusado para valores intermedios de  $k_{cf}$ ; para valores de  $k_{cf}$  muy grandes las diferencias entre los sucesivos voltamogramas cíclicos se hacen cada vez más pequeñas. En cualquier caso, y para las condiciones de trabajo utilizadas, no parece muy significativa la influencia de la reacción cruzada, resultado similar al obtenido por Lerke y col. [7]. Esta conclusión parece mantenerse incluso con coeficientes de difusión diferentes. Para investigar su influencia hemos simulado, con los parámetros anteriores, los casos en que  $D_O=D_R=4D_Y=4D_Z$  y  $D_O=4D_R=4D_Y=D_Z$ . valores que recopilamos en la Tabla VI.7. De tales simulaciones resulta, por un lado, que las dos series de valores de los coeficientes de difusión utilizados proporcionan los mismos voltamogramas, por lo que ambos quedan incluidos en las columnas "D<sub>i</sub> diferentes" de la Tabla VI.7. Por otro lado, coeficientes de difusión distintos no parecen potenciar el efecto de la reacción cruzada en el esquema cuadrado.



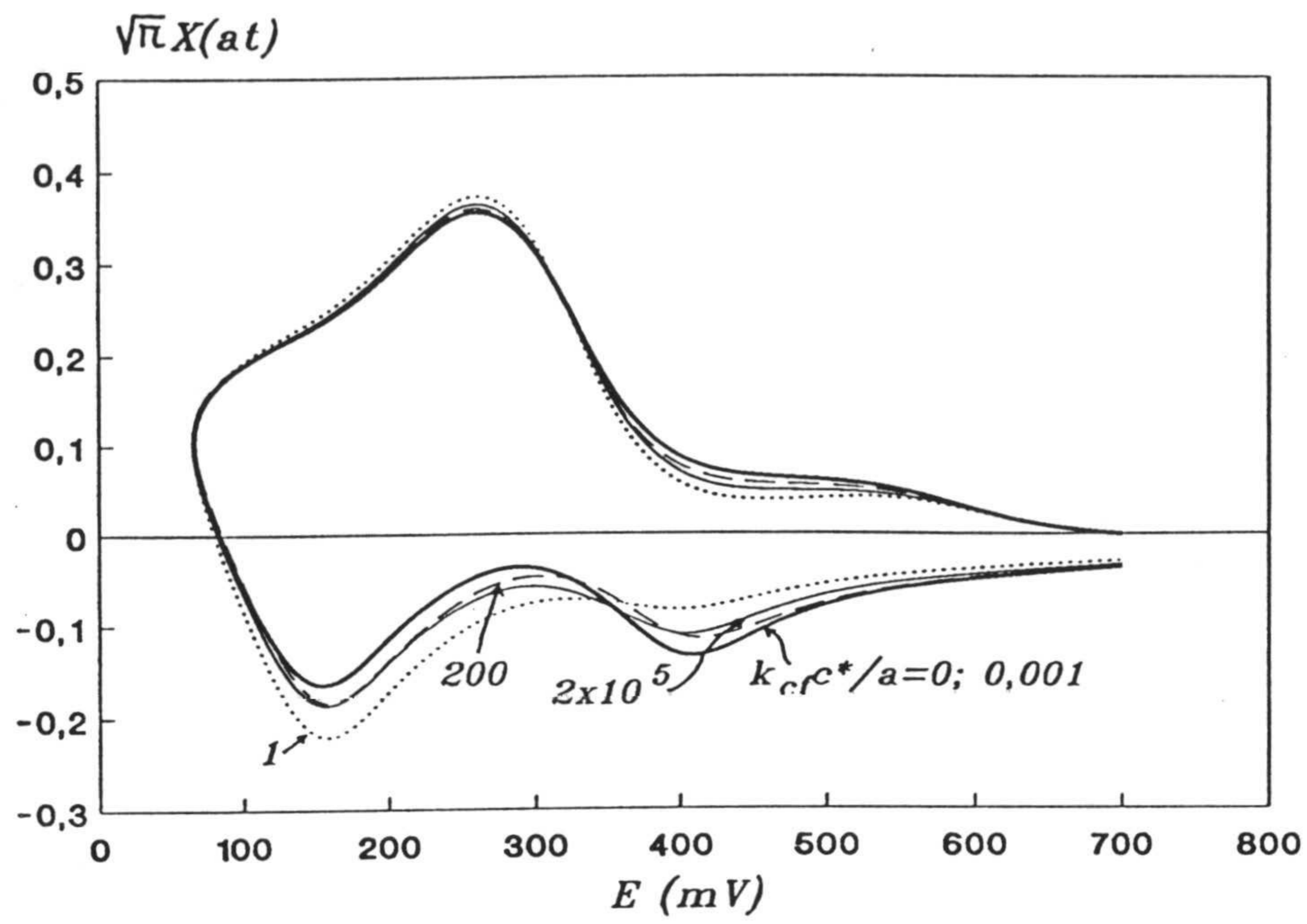


Figura 6.10

Esquema cuadrado				
E (mV)	$\sqrt{\pi}\chi(\text{at});$ $D_i$ iguales; sin reac. cruz.	$\sqrt{\pi}\chi(\text{at});$ $D_i$ diferentes; sin reac. cruz.	$\sqrt{\pi}\chi(\text{at});$ $D_i$ iguales; con reac. cruz.	$\sqrt{\pi}\chi(\text{at});$ $D_i$ diferentes; con reac.cruz.
700	0	0	0	0
600	0,026	0,026	0,023	0,023
500	0,060	0,060	0,028	0,028
400	0,075	0,075	0,035	0,035
300	0,339	0,338	0,352	0,354
200	0,283	0,283	0,300	0,301
100	0,194	0,194	0,202	0,202
50	0,124	0,124	0,124	0,128
100	-0,067	-0,068	-0,093	-0,082
200	-0,110	-0,109	-0,182	-0,186
