

~~T. PROVI 21/49~~
T 9/135

UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Física Aplicada



UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 20-2-96
ENTRADA NUM. 355

**ESTUDIO DE PROCESOS DE TRANSPORTE
IÓNICO EN CÉLULAS ELECTROQUÍMICAS
MEDIANTE EL MÉTODO DE REDES**

**BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA**
N.º Documento 615068821
N.º Copia 16316654

TESIS DOCTORAL

ANTONIO ÁNGEL MOYA MOLINA

1996

UNIVERSIDAD DE GRANADA
13 FEB. 1996
COMISION DE DOCTORADO

**ESTUDIO DE PROCESOS DE TRANSPORTE IÓNICO EN
CÉLULAS ELECTROQUÍMICAS MEDIANTE EL MÉTODO DE
REDES**

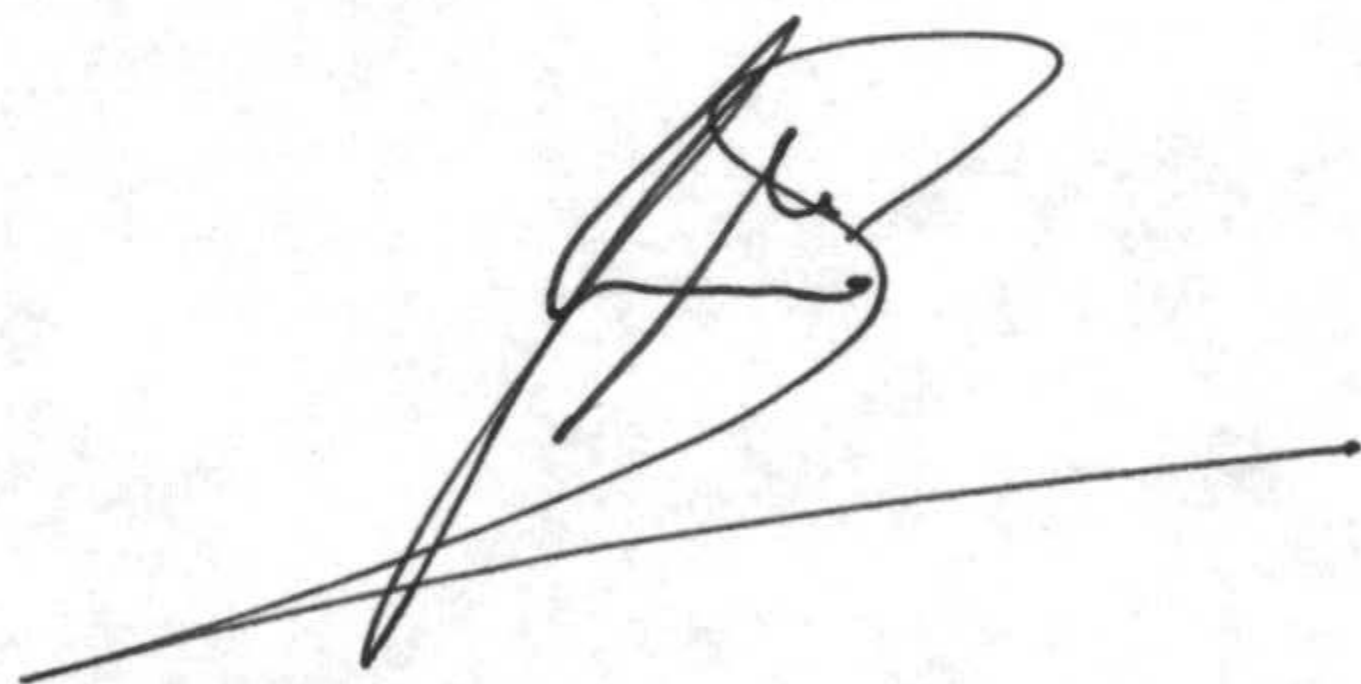
Memoria presentada para aspirar al Grado
de Doctor en Ciencias (Sección Físicas)

Granada, Febrero de 1996



Antonio Ángel Moya Molina
Licenciado en Ciencias Físicas

Director de la Tesis:



Dr. D. José Horno Montijano
Granada, Febrero de 1996

José Horno Montijano, Profesor Titular de Física Aplicada del
Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Jaén,

CERTIFICA:

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

**ESTUDIO DE PROCESOS DE TRANSPORTE IÓNICO EN
CÉLULAS ELECTROQUÍMICAS MEDIANTE EL MÉTODO DE
REDES**

ha sido realizado en este Departamento, bajo mi dirección, por el
Licenciado D. Antonio Ángel Moya Molina, y constituye su Tesis Doctoral.

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

Granada, Febrero de mil novecientos noventa y seis.



Fdo. José Horno Montijano.

ÍNDICE

ÍNDICE

I.- INTRODUCCIÓN

I.1.- Antecedentes y justificación	3
I.2.- Objetivos y plan de trabajo	7
I.3.- Referencias	10

II.- ASPECTOS TEÓRICOS Y METODOLÓGICOS

II.1.- Introducción	15
II.2.- Transporte iónico en células electroquímicas	16
II.2.1.- Procesos de electrodifusión	16
II.2.2.- Procesos de electrodo	20
II.2.2.1.- Estructura interfacial	21
II.2.2.2.- Cinética de las reacciones de electrodo	22
II.3.- Caracterización del transporte iónico	26
II.3.1.- Características generales de la respuesta de un sistema.	27
II.3.2.- Respuesta eléctrica de células electroquímicas	37
II.4.- Método de redes	43
II.4.1.- Modelado en red de sistemas dinámicos	44
II.4.1.1.- Variables dinámicas	48
II.4.1.2.- Relaciones constitutivas de las monpuertas básicas	52
II.4.2.- Simulación de modelos en red	58
II.5.- Referencias	63

III.- MODELOS EN RED DE PROCESOS DE TRANSPORTE IÓNICO EN CÉLULAS ELECTROQUÍMICAS

III.1.- Introducción	69
III.2.- Modelo en red del proceso de electrodifusión	70
III.3.- Modelos en red para el transporte iónico en células electroquímicas	83
III.3.1.- Células con electrodos idealmente polarizables	83
III.3.2.- Célula simétrica clásica	89
III.3.3.- Célula asimétrica clásica	92
III.3.4.- Células con electrodos redox	96
III.4.- Referencias	99

IV.- CARACTERIZACIÓN DEL TRANSPORTE IÓNICO EN CÉLULAS ELECTROQUÍMICAS MEDIANTE ANÁLISIS TEMPORAL DE SUS RESPUESTAS ELÉCTRICAS

IV.1.- Introducción	103
IV.2.- Células con electrodos idealmente polarizables	104
IV.2.1.- Sistema binario	106
IV.2.2.- Sistema ternario	113
IV.3.- Células con electrodos formados por átomos correspondientes a iones en disolución	119
IV.3.1.- Célula simétrica	120
IV.3.2.- Célula asimétrica	126
IV.4.- Células con electrodos redox	133
IV.4.1.- Estado de equilibrio	134
IV.4.2.- Respuesta transitoria	139
IV.5.- Referencias	143

V.- SIMULACIÓN E INTERPRETACIÓN DE IMPEDANCIAS

ELECTROQUÍMICAS

V.1.- Introducción	149
V.2.- Interpretación clásica de impedancias	152
V.2.1.- Células con electrodos idealmente polarizables	152
V.2.2.- Célula simétrica clásica	155
V.2.3.- Célula asimétrica clásica	159
V.2.4.- Célula con electrodos redox	161
V.3.- Estudio de impedancias mediante el método de redes	162
V.3.1.- Impedancia de células con electrodos idealmente polarizables	163
V.3.2.- Impedancia de la célula simétrica clásica: a) corriente eléctrica controlada externamente, b) potencial eléctrico controlado externamente	171
V.3.3.- Impedancia de la célula asimétrica clásica	178
V.3.4.- Impedancia de células con electrodos redox: a) corriente eléctrica controlada externamente, b) potencial eléctrico controlado externamente	183
V.4.- Referencias	188

VI.- ESTUDIO DE LINEALIDAD EN LA RELACIÓN CORRIENTE-POTENCIAL EN CÉLULAS ELECTROQUÍMICAS

VI.1.- Introducción	195
VI.2.- Estudio de linealidad en células con electrodos idealmente polarizables	198
VI.2.1.- Efecto de la amplitud de la señal de entrada	202
VI.2.2.- Efecto de la frecuencia	210

VI.3.- Estudio comparativo de linealidad en células simétricas y asimétricas	211
VI.3.1.- Efecto de la amplitud de la señal de entrada	212
VI.3.2.- Efecto de la frecuencia	216
VI.4.- Referencias	220
<u>VII.- CONCLUSIONES</u>	225

I.- INTRODUCCIÓN.

I.1.- Antecedentes y justificación.

I.2.- Objetivos y plan de trabajo.

I.3.- Referencias.

I.1.- ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN.

El trabajo que se presenta en esta memoria se engloba en un proyecto general de aplicación de la técnica del método de redes al estudio de procesos de transporte, línea de investigación que actualmente se desarrolla en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Jaén. Dentro de esta línea se presta especial interés a los procesos de transporte iónico en células electroquímicas.

Es bien conocido que los parámetros físico-químicos que describen los fenómenos de transporte iónico a través de un sistema material, así como la velocidad de los procesos que allí tienen lugar, pueden obtenerse mediante el análisis de la respuesta del sistema a perturbaciones eléctricas externamente aplicadas a electrodos en contacto con el material [1]. Estas investigaciones han motivado el desarrollo de diferentes técnicas experimentales, basadas tradicionalmente en el análisis temporal de la respuesta transitoria de un sistema a una perturbación de corriente eléctrica o de potencial eléctrico externamente aplicada [2] y, más recientemente, en el análisis en el dominio de la frecuencia de la respuesta lineal de un sistema a una señal alterna aplicada en torno a un determinado estado estacionario [3].

La caracterización de un sistema material mediante el análisis de su respuesta eléctrica requiere el desarrollo de un modelo matemático abstracto cuya solución analítica facilite la identificación e interpretación de los datos experimentales. Para el caso de sistemas de la forma electrodo/material/electrodo, donde los electrodos son metálicos y el material un conductor iónico, el

tratamiento teórico más ampliamente utilizado está basado en un modelo matemático en el que el transporte de carga a través del material está gobernado por el sistema de ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson [4], que debe resolverse sujeto a las condiciones de contorno que caracterizan los procesos de electrodo. Sin embargo, la naturaleza de las ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson es tal que su solución analítica es prácticamente imposible de obtener en la mayoría de las situaciones físicas de interés, requiriéndose el uso de métodos numéricos.

Las propiedades eléctricas de las principales células electroquímicas han sido obtenidas fundamentalmente a partir de tratamientos analíticos aproximados que desprecian las dobles capas eléctricas en las interfases electrodo/disolución de electrólito y asumen la condición de electroneutralidad en la disolución [5,6]. Sin embargo, estos tratamientos únicamente permiten considerar sistemas binarios con procesos de electrodo infinitamente rápidos y una célula electroquímica de longitud mucho mayor que la longitud de Debye característica de la disolución de electrólito, en cuyo caso estaría físicamente justificado el uso de dichas simplificaciones [7]. Cuando en los procesos de transporte intervienen más de dos especies iónicas, la velocidad de los procesos de electrodo es finita, y/o las dobles capas eléctricas ocupan una parte importante de la célula electroquímica, la única forma de obtener teóricamente las propiedades eléctricas de la misma es mediante la solución numérica del sistema de ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson. Estas soluciones exactas son necesarias incluso cuando esté justificado el uso de ciertas simplificaciones, ya que a partir de ellas pueden sugerirse mejoras en las técnicas de aproximación analítica.

El estudio numérico de los procesos de electrodifusión acoplados al proceso

de transferencia de carga entre la disolución y el electrodo resulta especialmente complicado cuando las dobles capas eléctricas que se forman en las interfases electrodo/disolución de electrólito deban ser tomadas en consideración. Estos estudios son poco comunes [8-11], y los métodos numéricos desarrollados para este propósito no han encontrado una aplicación generalizada en la caracterización de sistemas mediante el análisis de sus respuestas eléctricas, debido, principalmente, a la considerable preparación matemática que requieren para adaptarse a las diferentes condiciones experimentales. Así, Brumleve y Buck [8] estudiaron las propiedades eléctricas de células electroquímicas con electrodos formados por átomos correspondientes a un ión en disolución, y aunque el método es uno de los más utilizados al posibilitar el análisis tanto de respuestas estacionarias y transitorias como de respuestas en frecuencia, el uso de las concentraciones iónicas y del campo eléctrico como variables independientes no permite considerar situaciones experimentales de potencial externamente controlado. Por otro lado, Franceschetti y Macdonald [9,10] estudiaron las propiedades eléctricas de células electroquímicas con electrodos idealmente polarizables en condiciones de potencial externamente controlado, siendo el principal inconveniente del método desarrollado por estos autores, la necesidad de dos algoritmos numéricos completamente diferentes para tratar con respuestas estacionarias y transitorias [9] y con respuestas en frecuencia [10]. Recientemente, Murphy y col. [11] estudiaron las características de la doble capa eléctrica en una célula con electrodos redox en estado de equilibrio así como la respuesta transitoria del sistema a una perturbación externa y, si bien el método es innovador puesto que permite controlar tanto la corriente eléctrica como el potencial eléctrico, no contempla el análisis de la respuesta en frecuencia.

En este trabajo presentamos el método de redes como una alternativa al formalismo de los métodos numéricos, con la clara ventaja de permitir simular con toda generalidad la respuesta eléctrica de sistemas electroquímicos complejos, y así profundizar en la comprensión de los mecanismos de transporte iónico que tienen lugar en estos sistemas [12].

La técnica del método de redes ha sido utilizada satisfactoriamente con anterioridad en el estudio de procesos de electrodifusión no estacionaria en uniones líquidas y en membranas [13,14], así como en la simulación digital de procesos de electrodo [15,16]. Dicho método consiste en representar los procesos físico-químicos que tienen lugar en un determinado sistema mediante un modelo en red, es decir, una representación gráfica similar a los diagramas de circuitos en la teoría de redes eléctricas, y en su posterior análisis mediante la simulación del modelo en un adecuado programa de simulación de circuitos eléctricos, tal como PSPICE [17-19]. La obtención del modelo en red se realiza utilizando los planteamientos de lo que se conoce como Termodinámica de Redes, expuesta inicialmente en los trabajos de Peusner [20] y de Oster, Perelson y Katchalsky [21], y que, como señala Mikulecky [22], 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. Así, esta representación gráfica de los procesos que acontecen en un sistema (modelo en red) proporciona obvias ventajas intuitivas ya que revela el papel de la topología del sistema en su comportamiento dinámico haciéndose evidente la naturaleza de los distintos subsistemas que lo constituyen y el modo en que interaccionan entre sí.

El modelo en red es alternativo al modelo matemático del proceso y, puesto que puede generarlo algorítmicamente, los métodos altamente avanzados de análisis de circuitos eléctricos por ordenador permiten estudiar el comportamiento dinámico de un sistema, en una amplia variedad de situaciones experimentales, sin tener que tratar explícitamente con las ecuaciones diferenciales que describen los procesos que acontecen en él.

I.2.- OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.

El principal objetivo de este trabajo consiste en la simulación de la respuesta eléctrica de células electroquímicas mediante el método de redes. Para ello, y en primer lugar, se ha considerado el modelo teórico de Nernst-Planck y Poisson para describir los procesos de transporte de materia en la disolución de electrólito y la formulación de Butler-Volmer para representar la cinética de transferencia de carga en cada interfase electrodo/disolución, en segundo lugar desarrollamos los modelos en red específicos para los procesos de transporte iónico en las células electroquímicas consideradas, y en tercer lugar se simulan, bajo diferentes condiciones experimentales, estos modelos en red con la ayuda del programa PSPICE. Con este fin, la presente memoria se ha estructurado en siete capítulos, cuyo contenido básico se describe a continuación.

En el capítulo II se incluyen los aspectos teóricos y metodológicos que hemos creído necesarios para poder enmarcar adecuadamente el trabajo que posteriormente se desarrolla. En primer lugar, se realiza una descripción teórica de los fenómenos de transporte en células electroquímicas en base a las ecuaciones de flujo de Nernst-Planck y a la ecuación de la electrostática de

Poisson para describir el transporte iónico electrodifusivo, y a la formulación de Butler-Volmer para describir la cinética de las reacciones de electrodo, incluyendo la estructura de la doble capa eléctrica en la interfase electrodo/disolución. En segundo lugar, se describen las principales características de la respuesta eléctrica de un sistema en términos de la teoría de circuitos eléctricos, y se analizan las condiciones de aplicabilidad de los diferentes análisis sobre el modelo teórico elegido para representar los procesos de transporte en células electroquímicas. Finalmente, se realiza una breve introducción al método de redes, destacando las características principales del formalismo de la Termodinámica de Redes, que permitirá obtener los modelos en red de los sistemas considerados, y del programa de simulación PSPICE, que permitirá el análisis de dichos modelos.

En el capítulo III se desarrolla, en primer lugar, el modelo en red para la electrodifusión en un elemento de volumen, utilizando las concentraciones iónicas y el potencial eléctrico como variables fuerza y los flujos iónicos y el vector desplazamiento eléctrico como variables flujo. En segundo lugar, se realiza la descripción matemática de los procesos de transporte en las diferentes células electroquímicas utilizadas como sistemas objeto de estudio a lo largo de la memoria y, a partir del modelo correspondiente a la electrodifusión en un elemento de volumen, se desarrollan los modelos en red globales para dichos sistemas mediante la incorporación de las condiciones de contorno adecuadas para representar los procesos de electrodo que, en cada caso, tienen lugar.

En el capítulo IV se muestra la aplicabilidad del método de redes para obtener información acerca de los procesos de transporte iónico en células electroquímicas mediante la simulación de sus respuestas eléctricas transitorias.

El estudio se centra fundamentalmente en la caracterización de las dobles capas eléctricas en las interfases electrodo/disolución de electrólito, en el análisis del efecto del solapamiento entre dobles capas eléctricas y del efecto del paso de una corriente eléctrica. Para ello se consideran tres grandes grupos de células electroquímicas diferenciadas en los procesos de electrodo, con lo que se pretende estudiar la influencia de los mismos en la estructura interfacial. Se comienza estudiando el comportamiento de células con electrodos idealmente polarizables, en las que no existe transferencia de carga en las interfases. Seguidamente, la incorporación de cinéticas de transferencia de carga entre la disolución y los electrodos nos permite considerar dos tipos de sistemas: células en las que sólo uno de los elementos de la reacción está presente en la disolución y células con electrodos redox en las que tanto los reactivos como los productos de la reacción están presentes en la disolución.

En el capítulo V se presenta el método de redes como un método alternativo para simular e interpretar la impedancia de un sistema electroquímico. En primer lugar, se describen las soluciones analíticas existentes en la bibliografía para las impedancias de los sistemas electroquímicos cuyos modelos matemáticos y en red se han descrito previamente en el capítulo III, así como los circuitos eléctricos equivalentes usados en su interpretación. En segundo lugar, se simulan los modelos en red de estos sistemas bajo condiciones de pequeña señal alterna en diferentes condiciones experimentales, con lo que se pretende mostrar la utilidad del método de redes para analizar las distintas formas de impedancia normalmente encontradas en el análisis de sistemas electroquímicos.

En el capítulo VI se analiza, para algunos de los sistemas electroquímicos

considerados en los capítulos anteriores, sus respuestas a una señal alterna de entrada en términos de la descomposición armónica de la respuesta mediante una serie de Fourier. El estudio se orienta a establecer el intervalo de valores de los parámetros característicos de la perturbación para los cuales la respuesta del sistema es lineal y, por consiguiente, a establecer la validez de los datos de impedancia.

En el capítulo VII se exponen, finalmente, las principales aportaciones y conclusiones obtenidas en este trabajo.

I.3.- REFERENCIAS.

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, NY, 1980.
- [2] D.D. Macdonald, *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum Press, NY, 1977.
- [3] J.R. Macdonald (Ed.), *Impedance Spectroscopy*, Wiley, NY, 1987.
- [4] R.P. Buck, *J. Membr. Sci.*, 17 (1984) 1.
- [5] R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 210 (1986) 1.
- [6] R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 271 (1989) 1.
- [7] D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald, R.P. Buck, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 1368.
- [8] T.R. Brumleve, R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 90 (1978) 1.
- [9] D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald, *J. Appl. Phys.*, 50 (1979) 291.
- [10] D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.*, 100 (1979) 583.
- [11] W.D. Murphy, J.A. Manzanares, S. Mafé, H. Reiss, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 9983.

-
- [12] A.A. Moya, J. Castilla, J. Horno, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 1292.
- [13] J. Horno, J. Castilla, C.F. González-Fernández, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 854.
- [14] J. Horno, J. Castilla, *J. Membr. Sci.*, 90 (1994) 173.
- [15] J. Horno, M.T. García-Hernández, C.F. González-Fernández, *J. Electroanal. Chem.*, 352 (1993) 83.
- [16] J. Horno, M.T. García-Hernández, C.F. González-Fernández, *J. Electroanal. Chem.*, 377 (1994) 53.
- [17] L.W. Nagel, *SPICE2: A Computer program to Simulate Semiconductor Circuits*, Ph.D. Thesis, University of California, Berkeley, CA, Memorandum M520, 1975.
- [18] L.W. Nagel, *SPICE (Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis)*, Berkeley, CA, University of California, Electronics Res. Lab., ERL-m382, 1977.
- [19] P.W. Tuinenga, *SPICE: A Guide to Circuit Simulation and Analysis Using PSPICE*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1992.
- [20] L. Peusner, *The Principles of Network Thermodynamics. Theory and Biophysical Applications*, Ph.D. Thesis, Harvard University, Cambridge, MA, 1970; reprinted by Entropy Ltd., Lincoln, MA, 1987.
- [21] G.F. Oster, A. Perelson, A. Katchalsky, *Nature*, 243 (1971) 393.
- [22] D.C. Mikulecky, *Applications of Network Thermodynamics to Problems in Biomedical Engineering*, University, NY, 1993.

II.- ASPECTOS TEÓRICOS Y METODOLÓGICOS.

II.1.- Introducción.

II.2.- Transporte iónico en células electroquímicas.

II.2.1.- Procesos de electrodifusión.

II.2.2.- Procesos de electrodo.

II.2.2.1.- Estructura interfacial.

II.2.2.2.- Cinética de las reacciones de electrodo.

II.3.- Caracterización del transporte iónico.

II.3.1.- Características generales de la respuesta de un sistema.

II.3.2.- Respuesta eléctrica de células electroquímicas.

II.4.- Método de redes.

II.4.1.- Modelado en red de sistemas dinámicos.

II.4.1.1.- Variables dinámicas.

II.4.1.2.- Relaciones constitutivas de las monpuertas básicas.

II.4.2.- Simulación de modelos en red.

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 el estudio de los procesos de transporte iónico en células electroquímicas mediante la caracterización de su respuesta a perturbaciones eléctricas externamente impuestas, utilizando el método de redes.

En primer lugar se realiza una descripción teórica de los fenómenos de transporte en células electroquímicas, en base al modelo de Nernst-Planck y Poisson para representar el transporte de materia en la disolución de electrólito y al modelo de Butler-Volmer para representar la cinética de las reacciones de electrodo.

Puesto que la caracterización de los sistemas electroquímicos se realizará mediante el análisis de sus respuestas eléctricas, es conveniente, en segundo lugar, describir, en términos de la teoría de circuitos eléctricos, las características generales de la respuesta de un sistema, así como analizar las condiciones de aplicabilidad de los diferentes análisis sobre los sistemas aquí considerados.

Establecido el modelo teórico del problema a estudiar y la forma de obtener información del mismo, se realiza, en último lugar, una breve introducción al método de redes, procedimiento de trabajo utilizado en esta memoria, y que consiste en reemplazar el modelo matemático de un proceso por un modelo en red, es decir, una representación gráfica similar a los diagramas de circuitos en la teoría de redes eléctricas, y en su posterior análisis mediante la

simulación del modelo en red en el programa de simulación de circuitos eléctricos PSPICE.

II.2.- TRANSPORTE IÓNICO EN CÉLULAS ELECTROQUÍMICAS.

La respuesta de una célula electroquímica de la forma

Electrodo | Disolución de electrólito | Electrodo

a una perturbación eléctrica externamente aplicada, está gobernada, en general, por la velocidad de los siguientes procesos [1]:

- *En la disolución de electrólito:*

- Reacciones químicas entre especies en disolución.
- Transporte de materia debido a uno o varios de los mecanismos

de difusión, migración y convección.

- *En cada interfase electrodo/disolución de electrólito:*

- Transferencia de carga entre el electrodo y la disolución.
- Adsorción iónica en la superficie del electrodo.

En este trabajo, se consideran únicamente sistemas en los que existe un transporte de materia en la disolución de electrólito debido a procesos no convectivos de electrodifusión (difusión y migración), acoplado, a lo sumo, a una transferencia de carga entre la disolución y los electrodos, y cuyos fundamentos teóricos se describen a continuación.

II.2.1.- Procesos de Electrodifusión.

Consideremos un sistema constituido por m especies iónicas en disolución,

localizado entre dos electrodos plano-paralelos de área unidad situados en $x=-d$ y $x=d$. La descripción del transporte iónico en la región $-d \leq x \leq d$ y en el transcurso del tiempo, $t \geq 0$, se realiza mediante la ecuación de continuidad [2]:

$$\frac{\partial J_i}{\partial x} = - \frac{\partial c_i}{\partial t}, \quad i = 1, \dots, m \quad (2.1)$$

que establece que la variación temporal de la cantidad de materia de la especie i , descrita mediante su concentración iónica molar c_i , en cualquier elemento de volumen de la región de interés, es debida al transporte de iones de dicha especie, cuyo movimiento se caracteriza por el flujo iónico J_i .

Supongamos que el transporte de materia en la disolución de electrólito se realiza exclusivamente por difusión bajo la influencia de un gradiente de concentración y por migración debido a la presencia de un campo eléctrico E . El flujo iónico por unidad de área, J_i , se expresará entonces como suma de un flujo difusivo, J_{di} , dado por la ley de Fick:

$$J_{di} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (2.2)$$

y un flujo eléctrico, J_{ei} , dado por la ley de Ohm:

$$J_{ei} = D_i z_i c_i \frac{F}{RT} E \quad (2.3)$$

donde F es la constante de Faraday, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta y D_i y z_i son el coeficiente de difusión y el número de carga del ión i , respectivamente. De esta forma, el flujo iónico J_i , vendrá dado por:

$$J_i = J_{di} + J_{ei} = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} - z_i c_i \frac{F}{RT} E \right) \quad (2.4)$$

que constituye la ecuación fenomenológica de Nernst-Planck, cuyos orígenes y limitaciones han sido ampliamente discutidos en la literatura [3].

El campo eléctrico que aparece en la relación anterior es debido a la propia distribución de carga en la disolución de electrólito, y en la descripción del transporte iónico habrá entonces que tener en cuenta la relación existente entre el campo eléctrico y sus fuentes mediante la ley de Gauss:

$$\frac{\partial D}{\partial x} = \rho = F \sum z_i c_i \quad (2.5)$$

donde ρ es la densidad de carga eléctrica y D el vector desplazamiento eléctrico, que, para un medio lineal e isótropo, está relacionado con el campo eléctrico mediante la ecuación constitutiva:

$$D = \varepsilon E \quad (2.6)$$

donde ε es la constante dieléctrica de la disolución de electrólito.

Aunque en principio estas ecuaciones permiten describir los fenómenos de transporte iónico en la disolución, la descripción completa requiere la introducción de magnitudes físicas fácilmente medibles, tales como el potencial eléctrico, ϕ , y la densidad de corriente eléctrica, I . Así, el potencial eléctrico está relacionado con el campo eléctrico mediante la expresión:

$$E = -\frac{\partial\phi}{\partial x} \quad (2.7)$$

que junto con la ley de Gauss constituye la ecuación de Poisson, y la densidad de corriente eléctrica es la suma de la densidad de corriente de conducción, I_f , dada por:

$$I_f = F \sum z_i J_i \quad (2.8)$$

y de la densidad de corriente de desplazamiento de Maxwell, I_d , dada por:

$$I_d = \frac{\partial D}{\partial t} \quad (2.9)$$

de forma que:

$$I = I_f + I_d = F \sum z_i J_i + \frac{\partial D}{\partial t} \quad (2.10)$$

Ahora bien, a partir de las ecuaciones 2.1 y 2.5, es inmediato probar [4] que la densidad de corriente eléctrica I , dada por la ecuación 2.10, cumple la siguiente relación:

$$\frac{\partial I}{\partial x} = 0 \quad (2.11)$$

es decir, I no depende de x , y , por tanto, puede especificarse en cualquier punto del espacio x_0 [5,6].

De esta forma, la descripción del transporte iónico electrodifusivo puede realizarse mediante el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\frac{\partial J_i}{\partial x} = -\frac{\partial c_i}{\partial t}, \quad i = 1, \dots, m \quad (2.12)$$

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} + z_i c_i \frac{F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial D}{\partial x} = F \sum z_i c_i \quad (2.14)$$

$$D = -\varepsilon \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (2.15)$$

$$I = F \sum z_i J_i(x_0, t) + \frac{dD(x_0, t)}{dt} \quad (2.16)$$

que constituyen el llamado sistema de ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson, de gran interés en numerosos otros campos de la ciencia y tecnología, tales como semiconductores [7], membranas sintéticas y biológicas [8] y coloides [9].

II.2.2.- Procesos de Electrodo.

Cuando una interfase electrodo/disolución de electrólito se perturba eléctricamente, pueden ocurrir dos tipos de procesos [1]:

- Cambios en la estructura de la interfase.
- Transferencia de carga entre el electrodo y la disolución de electrólito.

Cuando las especies iónicas en disolución no reaccionan en el electrodo, sólo puede tener lugar un cambio en la estructura de la interfase, mientras que la presencia de una especie electroactiva en el electrodo, implica necesariamente la existencia de ambos procesos. La transferencia de carga eléctrica entre el electrodo y la disolución está gobernada por las leyes de Faraday, es decir, la

cantidad de electricidad que atraviesa la interfase es proporcional a la cantidad de reacción química que se produce, y se acoplará al transporte de materia en la disolución mediante la ecuación que representa la cinética de dicha reacción heterogénea que, en general, dependerá de la estructura de la interfase.

En este apartado se describe brevemente la estructura de la interfase electrodo/disolución de electrólito en ausencia de reacciones electroquímicas, para a continuación describir la transferencia de carga entre la disolución y el electrodo mediante la formulación de Butler-Volmer para la cinética de las reacciones de electrodo.

II.2.2.1.- Estructura Interfacial.

Consideremos una interfase constituida por un electrodo metálico situado en $x=0$ y una disolución de electrólito en la región $x>0$, de forma que no exista transferencia alguna de carga entre las fases. Al aplicar una diferencia de potencial entre el electrodo y el volumen de la disolución aparece una densidad superficial de carga sobre el electrodo, σ^m , y una densidad superficial de carga en la disolución, σ^s , de forma que por neutralidad eléctrica, en cualquier instante de tiempo, $\sigma^m = -\sigma^s$. La carga sobre el metal representa un exceso o defecto de electrones sobre su superficie, mientras que la carga en la disolución representa un exceso de aniones o cationes en la proximidad de la superficie del electrodo. Esta distribución de carga en la interfase recibe el nombre de doble capa eléctrica.

Las características de la distribución de carga en la parte de la doble capa eléctrica situada en la disolución de electrólito dependerán del modelo que se

considere para su descripción. Así, de acuerdo con el modelo de Gouy-Chapman-Stern en ausencia de adsorción específica [10], dicha región está constituida a su vez por dos capas. La capa más próxima a la superficie del electrodo es consecuencia del tamaño finito de los iones, que hace que no puedan aproximarse al electrodo a una distancia menor que el radio de un ión solvatado. De esta forma, los centros de carga de los iones más próximos al electrodo estarán situados en un plano $x=\delta$, llamado plano exterior de Helmholtz, y la región del espacio comprendida entre $x=0$ y $x=\delta$ está libre de carga y recibe el nombre de capa compacta o capa de Stern. La región entre $x=\delta$ y el volumen de la disolución recibe el nombre de capa difusa y está constituida por una distribución de iones que define una densidad superficial de carga, σ^d , de forma que, en cualquier instante de tiempo, $\sigma^d = \sigma^s = -\sigma^m$. En la parte difusa de la doble capa eléctrica, las concentraciones iónicas obedecen la distribución de Boltzmann, y junto con la ecuación de la electrostática de Poisson, permite obtener los perfiles de concentraciones iónicas y de potencial eléctrico a lo largo de dicha región. No obstante, en ausencia de transferencia de carga interfacial, la ecuación de Poisson-Boltzmann es una consecuencia natural del sistema de ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson [3].

II.2.2.2.- Cinética de las Reacciones de Electrodo.

Las reacciones que tienen lugar en la interfase que definen un electrodo metálico situado en $x=0$ y una disolución de electrólito en la región $x>0$, son reacciones de intercambio de electrones entre una o varias especies iónicas presentes en la disolución y el electrodo, representadas en general por el proceso [1]:



donde n es el número de electrones transferidos entre las fases, y A y B son las especies que reaccionan en el electrodo.

En este trabajo se consideran dos modos diferentes de transferencia de carga entre la disolución y el electrodo:

- Oxidación-reducción en un electrodo metálico de dos especies iónicas presentes en la disolución.

- Oxidación-reducción de una especie iónica en un electrodo formado por átomos correspondientes a dicho ión electroactivo.

Si ambas especies están presentes en la disolución, la velocidad de la reacción, J , viene dada por:

$$J = k_f c_A(x=0) - k_b c_B(x=0) \quad (2.18)$$

donde k_f y k_b son las constantes de velocidad de la reacción directa e inversa, respectivamente, y c_A y c_B son las concentraciones iónicas molares de las especies electroactivas. De acuerdo con las leyes de Faraday, la densidad de corriente de conducción en la interfase viene dada por:

$$I_f(x=0) = nF [k_f c_A(x=0) - k_b c_B(x=0)] \quad (2.19)$$

donde las constantes de velocidad k_f y k_b dependerán en general del perfil de potencial eléctrico en la doble capa eléctrica. De acuerdo con la formulación de Butler-Volmer para la cinética de las reacciones de electrodo [11], teniendo en cuenta la estructura de la doble capa eléctrica en la interfase y el tamaño finito

de los iones, las constantes de velocidad pueden expresarse del siguiente modo [10]:

$$k_f = k^0 e^{-\frac{\alpha n F}{RT} [\phi(x=0) - \phi(x=\delta) - \phi^0]} \quad (2.20)$$

$$k_b = k^0 e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT} [\phi(x=0) - \phi(x=\delta) - \phi^0]} \quad (2.21)$$

donde $x=\delta$ representa el plano de máxima aproximación de los iones a la superficie del electrodo, k^0 es la constante de velocidad estándar, ϕ^0 es el potencial estándar de electrodo y α ($0 \leq \alpha \leq 1$) el coeficiente de transferencia.

Si suponemos que los iones son cargas puntuales, que es la hipótesis básica del modelo clásico de Gouy-Chapman para la doble capa eléctrica, el plano de máxima aproximación de los iones coincide con la superficie del electrodo y, por tanto, la densidad de corriente de conducción viene dada por:

$$I_f(x=0) = n F k^0 [c_A(x=0) e^{\frac{\alpha n F}{RT} \phi^0} - c_B(x=0) e^{-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \phi^0}] \quad (2.22)$$

que se conoce como ecuación de Butler-Volmer.

Si la doble capa eléctrica se encuentra en equilibrio ($\phi=\phi_e$), las concentraciones superficiales de las especies electroactivas están relacionadas con las concentraciones en el volumen de la disolución (c_A^* y c_B^*), donde se considera el origen de potencial eléctrico, mediante la relación de Boltzmann:

$$c_A(x=0) = c_A^* e^{-\frac{z_A F}{RT} \phi_e(x=0)} \quad (2.23)$$

$$c_B(x=0) = c_B^* e^{-\frac{z_B F}{RT} \phi_e(x=0)} \quad (2.24)$$

donde z_A y z_B son los números de carga de las especies electroactivas. Sustituyendo entonces las ecuaciones 2.23 y 2.24 en la ecuación 2.22, teniendo en cuenta que $n=z_A-z_B$ y haciendo $I_f=0$, que representa la condición de equilibrio del sistema, se tiene:

$$\phi_e(x=0) = \phi^0 + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \left(\frac{c_A^*}{c_B^*} \right) \quad (2.25)$$

que es la ecuación de Nernst y caracteriza los procesos de electrodo en estado de equilibrio.

Si la especie B no está presente en la disolución, la densidad de corriente de conducción en la interfase vendrá dada por:

$$I_f(x=0) = nF [k_f c_A(x=0) - J_b] \quad (2.26)$$

donde k_f y J_b son las constantes de velocidad directa e inversa, respectivamente, y, según la formulación de Butler-Volmer [11], pueden expresarse en función del potencial eléctrico como:

$$k_f = k_{f0} e^{-\frac{\alpha n F}{RT} [\phi(x=0) - \phi(x=\delta)]} \quad (2.27)$$

$$J_b = J_{b0} e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT} [\phi(x=0) - \phi(x=\delta)]} \quad (2.28)$$

Si suponemos que los iones son cargas puntuales, la densidad de corriente de conducción es de la forma:

$$I_f(x=0) = n F [k_{f0} c_A(x=0) - J_{b0}] \quad (2.29)$$

Ahora bien, como en estado de equilibrio $I_f=0$, de la ecuación 2.29 se deduce que:

$$J_{b0} = k_{f0} c_A^{eq}(x=0) \quad (2.30)$$

y, por tanto:

$$I_f(x=0) = n F k_{f0} [c_A(x=0) - c_A^{eq}(x=0)] \quad (2.31)$$

donde k_{f0} es la constante de velocidad de la reacción y c_A^{eq} es la concentración de la especie electroactiva A en el estado de equilibrio del sistema. La ecuación 2.31 se conoce como ecuación de Chang-Jaffé y coincide con una ecuación de Butler-Volmer cuando los iones se consideran cargas puntuales [12].

II.3.- CARACTERIZACIÓN DEL TRANSPORTE IÓNICO.

La forma más habitual de caracterizar un sistema electroquímico, es decir, determinar los parámetros físico-químicos que lo describen y la velocidad de los procesos que tienen lugar en él, consiste en analizar las características de la respuesta del sistema a una perturbación eléctrica externamente aplicada en torno a un determinado estado de equilibrio [1,13].

Aunque en principio la caracterización de los procesos de transporte iónico en sistemas materiales puede realizarse analizando la respuesta del sistema a cualquier señal de entrada, es conveniente seleccionar adecuadamente dicha señal

atendiendo a criterios tales como la posibilidad de implementación experimental, exactitud, facilidad de medida e información contenida en la respuesta, y posibilidad de resolver e interpretar el modelo teórico que gobierna dicha respuesta.

El objetivo de este apartado es revisar las características generales de la respuesta de un sistema en términos de la teoría de circuitos y analizar las condiciones de aplicabilidad de los diferentes análisis sobre las ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson, con el fin de establecer los tipos de análisis más convenientes, así como las prioridades en los diferentes análisis a efectuar.