300	-0,027	-0,027	-0,076	-0,078
400	-0,154	-0,154	-0,079	-0,080
500	-0,076	-0,076	-0,050	-0,051
600	-0,049	-0,049	-0,036	-0,036
700	-0,036	-0,036	-0,028	-0,028

Tabla VI.7



---

**VI.6.- REFERENCIAS.**

- [1] J. M. Saveant, E. Vianello, *Electrochim. Acta*, 8 (1963) 905.
- [2] J. M. Saveant, E. Vianello, *Electrochim. Acta*, 12 (1967) 629.
- [3] J. M. Saveant, F. Xu, *J. Electroanal. Chem.*, 208 (1986) 197.
- [4] D. Lexa, P. Rentien, J. M. Saveant, F. Xu, *J. Electroanal. Chem.*, 191 (1985) 253.
- [5] A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochimie. Principes, méthodes et applications.", Masson, Paris, 1983.
- [6] J. Jacq, *J. Electroanal. Chem.*, 29 (1971) 149.
- [7] S. A. Lerke, D. H. Evans, S. W. Feldberg, *J. Electroanal. Chem.*, 296 (1990) 299.
- [8] D. H. Evans, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 739.
- [9] A. M. Bond, K. B. Oldman, *J. Phys. Chem.*, 87 (1993) 2492.
- [10] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, 109 (1980) 57.
- [11] E. Laviron, L. Roullier, *J. Electroanal. Chem.*, 186 (1985) 1.
- [12] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, 124 (1981) 1.
- [13] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, 124 (1981) 9.
- [14] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, 146 (1983) 1.
- [15] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, 146 (1980) 15.
- [16] E. Laviron, L. Roullier, *J. Electroanal. Chem.*, 288 (1990) 165.
- [17] S. W. Feldberg, *J. Electroanal. Chem.*, 290 (1990) 49.
- [18] I. Ruzic, S. W. Feldberg, *J. Electroanal. Chem.*, 50 (1974) 153.
- [19] M. Rudolph, *J. Electroanal. Chem.*, 338 (1992) 85.