II.3.1.- Características Generales de la Respuesta de un Sistema.

Consideremos un sistema de dos terminales, donde $y(t)$ es la entrada y $x(t)$ la salida. Si las ecuaciones que gobiernan la respuesta del sistema son lineales, la relación entre la entrada y la salida vendrá dada por una ecuación diferencial de la forma [14,15]:

$$L_A [x(t)] = L_B [y(t)] \quad (2.32)$$

donde L_A y L_B son operadores lineales con coeficientes constantes de orden n y m , respectivamente, del tipo:

$$L_A = a_n \frac{d^n}{dt^n} + \dots + a_0; \quad L_B = b_m \frac{d^m}{dt^m} + \dots + b_0 \quad (2.33)$$

Si la entrada $y(t)$ es una señal conocida, $L_B[y(t)]$ también será conocida y, por tanto, la respuesta del sistema se obtendrá al resolver una ecuación diferencial lineal de orden n , cuya solución general es de la forma:

$$x(t) = x_{gh}(t) + x_{pnh}(t) \quad (2.34)$$

donde $x_{gh}(t)$ es la solución general de la ecuación homogénea y $x_{pnh}(t)$ es una solución particular de la ecuación no homogénea.

La solución general de la ecuación homogénea puede escribirse de la forma:

$$x_{gh}(t) = \sum A_i e^{S_i t} \quad (2.35)$$

donde las constantes A_i se determinan a partir de las condiciones iniciales, y S_i son las soluciones de la ecuación característica:

$$a_n S^n + \dots + a_0 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \prod (S - S_i) = 0 \quad (2.36)$$

Puesto que los coeficientes a_i son números reales, las soluciones S_i pueden aparecer como números reales o como complejos conjugados de la forma $S_i = \alpha_i + j\beta_i$, donde $j = (-1)^{1/2}$ es la unidad imaginaria. Si definimos las constantes de tiempo del sistema como $\tau_i = -1/\alpha_i$, la respuesta será de la forma:

$$x(t) = x_{pnh}(t) + \sum A_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} e^{j\beta_i t} \quad (2.37)$$

que recibe el nombre de respuesta transitoria del sistema a la señal $y(t)$.

Para sistemas estables ($\tau_i \geq 0$) y tiempos mucho mayores que la máxima constante de tiempo del sistema, la solución general de la ecuación homogénea se anula y la respuesta del sistema es:

$$x(t > (\tau_i)_{\max}) = x_{pnh}(t) = x_E(t) \quad (2.38)$$

que recibe el nombre de respuesta estacionaria del sistema a la señal $y(t)$.

Si las señales de entrada y de salida son transformables por Fourier, puede simplificarse considerablemente la obtención de la respuesta del sistema aplicando la transformada de Fourier a ambos miembros de la ecuación 2.32:

$$F [L_A [x(t)]] = F [L_B [y(t)]] \quad (2.39)$$

de donde:

$$[a_n S^n + \dots + a_0] F [x(t)] = [b_m S^m + \dots + b_0] F [y(t)] \quad (2.40)$$

es decir:

$$F [x(t)] = T(S) F [y(t)] \quad (2.41)$$

donde:

$$T(S) = \frac{b_m S^m + \dots + b_0}{a_n S^n + \dots + a_0} \quad (2.42)$$

recibe el nombre de función de transferencia del sistema. Así pues, dada una señal de entrada $y(t)$, y conocida la función de transferencia $T(S)$, la respuesta del sistema se puede obtener a partir de la transformada de Fourier inversa del producto de la función de transferencia por la transformada de Fourier de la señal de entrada.

Aunque en principio podemos plantearnos el cálculo de la respuesta del sistema a cualquier tipo de perturbación de entrada, las señales más utilizadas por

su facilidad de implementación experimental, por la precisión obtenida en la medida de la respuesta y por la relativa simplicidad del tratamiento teórico, son la señal escalón y la señal armónica.

Si la entrada es una señal escalón de la forma:

$$y(t) = y_0 u(t) \quad (2.43)$$

donde y_0 es la amplitud de la señal, y:

$$u(t) = \begin{cases} 1 & t \geq 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases} \quad (2.44)$$

es la señal escalón unitario, la respuesta estacionaria es:

$$x_E(t) = \frac{b_0 y_0}{a_0} \quad (2.45)$$

que es una solución particular de la correspondiente ecuación no homogénea siempre que a_0 sea distinto de cero, y recibe el nombre de respuesta en continua o respuesta dc. Este resultado es similar al que se obtiene al resolver la ecuación $a_0 x(t) = b_0 y_0$, que es equivalente a hacer $t \rightarrow \infty$ en las ecuaciones diferenciales que gobiernan la respuesta del sistema y representar la entrada por una señal constante de valor y_0 . La determinación de la respuesta estacionaria siguiendo este último procedimiento constituye el análisis en continua o análisis dc del sistema.

Si la entrada es una señal armónica de amplitud y_0 , frecuencia angular ω y fase inicial α , de la forma:

$$y(t) = y_0 \cos(\omega t + \alpha) u(t) \quad (2.46)$$

la respuesta estacionaria es otra señal armónica de la misma frecuencia y diferente amplitud y fase:

$$x_E(t) = x_0 \cos(\omega t + \beta) \quad (2.47)$$

que es una solución particular de la correspondiente ecuación no homogénea. De esta forma, el problema de la respuesta estacionaria del sistema a una señal armónica se reduce a la búsqueda de x_0 y β , y esto se facilita considerablemente utilizando formulación compleja. Entonces, la entrada (ecuación 2.46) se reemplaza por:

$$y'(t) = y_0 e^{j(\omega t + \alpha)} = Y e^{j\omega t} \quad (2.48)$$

de forma que $y(t)$ es la parte real de $y'(t)$. Siguiendo el mismo razonamiento, la respuesta estacionaria a la señal $y'(t)$ es:

$$x'(t) = x_0 e^{j(\omega t + \beta)} = X e^{j\omega t} \quad (2.49)$$

de forma que $x(t)$ es la parte real de $x'(t)$. La búsqueda de la respuesta a la señal $y(t)$ es similar a la búsqueda de la respuesta a la señal $y'(t)$. En este caso, $x'(t)$ recibe el nombre de respuesta en alterna o respuesta ac, y el tratamiento del problema mediante formulación compleja constituye el análisis en alterna o análisis ac del sistema.

Utilizando formulación compleja, la ecuación 2.32 para una señal armónica es:

$$\left[a_n \frac{d^n}{dt^n} + \dots + a_0 \right] X e^{j\omega t} = \left[b_m \frac{d^m}{dt^m} + \dots + b_0 \right] Y e^{j\omega t} \quad (2.50)$$

Como X no depende del tiempo, se tendrá:

$$X \left[a_n (j\omega)^n + \dots + a_0 \right] e^{j\omega t} = Y \left[b_m (j\omega)^m + \dots + b_0 \right] e^{j\omega t} \quad (2.51)$$

y simplificando:

$$X = T(j\omega) Y \quad (2.52)$$

donde:

$$T(j\omega) = \frac{b_m (j\omega)^m + \dots + b_0}{a_n (j\omega)^n + \dots + a_0} \quad (2.53)$$

es la función de transferencia del sistema. Si X es un potencial eléctrico e Y una corriente eléctrica, la función de transferencia recibe el nombre de impedancia y se representa por $Z(j\omega)$. Si X es una corriente eléctrica e Y un potencial eléctrico, la función de transferencia recibe el nombre de admitancia y se representa por $Y(j\omega)$, de forma que $Y(j\omega) = 1/Z(j\omega)$. El problema de la respuesta ac del sistema se reduce entonces a la caracterización de la función de transferencia $T(j\omega)$, en cuyo caso hablamos de respuesta en frecuencia. Además, para sistemas lineales, independientemente de la forma de la señal de entrada, la respuesta queda totalmente caracterizada a partir de la función $T(S)$, que puede obtenerse directamente de la respuesta en frecuencia $T(j\omega)$ mediante la identificación $S = j\omega$. Para sistemas lineales, por tanto, la función de transferencia contiene toda la información que puede obtenerse del sistema por métodos puramente eléctricos.

La función de transferencia es en general un número complejo que podemos representar en términos de la impedancia como:

$$Z(j\omega) = |Z(\omega)| e^{j\theta(\omega)} = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (2.54)$$

donde $|Z|$, θ , Z' y Z'' son el módulo, el ángulo de fase, la parte real y la parte imaginaria de la impedancia, respectivamente. Las formas más habituales de representar gráficamente la función de transferencia de un sistema son el diagrama de Bode y el diagrama de Nyquist. El diagrama de Bode consiste en representar $20\log(|Z|)$ frente a $\log(\omega)$ y θ frente a $\log(\omega)$. El diagrama de Nyquist consiste en representar $-Z''$ frente a Z' utilizando ω como parámetro.

La representación gráfica de la impedancia de un sistema electroquímico suele hacerse normalmente mediante diagramas de Nyquist. En la Figura 2.1 se han representado en el plano complejo las impedancias que habitualmente se encuentran en el análisis de estos sistemas, donde el sentido de la flecha indica el sentido de crecimiento de la frecuencia. En la Figura 2.1.a se ha representado el diagrama de Nyquist de una impedancia de la forma:

$$Z = R - \frac{j}{\omega C} \quad (2.55)$$

que corresponde a la impedancia de un circuito formado por la asociación en serie de una resistencia R y un condensador C . La parte real de la impedancia es independiente de la frecuencia, mientras que la parte imaginaria evoluciona desde infinito, a frecuencia nula, hasta cero, a frecuencia infinita, lo que justifica la línea vertical del diagrama, asociada a un comportamiento puramente capacitivo. La Figura 2.1.b corresponde a un circuito formado por la asociación en paralelo de una resistencia R y un condensador C , de impedancia:

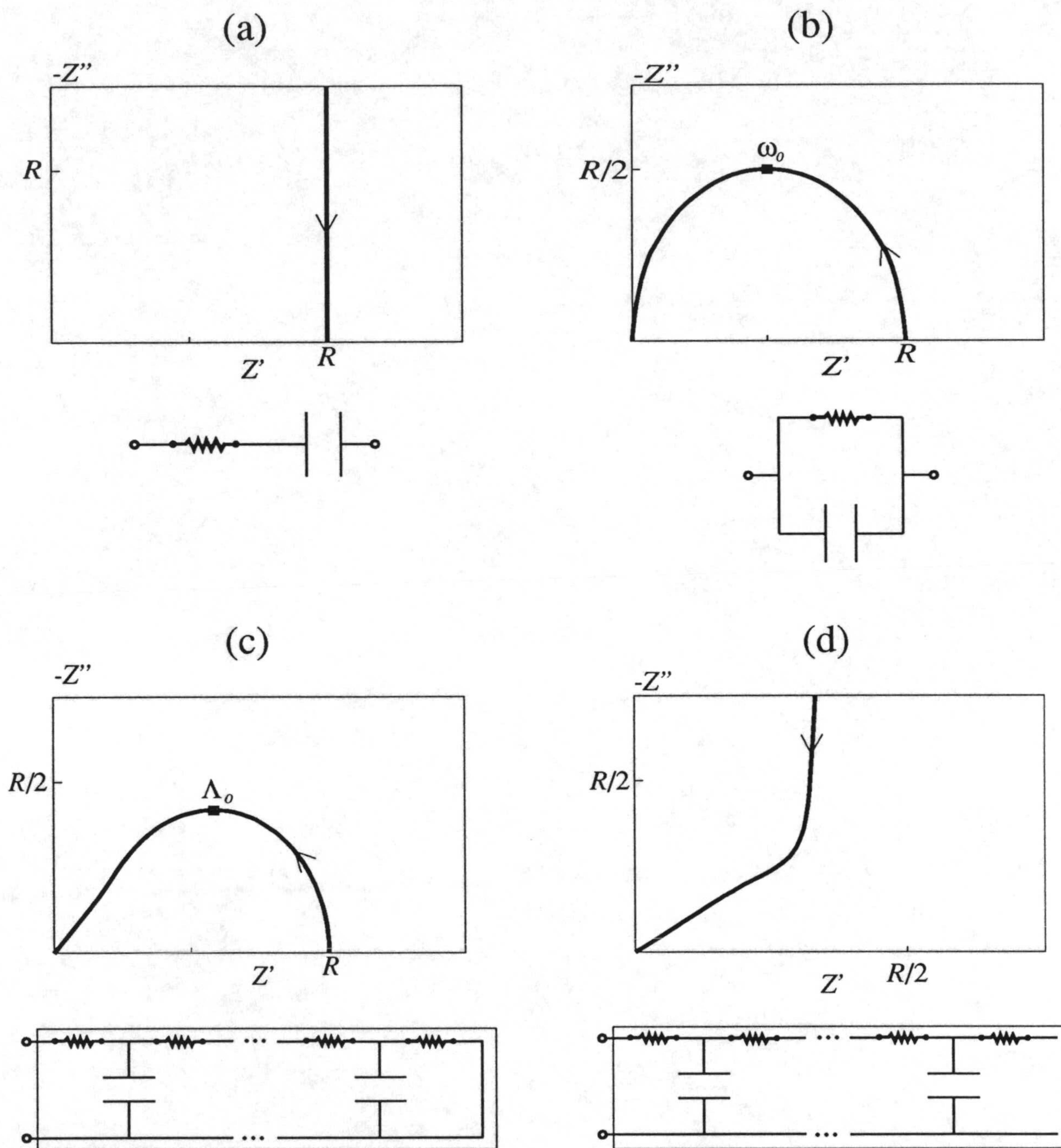


Figura 2.1.- Diagramas de Nyquist de las impedancias habitualmente encontradas en el análisis de sistemas electroquímicos.

$$Z = \frac{R}{1 + j\omega RC} = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (2.56)$$

cuyas partes real e imaginaria obedecen una ecuación de la forma:

$$\left(Z' - \frac{R}{2} \right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2} \right)^2 \quad (2.57)$$

que es un semicírculo en el diagrama de Nyquist, centrado en el eje real en la posición $R/2$, de radio $R/2$ y con frecuencia angular de pico $\omega_0 = (RC)^{-1}$. La Figura 2.1.c corresponde a la impedancia de una línea de transmisión con impedancia de carga nula, es decir, terminada en cortocircuito, de la forma:

$$Z = R \frac{\tanh(\sqrt{j\Lambda})}{\sqrt{j\Lambda}} \quad (2.58)$$

donde Λ es un término directamente proporcional a la frecuencia angular ω . La parte imaginaria de esta impedancia alcanza un valor máximo de $-Z'' = 0.417R$ para $\Lambda_0 = 2.53$. En el límite de altas frecuencias, la ecuación 2.58 conduce a:

$$Z = \frac{R}{\sqrt{2\Lambda}} (1 - j) \quad (2.59)$$

que, dada la igualdad de las partes real e imaginaria, es una línea de 45 grados de pendiente. El semicírculo a bajas frecuencias es debido a una impedancia de la forma:

$$Z = \frac{R}{1 + j \frac{\Lambda}{3}} \quad (2.60)$$

que es el límite a bajas frecuencias de la ecuación 2.58. La Figura 2.1.d muestra el diagrama de Nyquist de una impedancia dada por:

$$Z = R \frac{\coth(\sqrt{j\Lambda})}{\sqrt{j\Lambda}} \quad (2.61)$$

que corresponde a la impedancia de una línea de transmisión con impedancia de carga infinita, es decir, terminada en circuito abierto. En el límite de altas frecuencias la ecuación 2.61 conduce a la ecuación 2.59 mostrando entonces una línea de 45 grados de pendiente a altas frecuencias, mientras que en el límite de bajas frecuencias conduce a:

$$Z = \frac{R}{3} - j \frac{R}{\Lambda} \quad (2.62)$$

que justifica la línea vertical en el régimen de baja frecuencia, cuya prolongación corta al eje real en $R/3$.

Si las ecuaciones que gobiernan la respuesta de un sistema son no lineales, la respuesta transitoria a una señal de entrada se obtendría resolviendo una ecuación diferencial similar a la ecuación 2.32, pero donde los operadores diferenciales son ahora no lineales. El estado estacionario se obtiene haciendo $t \rightarrow \infty$ en la respuesta transitoria y, para el caso de una señal escalón, el sistema admitiría un análisis no lineal dc haciendo $t \rightarrow \infty$ en las ecuaciones diferenciales. Sin embargo, el análisis ac no está correctamente definido para sistemas no-lineales puesto que para tales sistemas la respuesta estacionaria a una señal armónica de entrada no es necesariamente una señal armónica. En este caso, el análisis de la respuesta estacionaria del sistema a una señal sinusoidal de entrada suele hacerse en términos de su descomposición armónica mediante un desarrollo en serie de Fourier.

II.3.2.- Respuesta Eléctrica de Células Electroquímicas.

Desde el punto de vista de la caracterización de un sistema material mediante el análisis de su respuesta a perturbaciones eléctricas, una célula electroquímica puede considerarse como un sistema de dos terminales donde la entrada es una corriente o un potencial eléctrico, la salida un potencial o una corriente eléctrica, y la relación entre la entrada y la salida está gobernada por el sistema de ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson junto con sus correspondientes condiciones de contorno que representan los procesos de electrodo.

Si bien las ecuaciones que normalmente se utilizan para representar la cinética de las reacciones de electrodo son lineales, a menos que se incluya la capa compacta en la descripción de la doble capa eléctrica, las ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson (ecuaciones 2.12-2.16) son no lineales debido a la presencia del término $c_i \partial \phi / \partial x$ en la ecuación de flujo de Nernst-Planck, ya que $\partial \phi / \partial x$ depende a su vez de c_i a través de la ecuación de Poisson [3]. El carácter no lineal de las ecuaciones de la electrodifusión hace que, en principio, sólo tenga sentido el estudio de los procesos de transporte mediante un análisis temporal de la respuesta transitoria a perturbaciones eléctricas, permitiendo de esta forma caracterizar las propiedades eléctricas de una determinada célula electroquímica mediante los perfiles de las diferentes variables que intervienen en la descripción del problema a lo largo de la célula y en el transcurso del tiempo.

Por su simplicidad matemática y por la precisión que se consigue en la medida de la respuesta en estado estacionario, las señales escalón, tanto de corriente como de potencial eléctrico, son las más utilizadas para este propósito.

En algunas ocasiones es también frecuente el uso de señales que varían linealmente con el tiempo, señales con forma triangular y ondas cuadradas, sobre todo cuando se desean caracterizar los productos de una reacción homogénea en la disolución y detectar la presencia de productos intermedios.

El tratamiento teórico de la respuesta eléctrica transitoria de un sistema electroquímico requiere la solución del sistema de ecuaciones 2.12-2.16. Las m ecuaciones de continuidad (ecuación 2.12), junto con las ecuaciones de Nernst-Planck (ecuación 2.13), son ecuaciones diferenciales en derivadas parciales de segundo orden y requieren m condiciones iniciales para las concentraciones iónicas y $2m$ condiciones de contorno que podrán especificar las concentraciones iónicas y/o los flujos iónicos en las interfases. La ecuación de Poisson (ecuaciones 2.14 y 2.15) es también una ecuación diferencial en derivadas parciales de segundo orden que requiere una condición inicial para el potencial eléctrico. Sin embargo, como no contiene explícitamente al tiempo, tendrá solución única cuando se impongan dos condiciones de contorno de potencial eléctrico (Dirichlet) o una de vector desplazamiento eléctrico (Neumann) y otra de potencial eléctrico. El origen de potencial eléctrico en uno de los extremos del sistema define una condición de Dirichlet para todos los sistemas que se consideren. La otra condición de contorno será del mismo tipo cuando el potencial eléctrico sea la variable externamente controlada, en cuyo caso la ecuación 2.16 se utiliza simplemente para calcular la corriente eléctrica, o de tipo Neumann cuando la corriente eléctrica sea la variable externamente controlada, en cuyo caso se impone el vector desplazamiento eléctrico en un extremo del sistema a partir de la ecuación 2.16.

Cuando la diferencia de potencial aplicada u obtenida entre los electrodos es muy inferior al potencial térmico, RT/F , las ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson se comportan linealmente [16]. En tal caso, la respuesta eléctrica del sistema queda totalmente caracterizada por su función de transferencia, que puede determinarse fácilmente mediante un análisis ac. La determinación de la impedancia de un sistema electroquímico mediante el análisis de la respuesta lineal a una perturbación sinusoidal de entrada [16], es una de las técnicas más potentes para la caracterización del sistema debido, entre otras, a las siguientes razones:

- La gran precisión que se obtiene y la capacidad de eliminar ruido.
- El gran rango de frecuencias posibles de considerar, que permite tratar con procesos cuyas constantes de tiempo estén diferenciadas en varios órdenes de magnitud.
- La posibilidad de medir datos ac en un amplio rango de valores de la amplitud del potencial o corriente eléctrica aplicada, lo que favorece la identificación de un determinado proceso.
- La resolución de los datos en componente real e imaginaria, lo que facilita el análisis de los mismos.
- La relativa simplicidad de las matemáticas, debido a la formulación en el dominio de la frecuencia en lugar de en el dominio del tiempo.

El objetivo de la técnica es la identificación de los parámetros físicos y químicos que describen el sistema y la velocidad de los procesos que tienen lugar en él. La representación de la impedancia obtenida experimentalmente mediante un diagrama de Nyquist y su interpretación en términos de un circuito eléctrico, facilita considerablemente la consecución de este objetivo. Así por ejemplo, para

un diagrama de impedancia experimental tal como el de la Figura 2.1b, la medida del ancho del diagrama (R) y de la frecuencia de pico ($1/RC$) permite determinar los valores de la resistencia R y la capacidad C , que caracterizan a un circuito eléctrico con la misma impedancia. La utilización de un modelo teórico que relacione los parámetros que caracterizan al sistema con R y C , permite finalmente determinar los valores de dichos parámetros y la constante de tiempo que caracteriza el proceso.

El análisis del modelo teórico que gobierna la respuesta de un sistema electroquímico bajo condiciones de pequeña señal ac requiere expresar cada una de las variables dependientes del tiempo que aparecen en las ecuaciones 2.12-2.16, como suma de un término de equilibrio y de un término que varía con el tiempo:

$$c_i(x,t) = c_{iDC}(x) + c_{i0}(x) e^{j\omega t} \quad (2.63)$$

$$J_i(x,t) = J_{iDC}(x) + J_{i0}(x) e^{j\omega t} \quad (2.64)$$

$$\phi(x,t) = \phi_{DC}(x) + \phi_0(x) e^{j\omega t} \quad (2.65)$$

$$D(x,t) = D_{DC}(x) + D_0(x) e^{j\omega t} \quad (2.66)$$

$$I(t) = I_{DC} + I_0 e^{j\omega t} \quad (2.67)$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.63-2.67 en las ecuaciones 2.12-2.16 e igualando términos del mismo orden se tiene:

$$\frac{dJ_{iDC}}{dx} = 0, \quad i = 1, \dots, m \quad (2.68)$$

$$J_{iDC} = -D_i \left(\frac{dc_{iDC}}{dx} + z_i c_{iDC} \frac{F}{RT} \frac{d\phi_{DC}}{dx} \right) \quad (2.69)$$

$$\frac{dD_{DC}}{dx} = F \sum z_i c_{iDC} \quad (2.70)$$

$$D_{DC} = -\varepsilon \frac{d\phi_{DC}}{dx} \quad (2.71)$$

$$I_{DC} = F \sum z_i J_{iDC}(x_0) \quad (2.72)$$

que son las ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson en estado estacionario, y:

$$\frac{dJ_{i0}}{dx} = -j \omega c_{i0}, \quad i = 1, \dots, m \quad (2.73)$$

$$J_{i0} = -D_i \left(\frac{dc_{i0}}{dx} + z_i c_{i0} \frac{F}{RT} \frac{d\phi_0}{dx} + z_i c_{i0} \frac{F}{RT} \frac{d\phi_{DC}}{dx} \right) \quad (2.74)$$

$$\frac{dD_0}{dx} = F \sum z_i c_{i0} \quad (2.75)$$

$$D_0 = -\varepsilon \frac{d\phi_0}{dx} \quad (2.76)$$

$$I_0 = F \sum z_i J_{i0}(x_0) + j \omega D_0(x_0) \quad (2.77)$$

que son las ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson linealizadas.

La determinación de la función de transferencia de una célula electroquímica en la que los procesos de transporte iónico están gobernados por

las ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson, requiere la solución del sistema de ecuaciones 2.73-2.77 con las adecuadas condiciones de contorno. Como en estas ecuaciones aparecen los valores de las variables independientes en estado estacionario (c_{iDC} y ϕ_{DC}), es necesario resolver con anterioridad el sistema de ecuaciones 2.68-2.72. De esta forma, todo análisis ac debe ir precedido de un análisis dc para determinar el estado estacionario.

Las condiciones de contorno habituales para la ecuación 2.68 son condiciones de contorno de tipo Neumann, puesto que suelen expresar los flujos iónicos en función de las concentraciones iónicas interfaciales. Sin embargo, la ecuación 2.68, junto con la ecuación 2.69, es una ecuación diferencial de segundo orden con solución única cuando se imponen dos condiciones de contorno del tipo Dirichlet o una de Neumann y otra de Dirichlet. De esta forma, el estado estacionario de un sistema electroquímico sólo podrá determinarse, en general, cuando se deje evolucionar el sistema, desde un determinado estado inicial, hasta que, a tiempos suficientemente grandes, alcance dicho estado estacionario. Por tanto, todo análisis ac deberá ir precedido en general de un análisis transitorio para determinar el estado estacionario en torno al cual se perturba el sistema. Las ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson en estado estacionario (ecuaciones 2.68-2.72) presentan una solución trivial para un sistema eléctricamente neutro, con todos los perfiles de concentraciones iónicas constantes y el perfil de potencial eléctrico nulo a lo largo de la célula, en cuyo caso, la corriente eléctrica, los flujos iónicos y el vector desplazamiento eléctrico son también nulos a lo largo de la misma. Este estado de equilibrio recibe el nombre de estado de equilibrio de banda plana, e implica una considerable simplificación de las ecuaciones linealizadas (ecuaciones 2.73-2.77) que admiten una solución analítica, aunque

extremadamente compleja, para el caso de un sistema binario [17,18].

Aunque la determinación de la impedancia requiere que el sistema de ecuaciones que gobiernan la respuesta sea lineal, el estudio de la respuesta de un sistema cualquiera a una señal sinusoidal arbitraria unido a una descomposición armónica mediante una serie de Fourier de la respuesta, es también conveniente de efectuar, no sólo porque da lugar a técnicas de caracterización más específicas y complementarias de las anteriores, basadas en la medida de los armónicos de orden superior al fundamental presentes en dicha descomposición espectral [1], sino también porque permite comprobar la validez de los datos de impedancia, en el sentido en que la presencia de armónicos de orden superior al fundamental indica que el sistema es no lineal.

II.4.- MÉTODO DE REDES.

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 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 basada en la información disponible relativa al mismo. El segundo paso es la plasmación del modelo conceptual en términos cuantitativos, cuando ello sea 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 a partir de las leyes físicas del proceso o mediante un análisis estadístico de los datos experimentales. La tercera etapa la constituye la simulación 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.

Siguiendo la línea marcada en todo lo que antecede, el tratamiento de sistemas dinámicos por el método de redes [19] consiste básicamente en reemplazar el modelo matemático, frecuentemente de gran complejidad, por un modelo en red, es decir, una representación gráfica similar a los diagramas de circuitos en la teoría de redes eléctricas. El modelo en red se obtiene a partir del modelo matemático aplicando los planteamientos de la Termodinámica de Redes, y su simulación se realiza mediante un adecuado programa de simulación de circuitos eléctricos.

II.4.1.- Modelado en Red de Sistemas Dinámicos.

La obtención del modelo en red representativo de un determinado proceso se realiza utilizando los planteamientos de lo que se conoce como Termodinámica de Redes (Network Thermodynamics) que, según Mikulecky [20], 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 de dichos planteamientos. Sin embargo, ello no implica negar la contribución que han representado para este método los enormes progresos realizados en el tratamiento de las redes eléctricas, de las que ha tomado la simbología, y que, en el 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 Peusner [21] y Oster, Perelson y Katchalsky [22], la Termodinámica de Redes se centró 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 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. 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, supuso una contribución determinante al demostrar Branin [23] que la estructura operacional de la teoría de grafos lineales y del cálculo vectorial eran idénticas. También Trent [24] demostró que se puede establecer un isomorfismo entre un sistema físico y un grafo lineal, mientras que Meixner [25], considerando una red eléctrica como sistema termodinámico, mostraba la posibilidad de deducir las ecuaciones de la red mediante una adecuada aplicación de la termodinámica del no equilibrio, así como de representar un proceso irreversible mediante una red apropiada, al menos cuando las desviaciones respecto del estado de equilibrio no fuesen demasiado grandes. Oster y Deosder [26], 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 utilizadas en el 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.

La topología se hace explícita mediante la utilización de una representación esquemática, como los grafos lineales o los bond-graphs. Los primeros fueron

propuestos por Peusner [27] y guardan un estrecho paralelismo con las redes eléctricas. Los segundos, utilizados por el grupo de Katchalsky [28], son una notación propuesta inicialmente por Paynter [29] y posteriormente desarrollada por Karnopp y Rosenberg [30] para el análisis de sistemas dinámicos. Aquí se ha utilizado la representación de grafos lineales, que son esencialmente circuitos eléctricos, por presentar la ventaja de utilizar un simbolismo conocido.

Las relaciones constitutivas para las ramas de la red proporcionan la información empírica acerca de la función de las distintas partes del sistema, que son deliberadamente idealizadas, como en la teoría de circuitos, por conveniencia tanto conceptual como computacional. De este modo, un sistema complejo puede ser visualizado mediante un esquema que consiste en un conjunto de elementos disipativos (resistencias), de almacenamiento energético (condensadores e inducciones) y de conversores de energía (fuentes controladas) entre otros.

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 procesos termodinámicos complejos por existir conversiones energéticas, acoplamientos, no linealidades, ser dependientes del tiempo y tener lugar en medios heterogéneos. La aplicación de la Termodinámica de Redes en el diseño del modelo en red representativo de un sistema y de los procesos que en él tienen lugar, requiere la introducción previa de algunos conceptos, el simbolismo a utilizar y la estructura operacional necesaria para el análisis del problema, a lo que dedicamos los comentarios que siguen.

II.4.1.1.- Variables Dinámicas.

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 , que son magnitudes medibles consideradas como variables dinámicas básicas, y que 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, Φ , 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 continuo 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, que se representa 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 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 les 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 ese par de variables. En este sentido, lo esencial de las variables que caracterizan una monopuerta es el ser variables LCK y LVK y no, que su producto tenga necesariamente dimensiones de potencia.

En una red se pueden considerar dos propiedades fundamentales: su topología y su geometría. 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 geométricamente si los potenciales y flujos de cada nudo y rama correspondiente son iguales para cualquier conjunto de valores que puedan ser elegidos para los flujos o las fuerzas, lo que requiere que deban ser especificadas 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 la red representativa de un sistema o proceso físico se obtienen de las leyes de Kirchhoff. 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 [27]. Dichas ligaduras, además de implicar la conservación y continuidad de los flujos y fuerzas, respectivamente, dan lugar al denominado

teorema de Tellengen [31], que establece que la suma extendida a todas las ramas de una red del producto de fuerzas y flujos en cada una de ellas es cero:

$$\sum X_i J_i = 0 \quad (2.78)$$

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. Lo importante es, como señala Peusner [27], el hecho de que para establecer la ecuación 2.78 no se necesita hacer uso de las relaciones constitutivas, que son propiedades geométricas, sino que su validez se asienta exclusivamente en las leyes de Kirchhoff para flujos y fuerzas, que son propiedades topológicas. Por tanto, las leyes de Kirchhoff dan lugar al teorema de Tellengen que viene a expresar que la potencia absorbida por la red representativa del sistema es igual a la potencia suministrada, en consecuencia con la primera ley de la Termodinámica.

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:

$$dp(t) = X(t) dt \quad (2.79)$$

$$dq(t) = J(t) dt \quad (2.80)$$

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

$$E(t) = \int P(t) dt = \int X(t) J(t) dt \quad (2.81)$$

o bien, introduciendo las variables p o q :

$$E(t) = \int X(t) dq(t) = \int J(t) dp(t) \quad (2.82)$$

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 evaluarse mediante las expresiones 2.81 y 2.82, a menos que se conozcan las relaciones entre las variables del integrando. Es decir, antes de que las variables J , X , p , q , 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.4.1.2.- Relaciones Constitutivas de las Monopuertas Básicas.

Las monopuertas pueden clasificarse en dos grupos perfectamente diferenciados: pasivas y activas. Las monopuertas pasivas representan disipación o almacenamiento energético, mientras que las monopuertas activas representan generación de potencia.

Dependiendo del tipo de relación constitutiva entre las variables LCK y LVK asociadas, las monopuertas pasivas pueden clasificarse a su vez en tres tipos: resistivas, capacitivas e inductivas.

Una monpuerta resistiva o resistencia es un elemento en el cual las variables fuerza y flujo de una misma rama están relacionadas por una función independiente del tiempo:

$$X(t) = F_R(J) \quad (2.83)$$

Esta monpuerta representa efectos disipativos de acción instantánea en un sistema, tales como los que se producen en resistencias eléctricas, amortiguadores mecánicos, reacciones químicas, etc., de modo que en él se produce una creación de entropía. Para caracterizar la relación constitutiva 2.83 se puede definir la resistencia R , mediante:

$$R = \frac{dX}{dJ} = \frac{dF_R}{dJ} \quad (2.84)$$

En el caso de que F_R sea una función lineal, R es una constante positiva. Por tanto, para una resistencia óhmica se tendrá:

$$X = R J \quad (2.85)$$

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

$$\sum X_i J_i \geq 0 \quad (2.86)$$

y haciendo uso de la ecuación 2.83 resulta:

$$\sum X_i F_{Ri}^{-1}(X) \geq 0 \quad (2.87)$$

que es una significativa restricción sobre la forma de F_R y para el caso de una monpuerta resistiva lineal requiere que $R \geq 0$. La representación gráfica de esta monpuerta se muestra en la Figura 2.2.a.

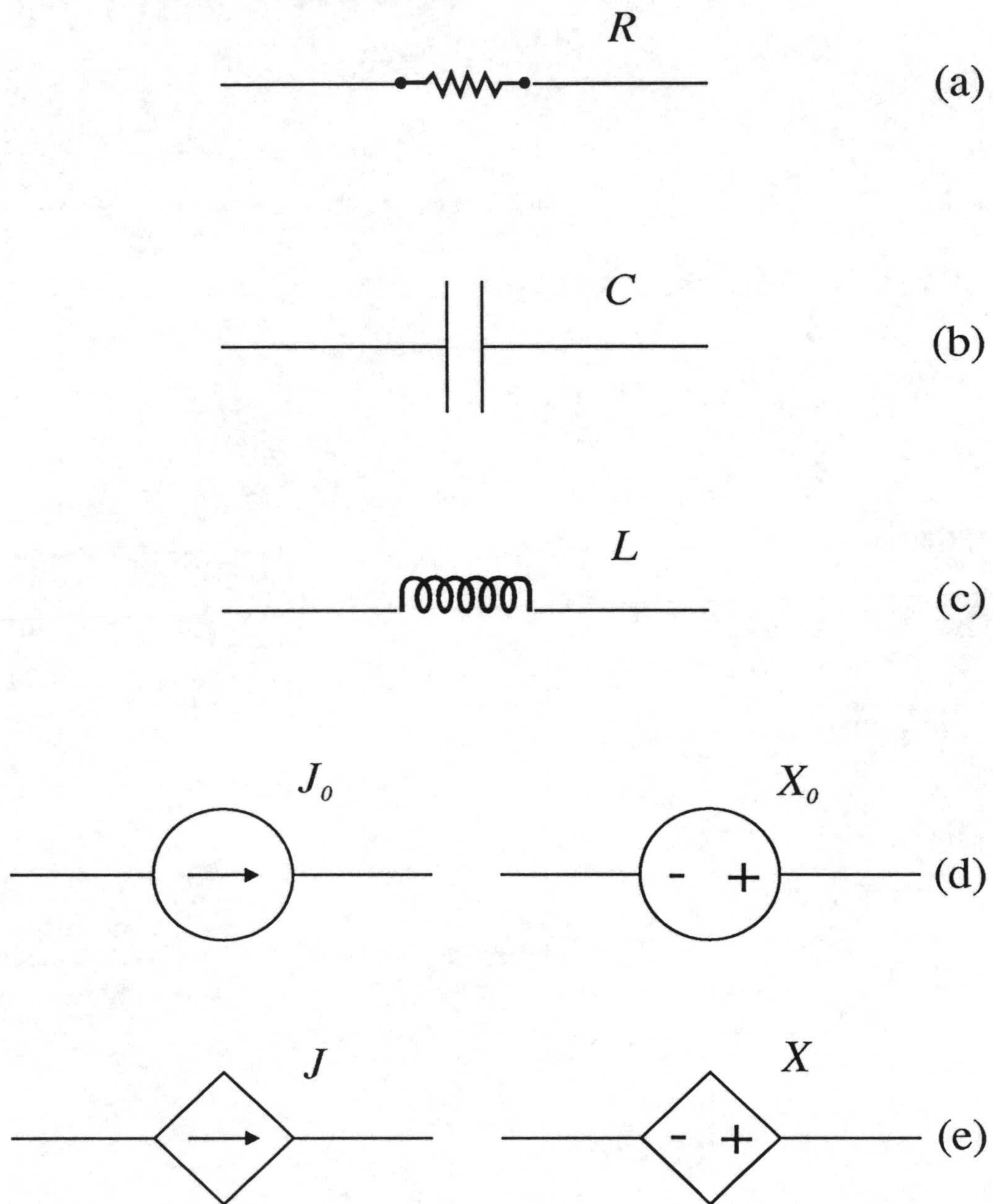


Figura 2.2.- Representación gráfica de las monopuertas básicas.

Una monopuerta capacitiva o condensador es un elemento en el que las variables fuerza y desplazamiento de una misma rama están relacionadas por una función independiente del tiempo:

$$q = F_c(X) \quad (2.88)$$

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 parte, 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 tales como condensadores eléctricos, acumuladores, etc. Una forma alternativa de expresar la relación constitutiva 2.88 se obtiene al introducir la capacidad C , definida por:

$$C = \frac{dq}{dX} = \frac{dF_c}{dX} \quad (2.89)$$

que resulta ser constante cuando la dependencia 2.88 es lineal, en cuyo caso:

$$C = \frac{q}{X} \quad (2.90)$$

A partir de la ecuación 2.89 también se puede escribir:

$$\frac{dq}{dt} = C \frac{dX}{dt} \quad (2.91)$$

y utilizando la ecuación 2.80 resulta:

$$J = C \frac{dX}{dt} \quad (2.92)$$

La Figura 2.2.b muestra la representación gráfica de la monopuerta capacitiva.