**VII.- CONCLUSIONES.**



---

**VII.- CONCLUSIONES.**

El problema de la aplicación del método de redes a la simulación de procesos de electrodo se ha resuelto en dos fases, constituyendo la primera la elaboración de la red específica de cada mecanismo de reacción, y la segunda, su simulación digital, la cual nos ha exigido, previamente, la elaboración de criterios de elección del reticulado de la zona espacial. Por ello, las conclusiones que a continuación se exponen, y que vienen a constituir el resumen del trabajo realizado, se han organizado siguiendo un esquema similar.

**I.- En relación con los modelos en red:**

**I.1.-** Se han establecido las redes asociadas a procesos de electrodo que implican transferencia de carga y reacciones químicas, reversibles e irreversibles, implementándose condiciones iniciales y límites generales, así como las condiciones límites relativas a cronoamperometría y voltametría.

**I.2.-** Los modelos relativos a los mecanismos E, CE, EC y variantes irreversibles y de dimerización, bajo condiciones voltamétricas, pueden considerarse casos particulares de un modelo más general que se propone, y que correspondería al proceso CEC.

**I.3.-** Se ha propuesto la red asociada a un esquema cuadrado con reacción cruzada.

**I.4.-** Con el objetivo de mostrar la posibilidad de unificar el tratamiento de un gran número de mecanismos electroquímicos, así como la gran versatilidad de los



---

modelos en red que, con pequeños cambios, son capaces de incorporar las características de cada uno de aquellos, se ha propuesto un modelo aún más general que el anteriormente mencionado, que corresponde al mecanismo de reacción hipotético CECEC y que incluye, como casos particulares, además de otros, todos los considerados en este trabajo, incluido el esquema cuadrado.

**II.- En relación con los criterios de elección del reticulado de la zona espacial.**

**II.1.-** La comparación de la solución de una red, con  $N$  circuitos elementales, relativa a un proceso de difusión-reacción semiinfinito, con la solución de la ecuación diferencial del mismo proceso, nos ha permitido establecer ventanas de simulación asociadas a límites de error. Tales ventanas se pueden establecer mediante el parámetro adimensional  $\lambda = t/RC$ , o bien, definir las como ventanas temporales.

**II.2.-** Se ha evaluado el valor mínimo de  $\lambda$  ( $\lambda_0$ ), que no depende de  $N$  (al menos para  $N \geq 20$ ), para distintos límites de error. Esta independencia de  $\lambda_0$  con  $N$  permite estimar el valor del espesor del elemento de volumen adecuado a un límite de error, en función del inicio de la ventana temporal de simulación.

**II.3.-** La consideración del espesor de la capa de difusión ha permitido establecer el número adecuado de circuitos elementales a utilizar en la simulación del proceso, para un determinado límite de error y en función del tiempo final de la ventana temporal de simulación elegida.

**II.4.-** En los procesos de difusión-reacción se hace preciso considerar, así mismo, la capa de reacción. En el trabajo se han propuesto criterios de reticulación de la zona



espacial en base a los tamaños relativos de elementos de volumen definidos en las capas de difusión y reacción, así como del intervalo temporal de simulación seleccionado. Dichos criterios permiten abordar los problemas que generan reacciones químicas muy rápidas sin necesidad de elevar excesivamente el número de celdas.

**II.5.-** La existencia simultánea en un mismo proceso de distintos coeficientes de difusión o de distintas constantes de velocidad de reacción puede implicar, en principio, un alto número de elementos de volumen, para un determinado límite de error. Ambos problemas se han resuelto con el mismo criterio: realizar una reticulación individualizada para cada zona de difusión, o para cada capa de reacción, de modo que la división sea más fina sólo allí donde se hace necesaria, y no en el resto de la zona espacial objeto de la simulación.