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

$$p = F_L(J) \quad (2.93)$$

Es un elemento acumulador de energía y se utiliza para modelar efectos de inductancia en sistemas eléctricos o efectos de masa o inercia en sistemas mecánicos o fluidos. Si se define la inductancia L , como:

$$L = \frac{dp}{dX} = \frac{dF_L}{dJ} \quad (2.94)$$

se tiene:

$$\frac{dp}{dt} = L \frac{dJ}{dt} \quad (2.95)$$

y teniendo en cuenta la ecuación 2.79:

$$X = L \frac{dJ}{dt} \quad (2.96)$$

Esta monopuerta se representa en la Figura 2.2.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.

El que cada elemento pueda caracterizarse por un par de variables conjugadas con una única ecuación constitutiva entre ellas es un postulado

fundamental del formalismo de la Termodinámica de Redes. Físicamente equivale a decir que es posible elegir un elemento de volumen lo suficientemente pequeño como para que su tiempo de relajación interna sea mucho menor que el del sistema global, pero lo suficientemente grande como para que las fluctuaciones en las variables que describen el sistema sean despreciables.

En cuanto a las monpuertas activas es preciso introducir las fuentes de fuerza y de flujo. Los casos más sencillos son las fuentes constantes, en las que las relaciones constitutivas toman la forma $F_f(J)=0$ y $F_x(X)=0$ para las fuentes de flujo y fuerza constante, respectivamente, y que se simbolizan en la Figura 2.2.d. Las fuentes dependientes o controladas, de flujo y fuerza, son elementos de entrada múltiple con una única salida que corresponde a un flujo o a una fuerza que depende 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 2.2.e.

Definidos los elementos básicos de un modelo en red, el siguiente paso es abordar los dos problemas centrales de la teoría de redes: el análisis y la síntesis de redes específicas. En el primer caso, dado el modelo en red representativo de algún sistema físico de interés, hay que determinar las ecuaciones que describen su comportamiento. En el segundo caso, que corresponde al problema inverso, se trata de encontrar un modelo en red que obedezca 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, 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 de los modelos en red, que se lleva a cabo, generalmente, mediante potentes programas de simulación de circuitos eléctricos. En el próximo apartado haremos algunos comentarios acerca del programa de simulación utilizado en este trabajo.

En relación con el problema de síntesis, lo abordaremos ampliamente en el capítulo siguiente respecto a los sistemas electroquímicos objeto de estudio en esta memoria, por lo que no consideramos necesario un tratamiento generalizado de dicho problema.

II.4.2.- Simulación de Modelos en Red.

Como se ha indicado anteriormente, una vez diseñado el modelo en red de un proceso dado, el siguiente paso 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 [32], mucho más poderoso y rápido que sus predecesores y que fue desarrollado en la Universidad de California durante los años setenta, utilizando ambos los mismos algoritmos numéricos y con iguales formatos de entrada y salida.

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 [33,34]. El programa de entrada define el circuito que debe ser simulado mediante

elementos básicos, cuyos modelos matemáticos están previamente definidos, como son resistencias, condensadores, autoinducciones, transformadores y líneas de transmisión, entre los elementos pasivos, y fuentes independientes, fuentes controladas, diodos y transistores, como elementos activos, entre otros. Estos elementos de circuito están definidos mediante una tarjeta que contienen el nombre del elemento, los nudos que los 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 PSPICE, es similar, constando de cuatro subprogramas principales: entrada, organización, análisis y salida, que interactúan 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 comprueba para detectar los posibles errores del usuario. Una vez ejecutado con éxito el subprograma de entrada, el de organización construye estructuras de datos adicionales que serán requeridas en el subprograma de análisis, que analiza el circuito que se especifica en el archivo de entrada. 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 para el caso del PSPICE.

La parte principal de un programa de simulación es el subprograma de análisis, que 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, para un circuito dado, se pueden hacer distintas clases de análisis. Así, el programa PSPICE, como programa de simulación de propósito general, es capaz de realizar análisis transitorios y en continua de circuitos lineales y no lineales, así como análisis en alterna de 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. El análisis transitorio determina la respuesta temporal del circuito desde el instante cero, para el que deben especificarse las condiciones iniciales, hasta el instante final T . La solución transitoria se determina computacionalmente dividiendo el intervalo temporal en un conjunto discreto de puntos temporales $(0, t_1, t_2, \dots, T)$, y para cada uno de ellos se utiliza un algoritmo de integración numérica que transforma las ecuaciones diferenciales del modelo de cada elemento de circuito capaz de almacenar energía en ecuaciones algebraicas equivalentes. Una vez que se alcanza la convergencia, la solución correspondiente a cada punto temporal es almacenada y se repite el proceso para el siguiente

punto, hasta llegar al final del intervalo temporal. El análisis en alterna determina la solución de pequeña señal del circuito en el régimen sinusoidal de estado estacionario para cada frecuencia especificada. Previo a este análisis, se realiza automáticamente un análisis en continua del circuito cortocircuitando las fuentes alternas de potencial y dejando en circuito abierto las fuentes alternas de corriente para determinar el punto de trabajo del circuito, y se linealizan los elementos no lineales en torno al punto de trabajo previamente determinado mediante un desarrollo en serie de Taylor hasta términos de primer orden.

Los algoritmos utilizados en el PSPICE, que se documentan en la tesis de Nagel [32], son el resultado de implementaciones cuidadosas, modificaciones y comparaciones de los métodos numéricos existentes en el contexto especial de la simulación de circuitos. El objetivo 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 programa 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 comparable a los métodos nodales más simples [32].

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, es decir, 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 [32].

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 [31], 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 transitorios, donde la rapidez de convergencia es más importante que su seguridad.

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 desbordamientos numéricos. Nagel, en su tesis, analiza distintas modificaciones del método de Newton-Raphson, concluyendo que 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 las variables del circuito 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", como ocurre cuando las constantes de tiempo están diferenciadas en varios órdenes de magnitud, es conveniente que el algoritmo de integración sea estable en este sentido, es decir, que 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] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, NY, 1980.
- [2] J.S. Newman, *Electrochemical Systems*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1991.

-
- [3] R.P. Buck, *J. Membr. Sci.*, 17 (1984) 1.
- [4] H. Cohen, J.W. Cooley, *Biophys. J.*, 5 (1965) 145.
- [5] W.D. Murphy, S. Mafé, J.A. Manzanares, H. Reiss, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 9983.
- [6] J.A. Manzanares, W.D. Murphy, S. Mafé, H. Reiss, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 8524.
- [7] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, NY, 1981.
- [8] N. Lakshminarayanaiah, *Equations of Membrane Biophysics*, Academic, NY, 1984.
- [9] E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, NY, 1948.
- [10] J. O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum, NY, 1970.
- [11] K.J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*, Academic, NY, 1967.
- [12] D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.*, 82 (1977) 271.
- [13] D.D. Macdonald, *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum, NY, 1977.
- [14] H.W. Bode, *Network Analysis and Feedback Amplifier Design*, Van Nostrand, NY, 1945.
- [15] N. Balabanian, T. Bickart, *Electrical Network Theory*, Wiley, NY, 1969.
- [16] J.R. Macdonald (Ed.), *Impedance Spectroscopy*, Wiley, NY, 1987.
- [17] J.R. Macdonald, *J. Chem. Phys.*, 58 (1973) 4982.
- [18] J.R. Macdonald, *J. Chem. Phys.*, 60 (1974) 343.
- [19] C.F. González-Fernández, J. Horno, *Modelos en Red de Sistemas Dinámicos*, Gr-802-1989, Granada, 1989.
- [20] D.C. Mikulecky, *Applications of Network Thermodynamics to Problems in*

Biomedical Engineering, University, NY, 1993.

[21] L. Peusner, *The Principles of Network Thermodynamics. Theory and Biophysical Applications*, Ph.D. Thesis, Harvard University, Cambridge, MA, 1970; reprinted by Entropy Ltd., Lincoln, MA, 1987.

[22] G.F. Oster, A. Perelson, A. Katchalsky, *Nature*, 234 (1971) 393.

[23] F. Branin, *Proc. Symp. Generalized Networks*, Polytech. Press Polytech. Inst. Brooklyn, NY, 1981.

[24] H.M. Trent, *J. Acoust. Soc. Am.*, 27 (1955) 500.

[25] J. Meixner, *Proc. Symp. Generalized Networks*, Polytech. Press Polytech. Inst. Brooklyn, NY, 1966.

[26] G.F. Oster, C. Deosder, *J. Theor. Biol.*, 32 (1971) 219.

[27] L. Peusner, *Studies in Network Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, 1986.

[28] G.F. Oster, A. Perelson, A. Katchalsky, *Quart. Rev. Biophys.*, 6 (1973) 1.

[29] J.U. Thoma, *Introduction to Bond Graphs and their Applications*, Pergamon, Oxford, 1975.

[30] D.C. Karnopp, R.C. Rosenberg, *System Dynamics: A Unified Approach*, Wiley, NY, 1975.

[31] B.D.H. Tellenen, *Philips Res. Rep.*, 7 (1952) 259.

[32] L.W. Nagel, *SPICE2: A Computer Program to Simulate Semiconductor Circuits*, Ph.D. Thesis, University of California, Berkeley, CA, Memorandum M520, 1975.

[33] L.W. Nagel, *SPICE (Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis)*, Berkeley, CA, University of California, Electronics Res. Lab., ERL-m382, 1977.

[34] P.W. Tuinenga, *SPICE: A Guide to Circuit Simulation and Analysis Using PSPICE*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1992.

III.- MODELOS EN RED DE PROCESOS DE TRANSPORTE IÓNICO EN CÉLULAS ELECTROQUÍMICAS.

III.1.- Introducción.

III.2.- Modelo en red del proceso de electrodifusión.

III.3.- Modelos en red para el transporte iónico en células electroquímicas.

III.3.1.- Células con electrodos idealmente polarizables.

III.3.2.- Célula simétrica clásica.

III.3.3.- Célula asimétrica clásica.

III.3.4.- Células con electrodos redox.

III.4.- Referencias.

III.1.- INTRODUCCIÓN.

Dadas las características del método de redes, comenzaremos nuestro estudio del transporte iónico en células electroquímicas con la síntesis del modelo en red representativo de tales procesos que, por una parte, contempla la electrodifusión en la disolución de electrólito y por otra la transferencia de carga entre los electrodos y la disolución.

Con un planteamiento completamente diferente al nuestro, en la literatura electroquímica han aparecido varios intentos de representar los procesos de transporte iónico en células electroquímicas mediante circuitos eléctricos [1,2]. Sin embargo, tanto los clásicos circuitos eléctricos equivalentes [1], ampliamente utilizados por la comunidad científica para identificar e interpretar impedancias electroquímicas experimentales, como los circuitos equivalentes en líneas de transmisión, originalmente propuestos por Barker [2] y cuyo tratamiento analítico ha permitido el estudio de ciertos procesos de electrodifusión [3] y difusión simple [4-7], son estrictamente válidos para representar procesos de transporte lineales o bajo condiciones tales que se comporten linealmente. El análisis de un modelo en red mediante su simulación con ordenador en un programa de simulación de circuitos eléctricos, práctica original del método de redes, y el uso de fuentes controladas no lineales, tanto en la síntesis como en el análisis del modelo en red, permite abordar cualquier problema de transporte sin ningún tipo de restricción [8], garantizando de esta forma la generalidad de un determinado modelo en red.

El objetivo de este capítulo es desarrollar los modelos en red

representativos de los procesos de transporte iónico en células electroquímicas. Para ello se obtiene en primer lugar el modelo en red del proceso de electrodifusión a partir de su descripción matemática mediante el sistema de ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson. La incorporación a este modelo de la representación eléctrica de las condiciones iniciales y de contorno adecuadas, representando estas últimas los procesos de electrodo, nos permite obtener, en segundo lugar, los modelos en red de los diferentes tipos de células electroquímicas que en esta memoria se consideran y cuya simulación posterior, en una amplia variedad de situaciones experimentales, permitirá mostrar la validez y generalidad para el análisis de sistemas electroquímicos del método de redes.

Si bien tanto los procesos de electrodifusión [9,10] como los procesos de electrodo [11,12] han sido previamente considerados por el método de redes, en este capítulo se presenta no sólo el tratamiento acoplado de ambos procesos, sino también una formulación diferente del proceso de electrodifusión, que, al utilizar el potencial eléctrico y el vector desplazamiento eléctrico como variables fuerza y flujo conjugadas en el modelado de la ecuación de Poisson, nos permite abordar con toda generalidad el estudio de la respuesta eléctrica de sistemas electroquímicos en base a un único modelo en red [13].

III.2.- MODELO EN RED DEL PROCESO DE ELECTRODIFUSIÓN.

Como se ha indicado en el capítulo II, el transporte electrodifusivo de m especies iónicas en la región $-d \leq x \leq d$ y en el transcurso del tiempo, $t > 0$, viene descrito por el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\frac{\partial J'_i(x,t)}{\partial x} = -\frac{\partial c'_i(x,t)}{\partial t}, \quad i = 1, \dots, m \quad (3.1)$$

$$J'_i(x,t) = -D'_i \left(\frac{\partial c'_i(x,t)}{\partial x} + z_i c'_i(x,t) \frac{F}{RT} \frac{\partial \phi'(x,t)}{\partial x} \right) \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial D'(x,t)}{\partial x} = F \sum z_i c'_i(x,t) \quad (3.3)$$

$$D'(x,t) = -\epsilon' \frac{\partial \phi'(x,t)}{\partial x} \quad (3.4)$$

donde J'_i , D'_i , c'_i y z_i son el flujo iónico por unidad de área, coeficiente de difusión, concentración iónica molar y número de carga del ión i , respectivamente. El potencial eléctrico se representa por ϕ' , el vector desplazamiento eléctrico por D' y la constante dieléctrica del medio por ϵ' . F , R y T son la constante de Faraday, la constante de los gases y la temperatura absoluta, respectivamente.

Desde el punto de vista de la simulación y para dotar de mayor generalidad al estudio presentado en esta memoria, es conveniente expresar las anteriores ecuaciones en forma adimensional mediante el uso de las siguientes transformaciones:

$$\xi = \frac{x}{l_o}$$

$$\tau = \frac{D_o t}{l_o^2}$$

$$c_i = \frac{c'_i}{c_o}, \quad J_i = \frac{l_o J'_i}{D_o c_o}, \quad D_i = \frac{D'_i}{D_o}, \quad i = 1, \dots, m$$

$$\phi = \frac{F \phi'}{RT}, \quad \varepsilon = \frac{\varepsilon' RT}{F^2 c_o l_o^2}, \quad D = \frac{D'}{F c_o l_o}$$

donde c_o , D_o y l_o son factores de escala con dimensiones de concentración molar, coeficiente de difusión y longitud, respectivamente.

Con los anteriores parámetros adimensionales, el sistema de ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson puede escribirse de la siguiente forma:

$$\frac{\partial J_i(\xi, \tau)}{\partial \xi} = -\frac{\partial c_i(\xi, \tau)}{\partial \tau}, \quad i = 1, \dots, m \quad (3.5)$$

$$J_i(\xi, \tau) = -D_i \left(\frac{\partial c_i(\xi, \tau)}{\partial \xi} + z_i c_i(\xi, \tau) \frac{\partial \phi(\xi, \tau)}{\partial \xi} \right) \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial D(\xi, \tau)}{\partial \xi} = \sum z_i c_i(\xi, \tau) = \rho(\xi, \tau) \quad (3.7)$$

$$D(\xi, \tau) = -\varepsilon \frac{\partial \phi(\xi, \tau)}{\partial \xi} \quad (3.8)$$

donde $\tau > 0$ y $-L \leq \xi \leq L$, siendo $L = d/l_o$. En la ecuación 3.7, ρ representa la densidad de carga eléctrica en forma adimensional (en unidades de $F c_o$). Estos parámetros adimensionales serán usados en el resto de la memoria.

A partir de este conjunto de ecuaciones podemos obtener el modelo en red para el proceso de electrodifusión, utilizando los flujos iónicos y las

concentraciones iónicas, J_i y c_i , como variables flujo y fuerza conjugadas en el modelado de las ecuaciones de continuidad y de Nernst-Planck, y el vector desplazamiento eléctrico y el potencial eléctrico, D y ϕ , en el modelado de la ecuación de Poisson.

El procedimiento general para obtener el modelo en red representativo de un proceso consiste en dividir la región física de interés en N elementos de volumen o compartimentos de espesor δ_k ($k=1, \dots, N$), lo suficientemente pequeños como para poder despreciar dentro de ellos cualquier variación espacial de los parámetros que caracterizan ese proceso. La precisión cuantitativa del modelo se mejora al aumentar el grado de subdivisión, ya que, cuanto mayor sea el número de compartimentos, más nos aproximaremos al comportamiento continuo. De esta forma, en el compartimento k , que se extiende desde $\xi_k - \delta_k/2$ hasta $\xi_k + \delta_k/2$, las ecuaciones 3.5 y 3.6 para el ión i , evaluando las variables fuerza en el centro del compartimento y las variables flujo en los extremos, pueden aproximarse por:

$$J_i(\xi_k - \frac{\delta_k}{2}) - J_i(\xi_k + \frac{\delta_k}{2}) = J_{ci}(\xi_k) \quad (3.9)$$

donde:

$$J_{ci}(\xi_k) = \delta_k \frac{dc_i(\xi_k)}{d\tau} \quad (3.10)$$

y

$$J_i(\xi_k \pm \frac{\delta_k}{2}) = J_{di}(\xi_k \pm \frac{\delta_k}{2}) + J_{ei}(\xi_k \pm \frac{\delta_k}{2}) \quad (3.11)$$

siendo:

$$J_{di}(\xi_k \pm \frac{\delta_k}{2}) = \pm D_i \frac{c_i(\xi_k) - c_i(\xi_k \pm \frac{\delta_k}{2})}{\delta_k/2} \quad (3.12)$$

y

$$J_{ei}(\xi_k \pm \frac{\delta_k}{2}) = \pm D_i z_i c_i(\xi_k \pm \frac{\delta_k}{2}) \frac{\phi(\xi_k) - \phi(\xi_k \pm \frac{\delta_k}{2})}{\delta_k/2} \quad (3.13)$$

La ecuación 3.10 es similar a la relación corriente-voltaje ($j-\psi$) en un condensador de capacidad γ , $j=\gamma(d\psi/dt)$. De esta forma, podemos representar el flujo J_{ci} como la corriente a través de una monopuerta capacitiva de capacidad C_{dk} dada por:

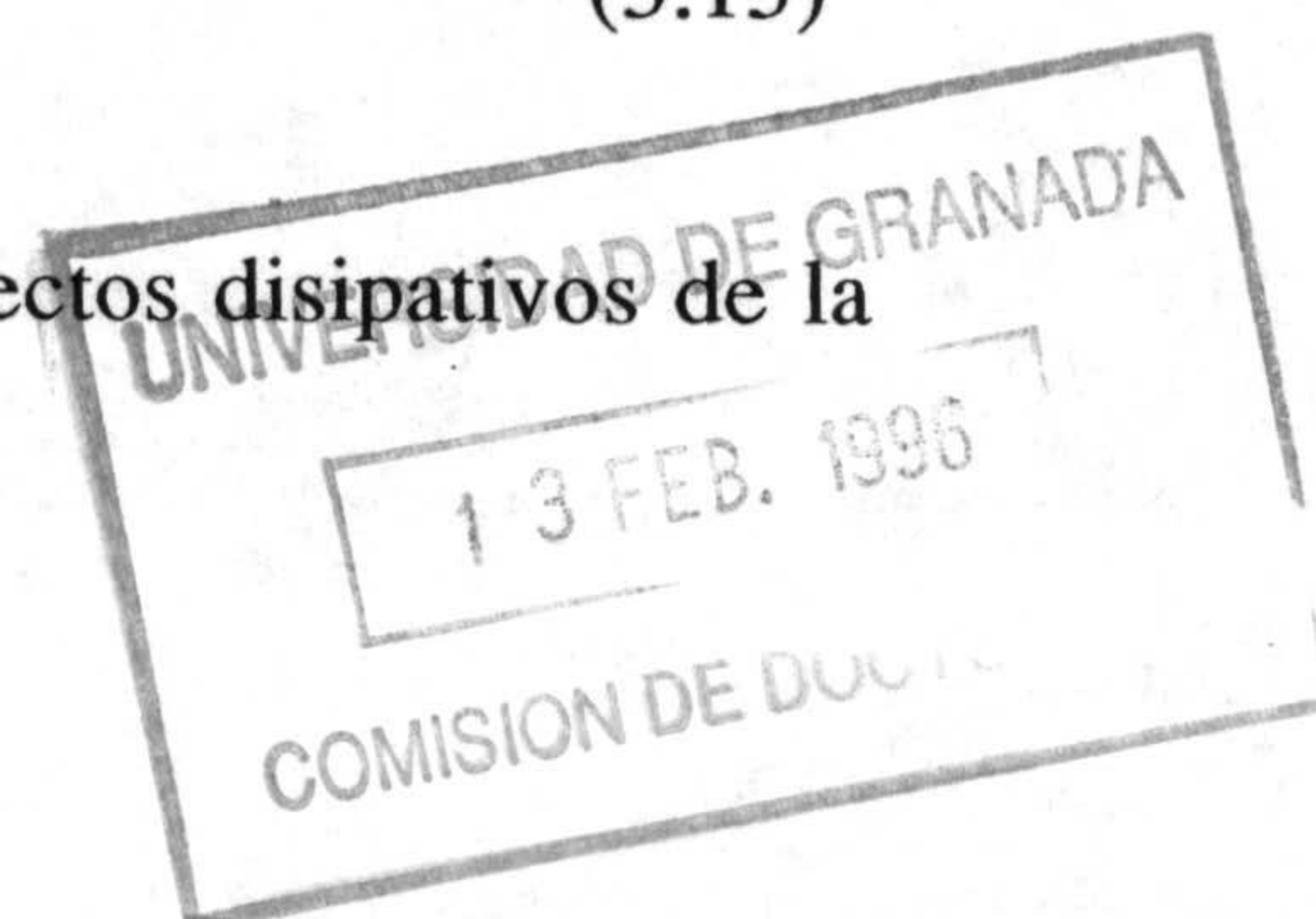
$$C_{dk} = \delta_k \quad (3.14)$$

que es la monopuerta capacitiva que representa los efectos no estacionarios de la electrodifusión en el compartimento k .

La ecuación 3.12 es similar a la relación corriente-voltaje en una resistencia R , $j=\Delta\psi/R$. Entonces podemos representar los flujos J_{di} , entrante (-) y saliente (+) del compartimento k , como corrientes a través de monpuertas resistivas de resistencias R_{dik} dadas por:

$$R_{dik} = \frac{\delta_k}{2D_i} \quad (3.15)$$

que son las monpuertas resistivas que representan los efectos disipativos de la difusión de la especie iónica i en el compartimento k .



La ecuación 3.13 es una relación en la que una variable flujo, J_{ei} , aparece como función de las variables fuerza c_i y ϕ , y nos permite representar los flujos J_{ei} , entrante (-) y saliente (+) del compartimento k , como corrientes a través de fuentes no lineales de corriente controlada por voltaje, $GJ_{eik}(\pm)$, de salidas:

$$GJ_{eik}(\pm) = \pm D_i z_i c_i \left(\xi_k \pm \frac{\delta_k}{2} \right) \frac{\phi(\xi_k) - \phi\left(\xi_k \pm \frac{\delta_k}{2}\right)}{\delta_k/2} \quad (3.16)$$

que son las fuentes controladas que representan la contribuciones eléctricas a los flujos del ión i en el compartimento k .

La ecuación 3.11 es la ley de corrientes de Kirchhoff en los nudos de concentración en $\xi_k \pm \delta_k/2$, y nos permite representar los flujos iónicos, J_i , entrante (-) y saliente (+) del compartimento k , como corrientes a través de la asociación en paralelo de los elementos $GJ_{eik}(\pm)$ y R_{dik} .

La ecuación 3.9 es la ley de corrientes de Kirchhoff en el nudo de concentración en ξ_k y nos permite obtener el modelo en red para la ecuación de Nernst-Planck y la ecuación de continuidad del ión i en el compartimento k tal y como se muestra en la Figura 3.1a.

Por otra parte, dado que una fuente controlada es aquella cuya corriente o voltaje es una función de corrientes o voltajes en cualquier parte de la red, será necesario introducir la variable fuerza ϕ (ecuación 3.13) en algún nudo del circuito, a partir de la ecuación de Poisson.

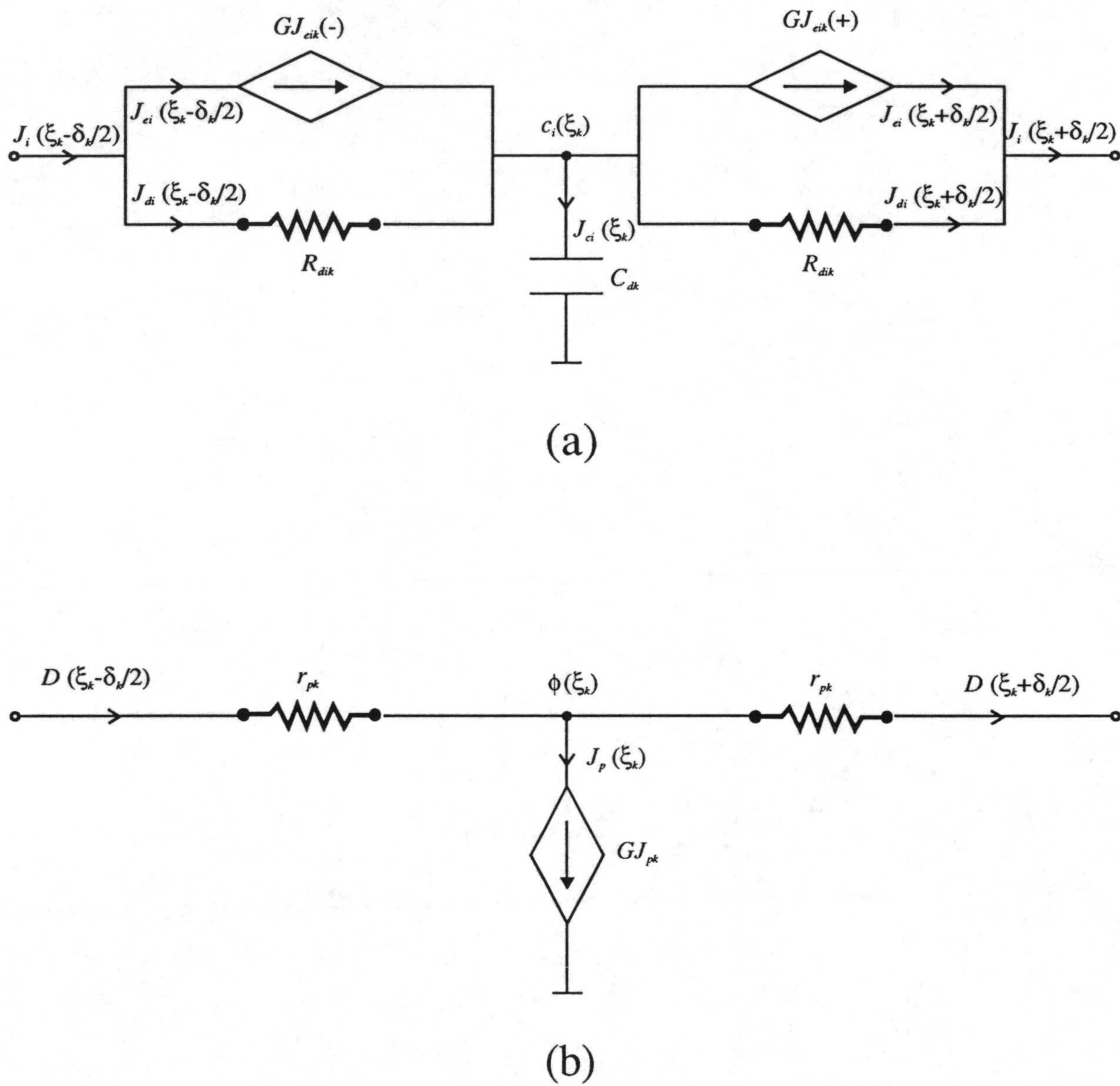


Figura 3.1.- (a) Modelo en red para las ecuaciones de continuidad y de Nernst-Planck en un elemento de volumen. (b) Modelo en red para la ecuación de Poisson en un compartimento.

Las ecuaciones 3.7 y 3.8 en el compartimento k pueden aproximarse por:

$$D \left(\xi_k - \frac{\delta_k}{2} \right) - D \left(\xi_k + \frac{\delta_k}{2} \right) = J_p (\xi_k) \quad (3.17)$$

donde:

$$J_p (\xi_k) = -\delta_k \sum_i z_i c_i (\xi_k) \quad (3.18)$$

y

$$D \left(\xi_k \pm \frac{\delta_k}{2} \right) = \pm \varepsilon \frac{\phi (\xi_k) - \phi \left(\xi_k \pm \frac{\delta_k}{2} \right)}{\delta_k/2} \quad (3.19)$$

La ecuación 3.18 es una relación en la que una variable flujo, J_p , aparece como función de las variables fuerza c_i , y nos permite representar el flujo J_p como la corriente a través de una fuente lineal de corriente controlada por voltaje, GJ_{pk} , de salida:

$$GJ_{pk} = -\delta_k \sum_i z_i c_i (\xi_k) \quad (3.20)$$

que es la fuente controlada que representa la carga eléctrica almacenada en el compartimento k .

La ecuación 3.19 es similar a la relación corriente-voltaje en una resistencia, por lo que podemos representar las variables flujo D , entrante (-) y saliente (+) del compartimento k , como corrientes a través de monpuertas resistivas de resistencias r_{pk} dadas por:

$$r_{pk} = \frac{\delta_k}{2\epsilon} \quad (3.21)$$

que son las monpuertas resistivas que representan la ecuación constitutiva del medio en el compartimento k .

La ecuación 3.17 es la ley de corrientes de Kirchhoff en el nudo de potencial eléctrico en ξ_k y nos permite obtener el modelo en red para la ecuación de Poisson en el compartimento k tal y como se muestra en el Figura 3.1b.

Todos estos efectos pueden englobarse juntos agrupando los distintos subcircuitos obtenidos como se muestra en la Figura 3.2. La multipuerta resultante constituye el modelo en red representativo del proceso de electrodifusión en un elemento de volumen.

Desde el punto de vista del modelado en red, cualquier número N de estas multipuertas pueden conectarse en serie a fin de obtener el modelo en red global para la región física de interés en la que tiene lugar el proceso de electrodifusión. Lógicamente, el número de compartimentos N que pueden elegirse depende de la exactitud que se requiere del modelo y del número de valores que se deseen obtener para los perfiles de las variables físicas que intervienen en el problema. En el límite, cuando N tiende a infinito, o bien el espesor del compartimento δ_k tiende a cero, las ecuaciones de la red serán las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales que describen el proceso de electrodifusión.

En efecto, examinemos el subcircuito correspondiente a uno de estos

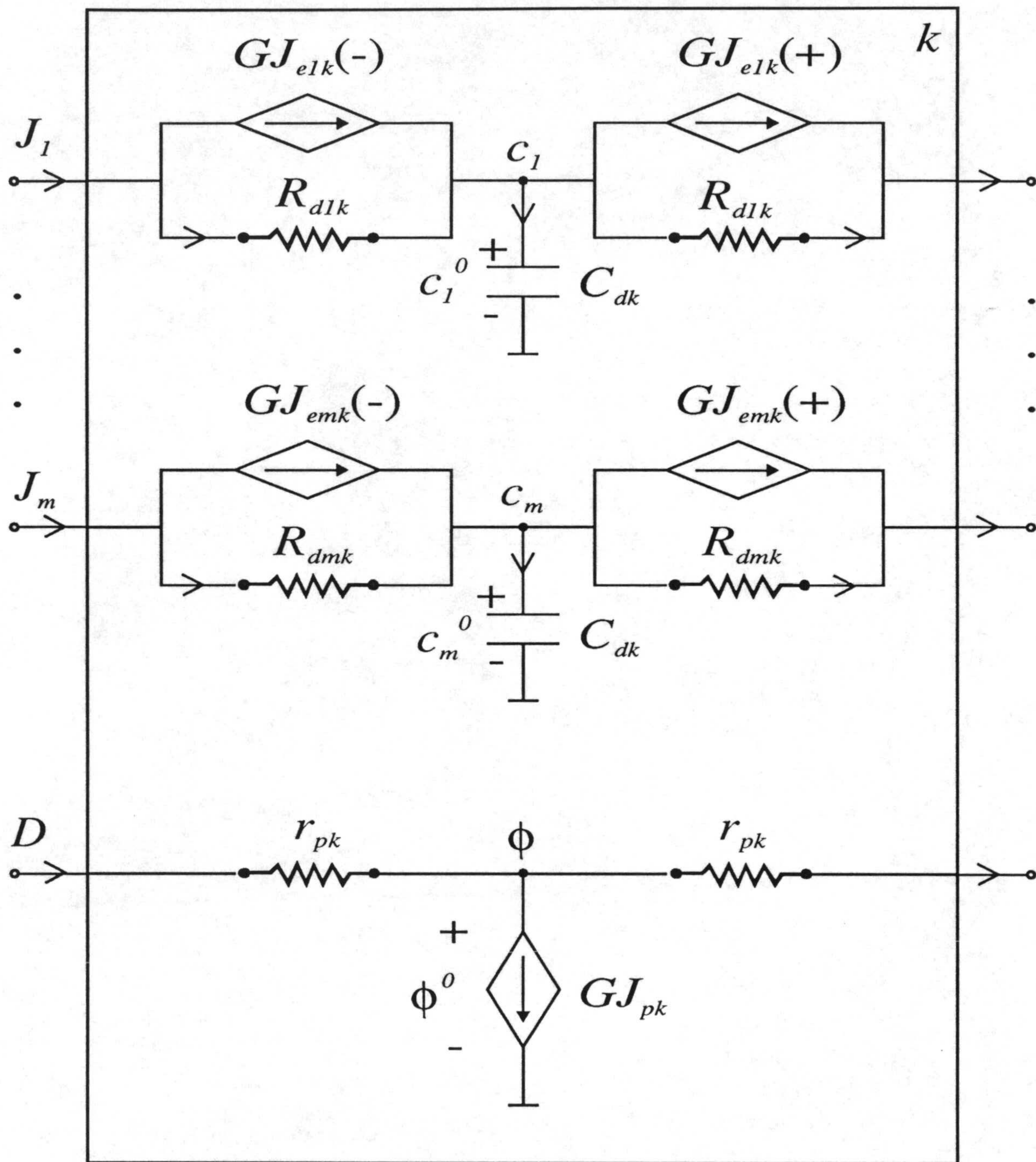


Figura 3.2.- Modelo en red para el proceso de electrodifusión en un elemento de volumen.

elementos de volumen (Figura 3.1) en un punto genérico del espacio ξ , cuando δ_k se hace muy pequeño. Aplicando las leyes de Kirchhoff en la Figura 3.1.a se obtiene:

$$J_i(\xi - \frac{\delta_k}{2}) - J_i(\xi + \frac{\delta_k}{2}) = \delta_k \frac{\partial c_i(\xi)}{\partial \tau} \quad (3.22)$$

y

$$c_i(\xi) - c_i(\xi \pm \frac{\delta_k}{2}) = \pm \frac{\delta_k}{2D_i} \left(J_i(\xi \pm \frac{\delta_k}{2}) \mp z_i D_i c_i(\xi \pm \frac{\delta_k}{2}) \frac{\phi(\xi) - \phi(\xi \pm \frac{\delta_k}{2})}{\delta_k/2} \right) \quad (3.23)$$

Desarrollando en serie de Taylor hasta términos de primer orden, tomando el límite cuando δ_k tiende a cero y simplificando, se tiene:

$$\frac{\partial J_i(\xi, \tau)}{\partial \xi} = - \frac{\partial c_i(\xi, \tau)}{\partial \tau} \quad (3.24)$$

y

$$J_i(\xi, \tau) = -D_i \left(\frac{\partial c_i(\xi, \tau)}{\partial \xi} + z_i c_i(\xi, \tau) \frac{\partial \phi(\xi, \tau)}{\partial \xi} \right) \quad (3.25)$$

que son la ecuación de continuidad y la ecuación de flujo de Nernst-Planck.

Por otra parte, aplicando las leyes de Kirchhoff en el subcircuito de la Figura 3.1b, se obtiene:

$$D(\xi - \frac{\delta_k}{2}) - D(\xi + \frac{\delta_k}{2}) = -\delta_k \sum_i z_i c_i(\xi) \quad (3.26)$$

y

$$\phi(\xi) - \phi\left(\xi \pm \frac{\delta_k}{2}\right) = \pm \frac{\delta_k}{2\varepsilon} D\left(\xi \pm \frac{\delta_k}{2}\right) \quad (3.27)$$

De nuevo, desarrollando en serie de Taylor hasta términos de primer orden, tomando el límite cuando δ_k tiende a cero y simplificando, se tiene:

$$\frac{\partial D(\xi, \tau)}{\partial \xi} = \sum z_i c_i(\xi, \tau) \quad (3.28)$$

y

$$D(\xi, \tau) = -\varepsilon \frac{\partial \phi(\xi, \tau)}{\partial \xi} \quad (3.29)$$

que constituyen la ecuación de Poisson.

En el límite, pues, el tratamiento del problema por el método de redes conduce exactamente a las ecuaciones características del proceso, mostrando así la equivalencia entre el modelo matemático de la electrodifusión y su modelo en red.

La comparación entre la solución del modelo en red y la solución analítica del modelo matemático de un determinado proceso, permitiría obtener el número mínimo de compartimentos necesario para conseguir resultados dentro de un margen de error determinado [11,14]. La imposibilidad de obtener una solución analítica para el problema de la electrodifusión, hace que la elección del número de compartimentos, N , y su espesor, δ_k , sea totalmente arbitraria. Sin embargo, cualquier elección particular debe tener en cuenta la existencia de dobles capas eléctricas en las interfases, donde se van a producir grandes gradientes en los perfiles de concentraciones iónicas y de potencial eléctrico. De esta forma, es

conveniente elegir como longitud de normalización, l_o , la longitud de Debye característica de la disolución de electrólito [15]:

$$l_o = \sqrt{\frac{\epsilon' R T}{F^2 c_o}} \quad (3.30)$$

donde c_o es una concentración iónica característica de la disolución. Entonces, en todos los casos considerados en esta memoria, se han utilizado $N=240$ compartimentos cuyo espesor viene dado por:

Si $L \leq 10$:

$$\delta_k = 0.025, \quad k = 1, \dots, 80 \quad \text{y} \quad 161, \dots, 240$$

$$\delta_k = \frac{L-2}{40} \quad k = 81, \dots, 160 \quad (3.31)$$

Si $L > 10$:

$$\delta_k = 0.05, \quad k = 1, \dots, 80 \quad \text{y} \quad 161, \dots, 240$$

$$\delta_k = 0.6, \quad k = 81, \dots, 90 \quad \text{y} \quad 151, \dots, 160 \quad (3.32)$$

$$\delta_k = \frac{L-10}{30}, \quad k = 91, \dots, 150$$

donde se tiene en cuenta que el espesor de la doble capa eléctrica es típicamente del orden de la longitud de Debye [16]. Esta elección permite obtener una excelente exactitud en todos los casos considerados sin aumentar excesivamente el tiempo de computación.

III.3.- MODELOS EN RED PARA EL TRANSPORTE IÓNICO EN CÉLULAS ELECTROQUÍMICAS.