### **III.- En relación con la simulación de procesos de electrodo.**

**III.1.-** Suponiendo condiciones cronoamperométricas, se ha obtenido la dependencia temporal de la corriente para los mecanismos de reacción E,  $EC_iE$  y para el mecanismo  $EC_i$  catalítico de primer orden. Los parámetros de la simulación se han elegido para un límite de error del 1%, que en ningún caso es sobrepasado por los valores de la corriente. En el caso de la transferencia de carga simple, se ha evaluado el error en la concentración, siendo éste mucho menor que el límite elegido. La utilización de elevadas constantes de velocidad de reacción ( $10^6$  en  $EC_iE$ , e incluso,  $10^{12}$  en el mecanismo catalítico de primer orden) no reduce la precisión de la simulación ni dificulta la obtención de perfiles de concentración en la capa de reacción.

**III.2.-** Se han obtenido valores de la corriente y de perfiles de concentración para



---

el mecanismo  $EC_1$  catalítico de segundo orden, bajo condiciones cronoamperométricas, para los que no se dispone de solución teórica. Los resultados son muy próximos a los recogidos en la bibliografía.

**III.3.-** Se han obtenido voltamogramas teóricos para los esquemas E, CE, EC y EC dimerización, reversibles e irreversibles, que se han contrastado con los publicados por otros autores, siendo los resultados concordantes, en general.

**III.4.-** Para el esquema CE se han obtenido voltamogramas considerando coeficientes de difusión de las especies que reaccionan electroquímicamente, distintos, cien veces mayor uno que otro. La aplicación de nuestro criterio de reticulación ha proporcionado resultados satisfactorios en cuanto a la reducción significativa del número de elementos de volumen necesarios para obtener valores de simulación que no superen el límite de error establecido.

**III.5.-** Se han simulado voltamogramas correspondientes al esquema cuadrado, para distintas constantes de velocidad de reacción. Los problemas que implican la existencia de más de una capa de reacción, de capas de reacción muy delgadas frente a la de difusión y, además, de capas de reacción de espesores muy distintos, incluso de  $10^5$  veces, se han resuelto con una reticulación espacial sujeta a los criterios que ya hemos enunciado, que permiten, en definitiva, reducir el número de compartimentos a considerar y, en consecuencia, el tiempo de computación.

**III.6.-** El estudio de la influencia de la reacción cruzada en un mecanismo cuadrado permite afirmar que ésta no es significativa, incluso cuando los coeficientes de difusión son diferentes.

**III.7.-** Se han comparado voltamogramas (esquema cuadrado) obtenidos con el



---

método de redes y con el método de diferencias finitas explícito, con el denominado HE (heterogeneous equivalent) y con el designado FQEFD (fast quasi-explicit finite difference) que conlleva un reticulado exponencial. Todos proporcionan una gran exactitud, pero sólo FQEFD y el método de redes pueden operar sobre un amplio rango de valores de los parámetros cinéticos. Además, la comparación de los tiempos de computación permite afirmar que el método de redes es más eficiente que el FQEFD, considerando un amplio intervalo de regímenes cinéticos, a lo que hay que añadir su versatilidad y facilidad de utilización.

APÉNDICE



---

**PROGRAMA DE SIMULACIÓN DE UN ESQUEMA CUADRADO.**

\* ESQUEMA CUADRADO SIN REACCIÓN CRUZADA,  $k_{1f}=0,0136$ ;  $k_{1b}=389,2$ ;  
\* $k_{2f}=3,892 \times 10^{12}$ ;  $k_{2b}=3,892 \times 10^8$