La incorporación de los elementos de red representativos de los procesos de electrodo en el modelo en red de la electrodifusión, permite obtener el modelo en red global para los procesos de transporte iónico en cada tipo de célula electroquímica considerada. En este apartado desarrollamos cuatro modelos en red representativos de otras tantas células electroquímicas, cuya simulación posterior nos permitirá mostrar la aplicabilidad del método de redes en una amplia variedad de situaciones experimentales.

III.3.1.- Células con Electrodos Idealmente Polarizables.

Consideremos una célula electroquímica de longitud $2L$ constituida por m iones en disolución de cargas z_i ($i=1,\dots,m$), entre dos electrodos idealmente polarizables situados en $\xi=-L$ y $\xi=L$, de forma que no existe transferencia alguna de carga entre las fases. Este tipo de células electroquímicas, tal como una disolución acuosa de cloruro sódico en contacto con electrodos de mercurio, se utilizan normalmente para investigar las propiedades de las dobles capas eléctricas en las interfases electrodo/disolución de electrólito.

La respuesta de este sistema a una perturbación eléctrica externamente impuesta, se describe matemáticamente mediante el sistema de ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson, junto con las siguientes condiciones iniciales y de contorno [17]:

$-L \leq \xi \leq L, \tau = 0:$

$$c_i(\xi, 0) = c_i^0(\xi), \quad i = 1, \dots, m \quad (3.33)$$

$$\phi(\xi, 0) = \phi^0(\xi) \quad (3.34)$$

$\xi = \pm L, \tau > 0:$

$$J_i(\pm L, \tau) = 0, \quad i = 1, \dots, m \quad (3.35)$$

$$\phi(-L, \tau) = \phi(\tau) \quad (3.36a)$$

$$\frac{dD(-L, \tau)}{d\tau} = I(\tau) - \sum z_i J_i(-L, \tau) \quad (3.36b)$$

$$\phi(L, \tau) = 0 \quad (3.37)$$

Las ecuaciones 3.33 y 3.34 representan las condiciones iniciales para las concentraciones iónicas y para el potencial eléctrico a lo largo de la célula, respectivamente. La ecuación 3.35 representa las condiciones de contorno adecuadas para electrodos idealmente polarizables, puesto que en ellos los iones son electroquímicamente inertes. La ecuación 3.37 introduce el origen de potencial eléctrico en $\xi = L$. La ecuación 3.36a se utiliza como una de las condiciones de contorno de la ecuación de Poisson cuando la variable externamente controlada es el potencial eléctrico $\phi(\tau)$. En este caso, la densidad de corriente eléctrica adimensional a través de la célula I (en unidades de $FD_o c_o / l_o$) se obtiene como suma de la densidad de corriente de conducción y de la densidad de corriente de desplazamiento:

$$I(\tau) = \sum z_i J_i(\xi, \tau) + \frac{\partial D(\xi, \tau)}{\partial \tau} \quad (3.38)$$

Ahora bien, como I no depende de ξ , puede evaluarse en cualquier punto de la célula, y, en particular, en $\xi=-L$. De esta forma:

$$I(\tau) = \sum z_i J_i(-L, \tau) + \frac{dD(-L, \tau)}{d\tau} \quad (3.39)$$

En el caso en que la corriente eléctrica a través de la célula sea una variable externamente controlada, la condición de contorno apropiada para la ecuación de Poisson en $\xi=-L$, viene dada por la ecuación 3.36b, que es una condición de contorno para la evolución temporal del vector desplazamiento en $\xi=-L$ y se obtiene directamente a partir de la ecuación 3.39.

El modelo en red global del sistema debe incluir la adecuada representación eléctrica de las condiciones iniciales y de contorno. Las condiciones iniciales (ecuaciones 3.33 y 3.34) se incorporan al modelo mediante los voltajes iniciales en los nudos apropiados de la red (Figura 3.2). Las condiciones de contorno dadas por las ecuaciones 3.35 y 3.37 se introducen dejando en circuito abierto los nudos de concentración en $\xi=\pm L$ y cortocircuitando el nudo de potencial en $\xi=L$, respectivamente, como se muestra en la Figura 3.3.

Para el caso en que la diferencia de potencial a través de la célula sea un variable externamente controlada, la ecuación 3.36a se representa por una fuente independiente de voltaje de valor $\phi(\tau)$ conectada en el nudo de potencial en $\xi=-L$. En este mismo caso, es conveniente introducir en el modelo en red un subcircuito

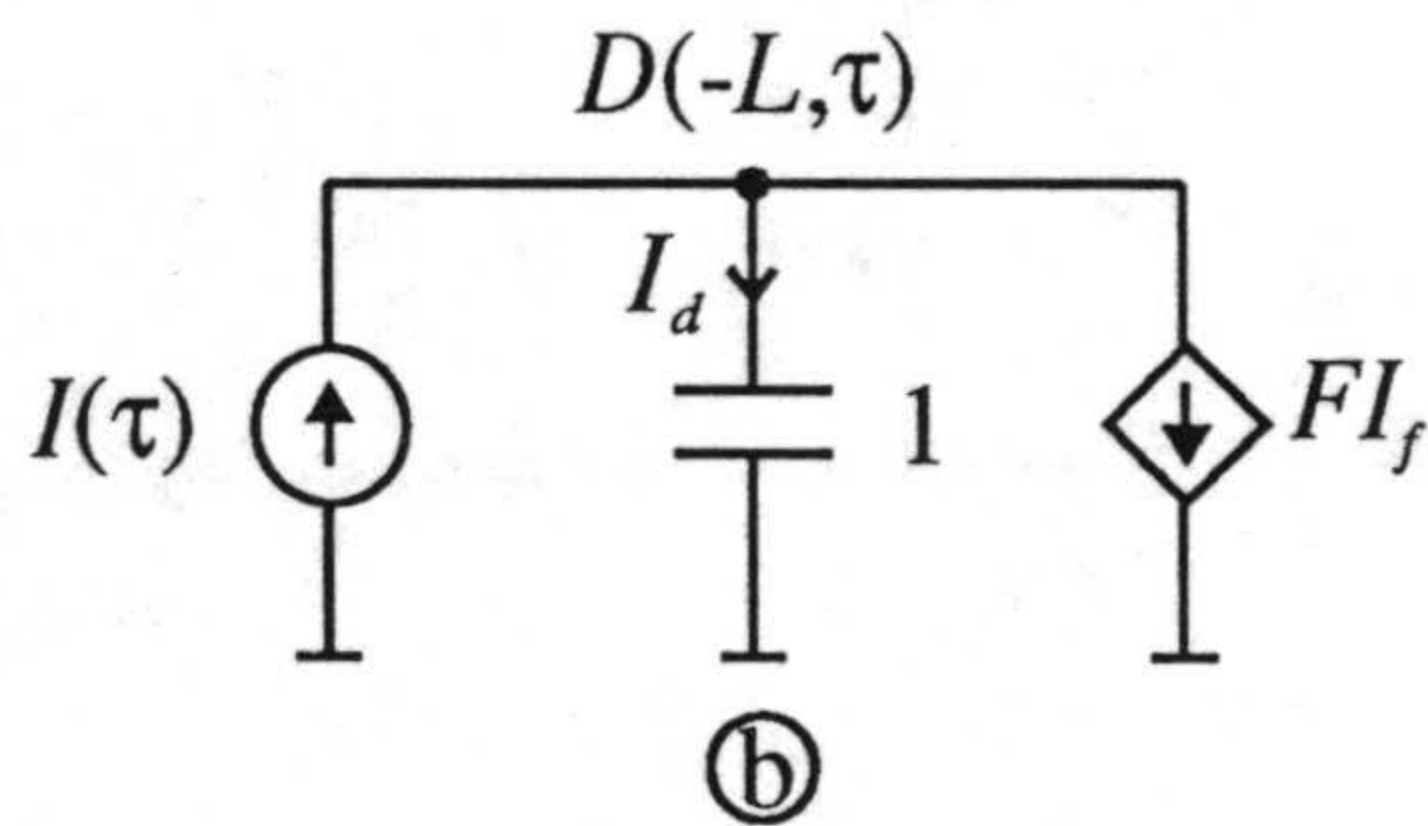
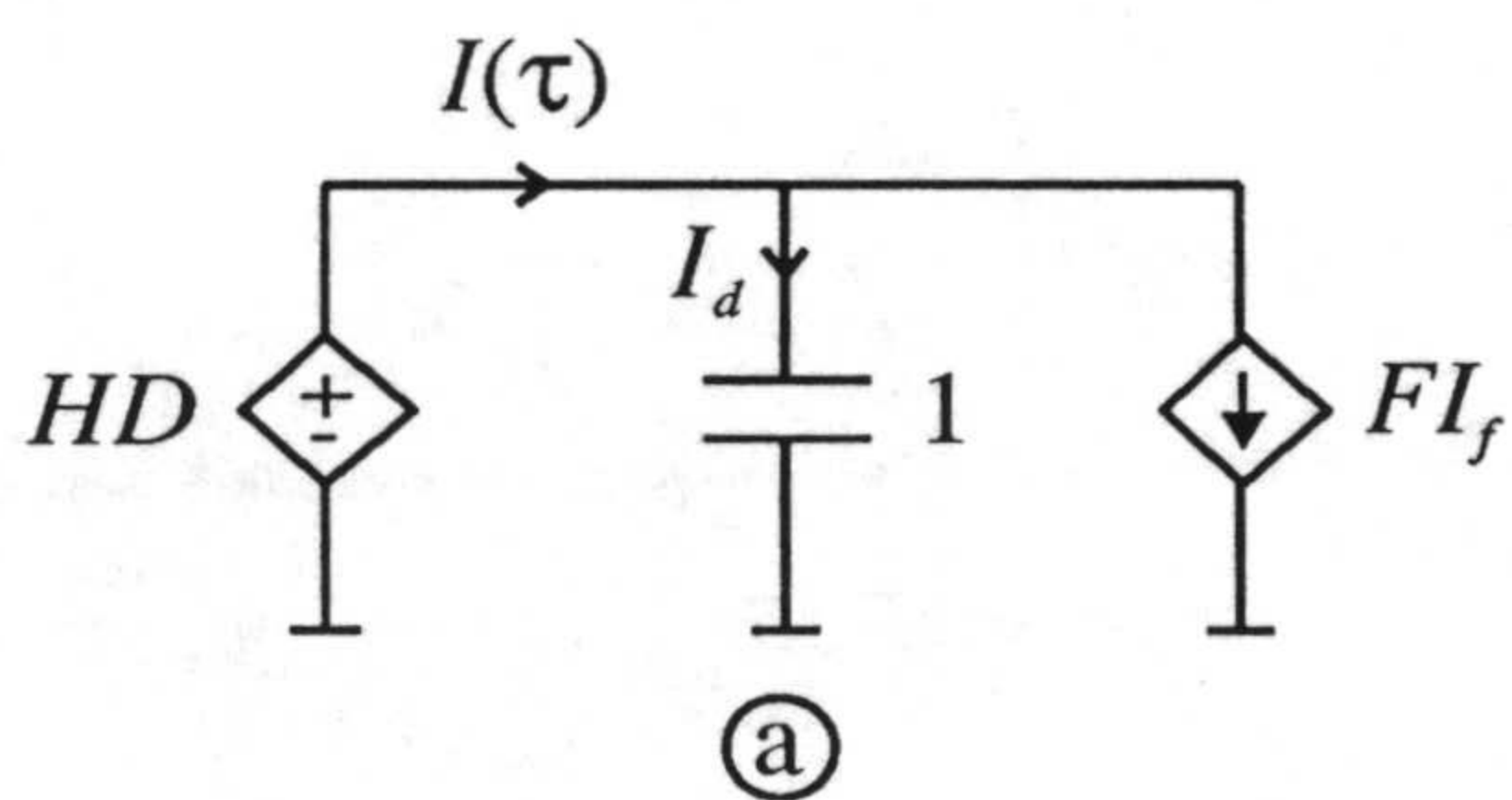
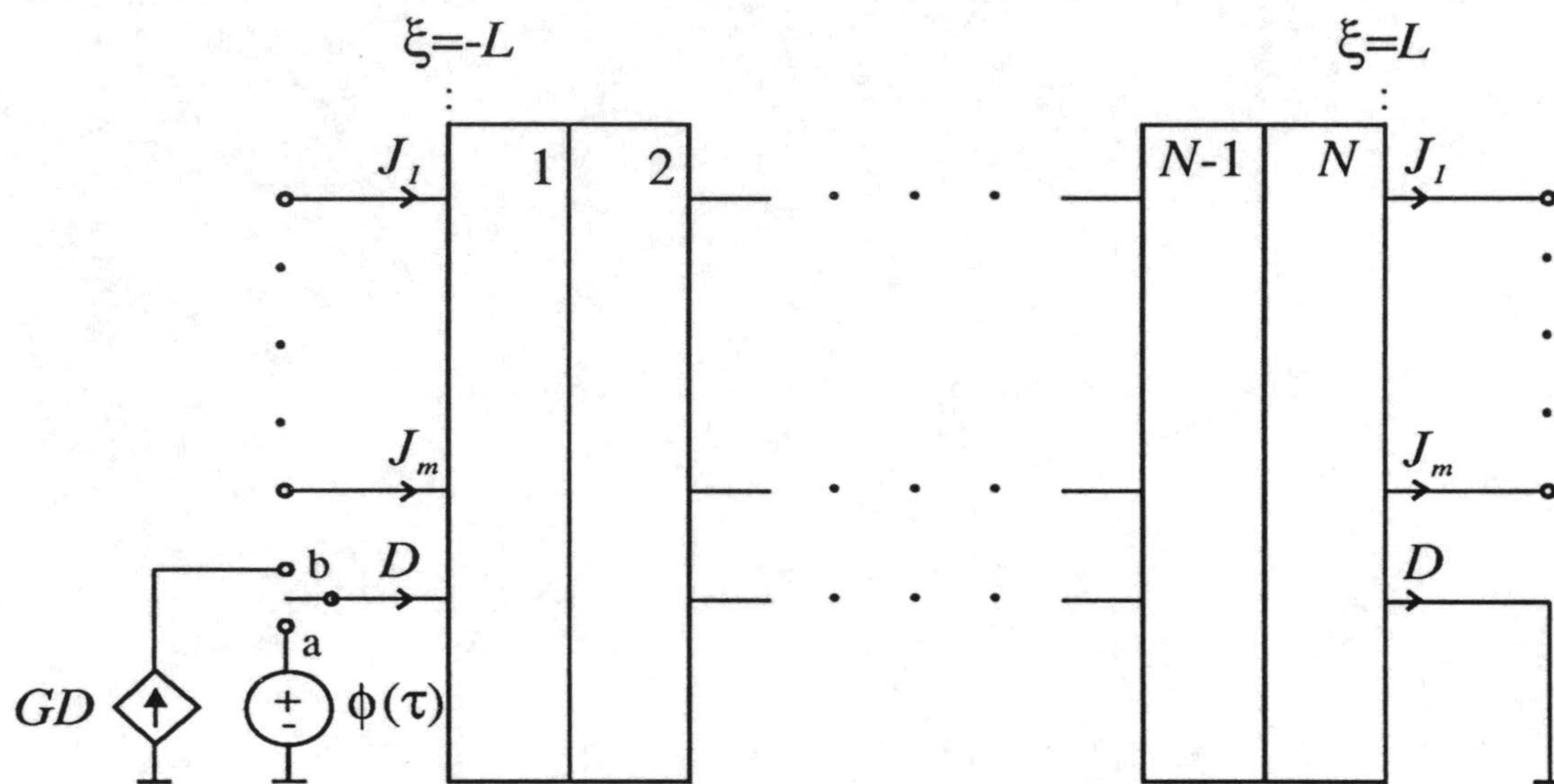


Figura 3.3.- Modelo en red para una célula electroquímica con m iones completamente bloqueados en los electrodos. Los detalles de las cajas $1, \dots, N$ se muestran en la Figura 3.2. Los subcircuitos a y b se utilizan para evaluar la corriente eléctrica y el vector desplazamiento eléctrico en $\xi = -L$, respectivamente.

que permita evaluar la densidad de corriente eléctrica $I(\tau)$ a través de la célula.

De esta forma, la ecuación 3.39 puede escribirse como:

$$I(\tau) = I_f(-L, \tau) + I_d(-L, \tau) \quad (3.40)$$

donde:

$$I_f(-L, \tau) = \sum z_i J_i(-L, \tau) \quad (3.41)$$

e

$$I_d(-L, \tau) = \frac{dD(-L, \tau)}{d\tau} \quad (3.42)$$

La ecuación 3.41 es una relación en la que una variable flujo, I_f , aparece como función de las variables flujo J_i , y nos permite representar I_f como la corriente a través de una fuente lineal de corriente controlada por corriente, FI_f , de salida:

$$FI_f = \sum z_i J_i(-L, \tau) \quad (3.43)$$

que representa la densidad de corriente de conducción, aunque en este caso particular $FI_f=0$ puesto que todos los iones están bloqueados en los electrodos (ecuación 3.35).

La ecuación 3.42 es similar a la relación corriente-voltaje en un condensador, y nos permite representar I_d como la corriente a través de una monopuerta capacitiva de capacidad unidad, sometida a una diferencia de potencial $D(-L, \tau)$. Esta forma de proceder requiere considerar la variable flujo $D(-L, \tau)$ como una variable fuerza, y esto puede conseguirse mediante una fuente

lineal de voltaje controlada por corriente, HD , de salida:

$$HD = D(-L, \tau) \quad (3.44)$$

Ahora, la ecuación 3.40 es la ley de corrientes de Kirchhoff y permite obtener $I(\tau)$ como la corriente a través de la fuente controlada HD como se muestra en el subcircuito-a de la Figura 3.3.

Para el caso en que la corriente eléctrica sea una variable externamente controlada, la implementación de la condición de contorno dada por la ecuación 3.36b requiere un subcircuito adicional. Siguiendo un razonamiento similar al caso anterior, $I_d(-L, \tau)$ puede modelarse como la corriente a través de la asociación en paralelo de una fuente independiente de corriente de valor $I(\tau)$ y de la fuente controlada FI_f , de forma que ahora, $D(-L, \tau)$ es la diferencia de potencial a través de la monopuerta capacitiva de capacidad unidad en el subcircuito-b de la Figura 3.3. De esta forma, $D(-L, \tau)$ puede imponerse como una condición de contorno para la ecuación de Poisson en $\xi = -L$ mediante una fuente lineal de corriente controlada por voltaje, GD , de salida:

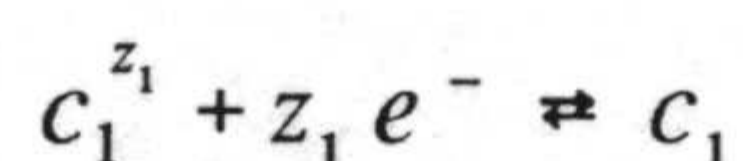
$$GD = D(-L, \tau) \quad (3.45)$$

El modelo en red global para el proceso de electrodifusión en una célula electroquímica con todos los iones completamente bloqueados en los electrodos se muestra en la Figura 3.3. Este modelo tiene en cuenta tanto las ecuaciones de transporte como las condiciones iniciales y de contorno, incluyendo en estas últimas, la posibilidad de controlar tanto la diferencia de potencial (interruptor en

posición-a y subcircuito-a) como la corriente eléctrica (interruptor en posición-b y subcircuito-b) a través de la célula.

III.3.2.- Célula Simétrica Clásica.