\* SUBCIRCUITO PARA LA REACCIÓN DE R EN Y

. SUBCKT RE1 1 2 3 4 5 6 7 8

RO1 1 10 5E-4

RO2 10 2 5E-4

CO 10 0 1E-12 IC=1

GJO 10 13 POLY(2) 10 0 13 0 0 1.4E-14 -3.9E-10

RR1 3 11 5E-4

RR2 11 4 5E-4

CR 11 0 1E-12 IC=1E-9

GJR 11 12 POLY(2) 11 0 12 0 0 3.9 -3.9E-4

RY1 5 12 5E-4

RY2 12 6 5E-4

CY 12 0 1E-12 IC=1E-5

RZ1 7 13 5E-4

RZ2 13 8 5E-4

CZ 13 0 1E-12 IC=3.5E-5

. ENDS RE1

\* SUBCIRCUITO PARA LA REACCIÓN DE O EN Z

. SUBCKT RE2

. SUBCKT RE2 1 2 3 4 5 6 7 8

RO1 1 10 50

RO2 10 2 50

CO 10 0 1E-7 IC=1

GJO 10 13 POLY(2) 10 0 13 0 0 1.4E-9 -3.9E-5

RR1 3 11 50

RR2 11 4 50

---

```
CR 11 0 1E-7 IC=1E-9
GJR 11 12 POLY(2) 11 0 12 0 0 3.9E5 -3.9E1
RY1 5 12 50
RY2 12 6 50
CY 12 0 1E-7 IC=1E-5
RZ1 7 13 50
RZ2 13 8 50
CZ 13 0 1E-7 IC=3.5E-5
.ENDS RE2
* SUBCIRCUITO DE DIFUSIÓN
.SUBCKT DIF 1 2 3 4 5 6 7 8
RO1 1 10 2K
RO2 10 2 2K
CO 10 0 4E-6 IC=1
GJO 10 13 POLY(2) 10 0 13 0 0 5.4E-8 -1.6E-3
RR1 3 11 2K
RR2 11 4 2K
CR 11 0 4E-6 IC=1E-9
GJR 11 12 POLY(2) 11 0 12 0 0 1.6E6 -1.6E3
RY1 5 12 2K
RY2 12 6 2K
CY 12 0 4E-6 IC=1E-5
RZ1 7 13 2K
RZ2 13 8 2K
CZ 13 0 4E-6 IC=3.5E-5
.ENDS DIF
X1 100 101 200 201 300 301 400 401 RE1
.
.
.X9 108 109 208 209 308 309 408 409 RE2
```



.  
.  
X17 116 117 216 217 316 317 416 417 DIF  
.  
.

X100 199 1100 299 1200 399 1300 499 1400 DIF

\* CONDICIONES EN X=L

VO 1100 0 1

VR 1200 0 1E-9

VY 1300 0 1E-5

VZ 1400 0 3.5E-5

\*CONDICIONES INICIALES

VJZ 400 1499 0

VJO 100 99 0

FJR 0 200 VJO 1

FJY 0 300 VJZ 1

\* CONSTRUCCIÓN DE EXPONENCIALES

\* EXPONENCIAL DE  $\theta_1 S_\lambda$

ETE1 99 0 POLY(2) 560 0 200 0 0 0 0 0 9.1E8

VLAN1 500 0 EXP(1 0 0 0.257 7 0.257)

RLAN1 500 0 1K

\* EXPONENCIAL  $\theta_2 S_\lambda$

ETE2 1499 0 POLY(2) 560 0 300 0 0 0 0 0 3.2

V510 510 0 PWL(0 1 7 1 7.01 0 14 0)

R510 510 0 1K

E520 520 0 POLY(2) 500 0 510 0 0 0 0 0 1

R520 520 0 1K

\* EXPONENCIAL  $\exp(-2at_\lambda)$

R530 530 0 1 -0.257

C530 530 0 1 IC=2E-24

---

```
VCOR1 540 0 PWL(0 0 7 0 7.01 1 14 1)
R540 540 0 1K
ECOR1 550 0 POLY(2) 530 0 540 0 0 0 0 0 1
R550 550 0 1K
* SUMA DE EXPONENCIALES
ESUM 560 0 POLY(2) 520 0 550 0 0 1 1
R560 560 0 1K
* SALIDA: FUNCIÓN DE CORRIENTE
H700 700 0 POLY(2) VJO VJZ 0 16029 16029
R700 700 0 1K
. TRAN 0.001 14 0.5 UIC
. PRINT TRAN V(700)
. END
```