Consideraremos en este apartado una célula electroquímica de longitud $2L$ constituida por dos iones ($m=2$) en disolución, de cargas z_1 y z_2 , entre dos electrodos formados por átomos correspondientes al ión de carga z_1 , situados en $\xi=-L$ y $\xi=L$, y en los que tiene lugar el siguiente proceso:



cuya cinética representamos por una ecuación de Chang-Jaffé, de forma que la densidad de corriente de conducción en forma adimensional, I_f , viene dada por:

$$I_f(\pm L, \tau) = \pm z_1 k_{1\pm} [c_1(\pm L, \tau) - c_1^{eq}(\pm L)] \quad (3.46)$$

donde k_{1-} y k_{1+} son las constantes adimensionales de velocidad (en unidades de FD_o/l_o) en $\xi=-L$ y $\xi=L$, respectivamente, y $c_1^{eq}(\pm L)$ son las concentraciones interfaciales del ión de carga z_1 en el estado de equilibrio del sistema. En estas células simétricas, la especie de carga z_1 reacciona en los electrodos tomando z_1 electrones para convertirse en la especie desionizada completamente insoluble, mientras que la especie de carga z_2 permanece bloqueada en ambos electrodos. El ejemplo más característico de este tipo de células electroquímicas lo constituye una disolución de nitrato de plata en contacto con dos electrodos de plata, $Ag|AgNO_3|Ag$, donde los electrodos sirven como fuentes o sumideros de iones y como conductores electrónicos.

La respuesta de este sistema a una perturbación eléctrica externamente impuesta estará gobernada por el sistema de ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson, junto con las siguientes condiciones iniciales y de contorno [18]:

$-L \leq \xi \leq L, \tau = 0$:

$$c_i(\xi, 0) = c_i^0(\xi), \quad i = 1, 2 \quad (3.47)$$

$$\phi(\xi, 0) = \phi^0(\xi) \quad (3.48)$$

$\xi = \pm L, \tau > 0$:

$$J_1(\pm L, \tau) = \pm k_{1\pm} [c_1(\pm L, \tau) - c_1^{eq}(\pm L)] \quad (3.49)$$

$$J_2(\pm L, \tau) = 0 \quad (3.50)$$

$$\phi(-L, \tau) = \phi(\tau) \quad (3.51a)$$

$$\frac{dD(-L, \tau)}{d\tau} = I(\tau) - \sum z_i J_i(-L, \tau) \quad (3.51b)$$

$$\phi(L, \tau) = 0 \quad (3.52)$$

Las condiciones iniciales (ecuaciones 3.47 y 3.48) y las condiciones de contorno para la ecuación de Poisson (ecuaciones 3.51 y 3.52) tienen el mismo significado que en el caso anterior y se introducen en el modelo en red de la misma forma. Las ecuaciones 3.49 y 3.50 indican que el ión de carga z_1 es la única especie electroactiva en ambos electrodos. La ecuación 3.49 se obtiene directamente a partir de la ecuación 3.46, y es una condición de contorno de Chang-Jaffé.

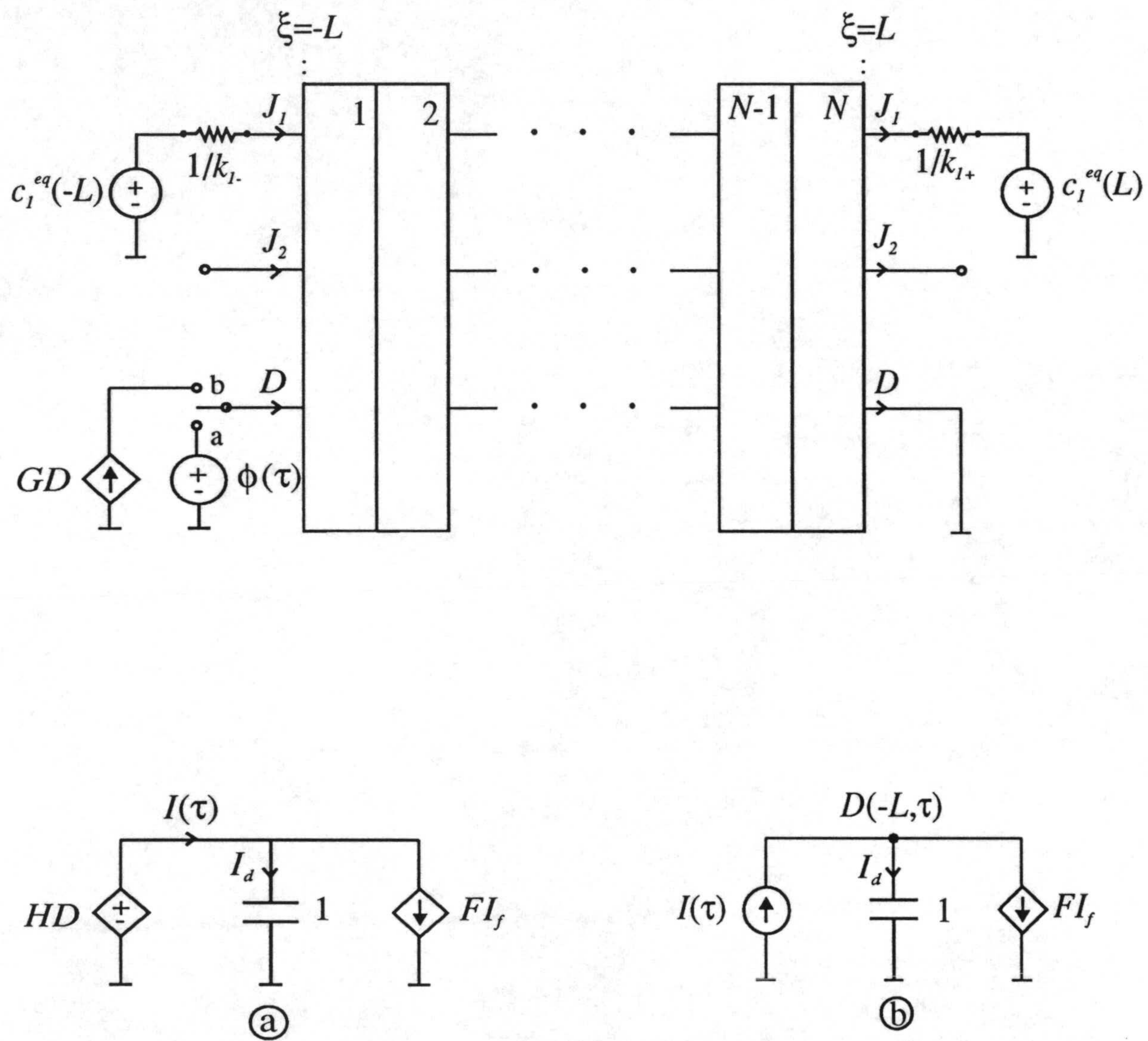


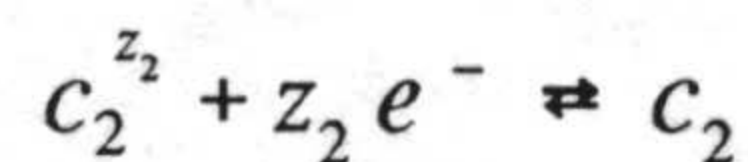
Figura 3.4.- Modelo en red para la célula simétrica clásica. Los detalles de las cajas $1, \dots, N$ se muestran en la Figura 3.2. Los subcircuitos a y b se utilizan para evaluar la corriente eléctrica y el vector desplazamiento eléctrico en $\xi = -L$, respectivamente.

El modelo en red global para el transporte de dos iones en una célula simétrica se muestra en la Figura 3.4. En este modelo, las condiciones de contorno de Chang-Jaffé se representan mediante monopuertas resistivas de resistencias $1/k_{i\pm}$, conectadas entre los nudos $c_i(\pm L, \tau)$ y fuentes independientes de voltaje de valores $c_i^{eq}(\pm L)$. Este modelo, al igual que en el caso anterior, tiene en cuenta la posibilidad de controlar tanto la diferencia de potencial (interruptor en posición-a y subcircuito-a) como la corriente eléctrica (interruptor en posición-b y subcircuito-b) a través de la célula.

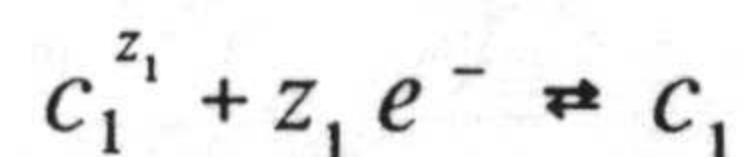
III.3.3.- Célula Asimétrica Clásica.

El tipo de célula electroquímica que presentamos en este apartado corresponde a una célula asimétrica clásica de longitud $2L$ constituida por dos iones ($m=2$) en disolución, de cargas z_1 y z_2 , entre un electrodo formado por átomos correspondientes al ión de carga z_2 situado en $\xi=-L$ y otro electrodo formado por átomos correspondientes al ión de carga z_1 situado en $\xi=L$. En estos electrodos tienen lugar los siguientes procesos:

$\xi=-L$:



$\xi=L$:



cuyas cinéticas describimos mediante las siguientes ecuaciones de Chang-Jaffé:

$$I_f(-L, \tau) = z_2 k_{2-} [c_2^{eq}(-L) - c_2(-L, \tau)] \quad (3.53)$$

e

$$I_f(L, \tau) = z_1 k_{1-} [c_1(L, \tau) - c_1^{eq}(L)] \quad (3.54)$$

donde $c_1^{eq}(L)$ y $c_2^{eq}(-L)$ son las concentraciones iónicas interfaciales en el estado de equilibrio del sistema y k_{1+} y k_{2-} son las constantes adimensionales de velocidad (en unidades de FD_o/l_o) de los procesos de electrodo que tienen lugar en $\xi=L$ y $\xi=-L$, respectivamente. En la célula asimétrica clásica, la especie de carga z_1 reacciona en el electrodo situado en $\xi=L$ tomando z_1 electrones para convertirse en la especie desionizada completamente insoluble, permaneciendo la especie de carga z_2 bloqueada en dicho electrodo. En el electrodo situado en $\xi=-L$ se produce una situación similar, salvo que ahora la especie electroactiva es el ión de carga z_2 y la especie bloqueada el ión de carga z_1 . El ejemplo más sencillo de este tipo de sistemas lo constituye la célula $\text{Br}_2(\text{Pt})|\text{AgBr}|\text{Ag}$, en cuya interfase izquierda debe existir una fase metálica inerte que haga de conductor electrónico.

La respuesta de este sistema a una perturbación eléctrica externamente impuesta estará gobernada por el sistema de ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson, junto con las siguientes condiciones iniciales y de contorno [19]:

$-L \leq \xi \leq L, \tau=0$:

$$c_i(\xi, 0) = c_i^0(\xi), \quad i = 1, 2 \quad (3.55)$$

$$\phi(\xi, 0) = \phi^0(\xi) \quad (3.56)$$

$\xi = \pm L, \tau > 0$:

$$J_1(-L, \tau) = 0 \quad (3.57)$$

$$J_1(L, \tau) = k_{1+} [c_1(L, \tau) - c_1^{eq}(L)] \quad (3.58)$$

$$J_2(-L, \tau) = k_{2-} [c_2^{eq}(-L) - c_2(-L, \tau)] \quad (3.59)$$

$$J_2(L, \tau) = 0 \quad (3.60)$$

$$\phi(-L, \tau) = \phi(\tau) \quad (3.61a)$$

$$\frac{dD(-L, \tau)}{d\tau} = I(\tau) - \sum z_i J_i(-L, \tau) \quad (3.61b)$$

$$\phi(L, \tau) = 0 \quad (3.62)$$

Las condiciones iniciales (ecuaciones 3.55 y 3.56) y las condiciones de contorno para la ecuación de Poisson (ecuaciones 3.61 y 3.62) tienen el mismo significado que en los casos anteriores. Las ecuaciones 3.57-3.60 indican que el ión de carga z_1 es la única especie electroactiva en el electrodo situado en $\xi=L$, mientras que el ión de carga z_2 es la única especie electroactiva en el electrodo situado en $\xi=-L$. Las ecuaciones 3.58 y 3.59 se obtienen directamente a partir de las ecuaciones 3.54 y 3.53, respectivamente.

El modelo en red global para el transporte de dos iones en una célula asimétrica se muestra en la Figura 3.5. En este modelo, cada condición de contorno de Chang-Jaffé se representa mediante una monopuerta resistiva de

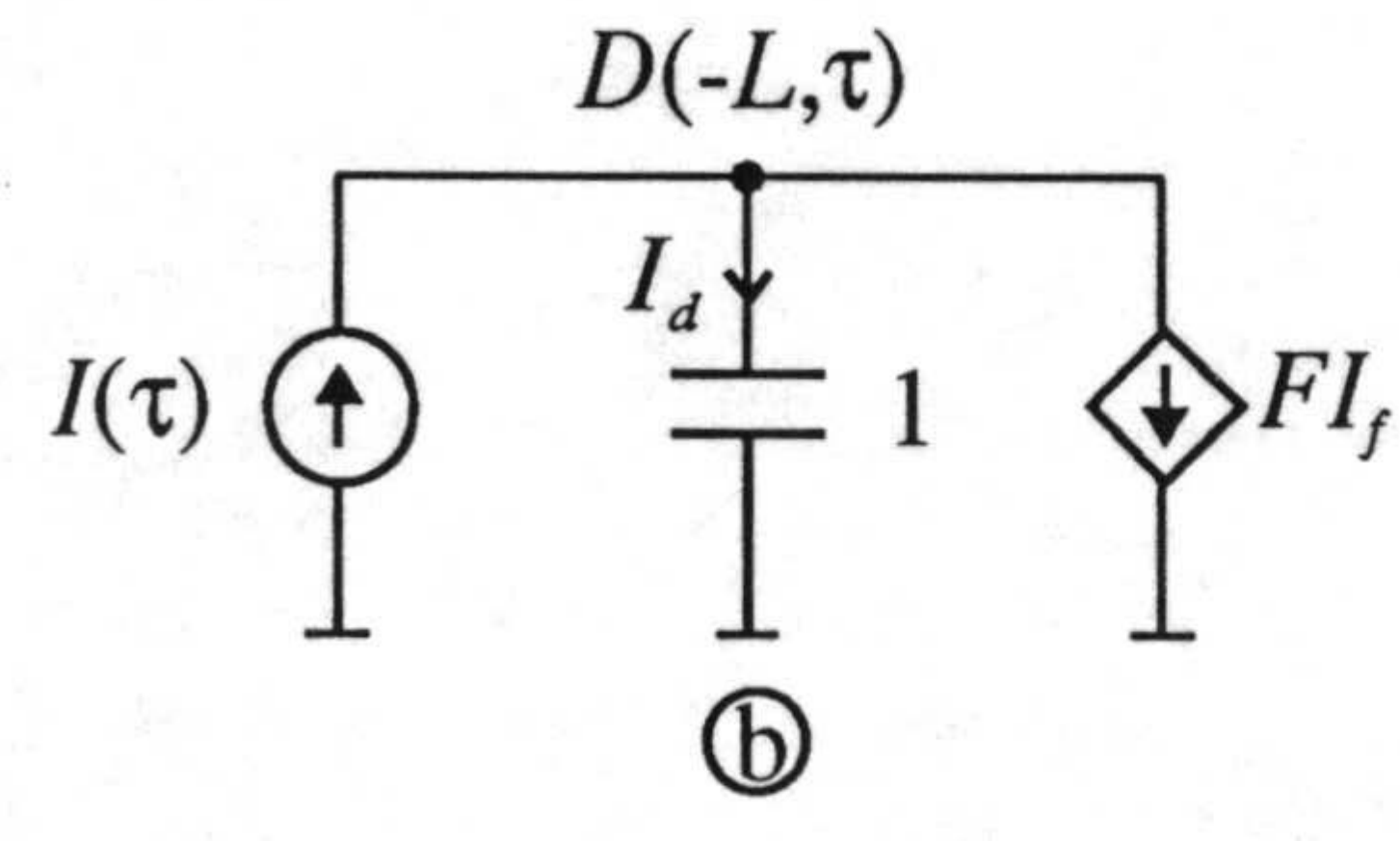
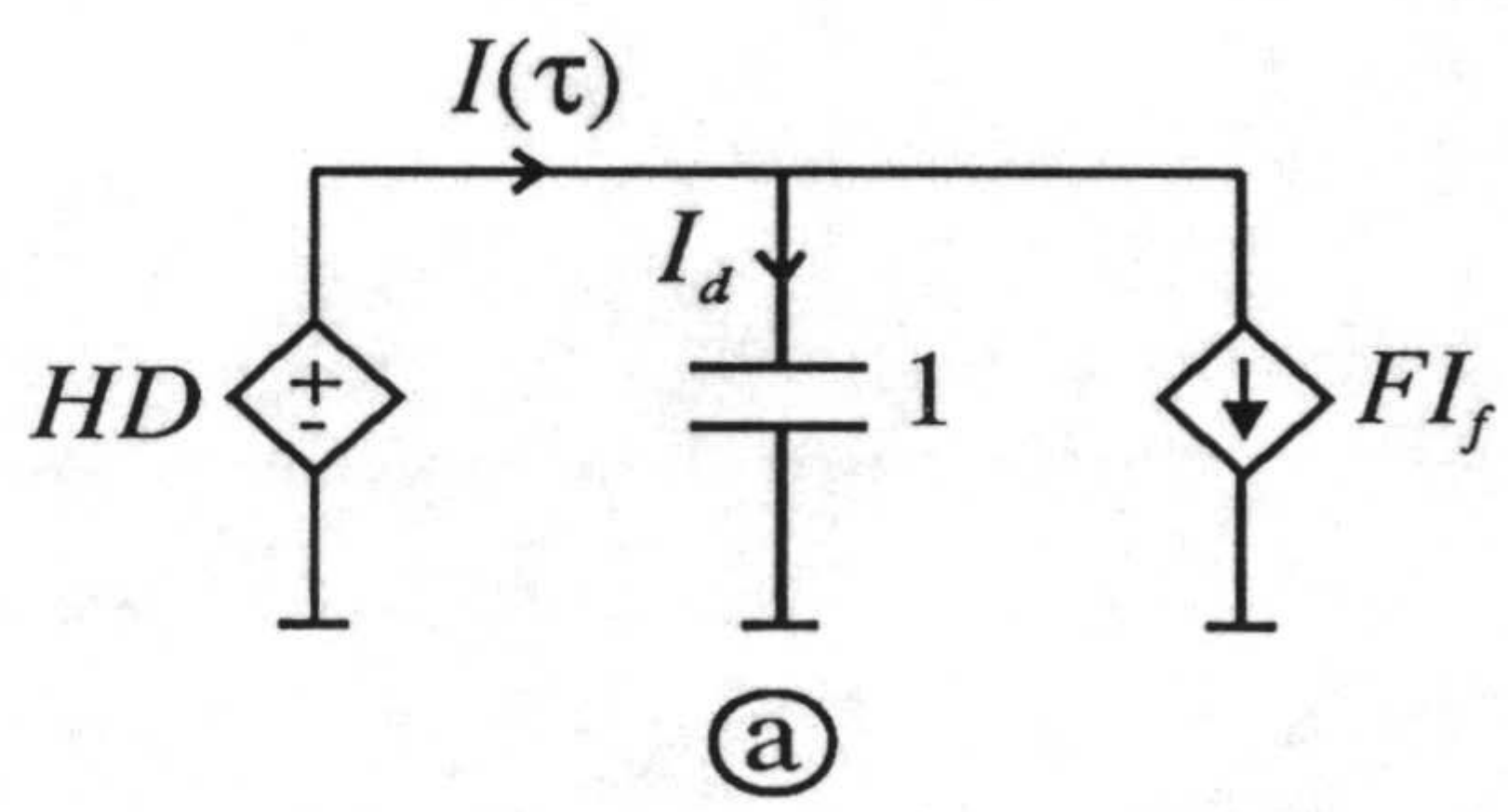
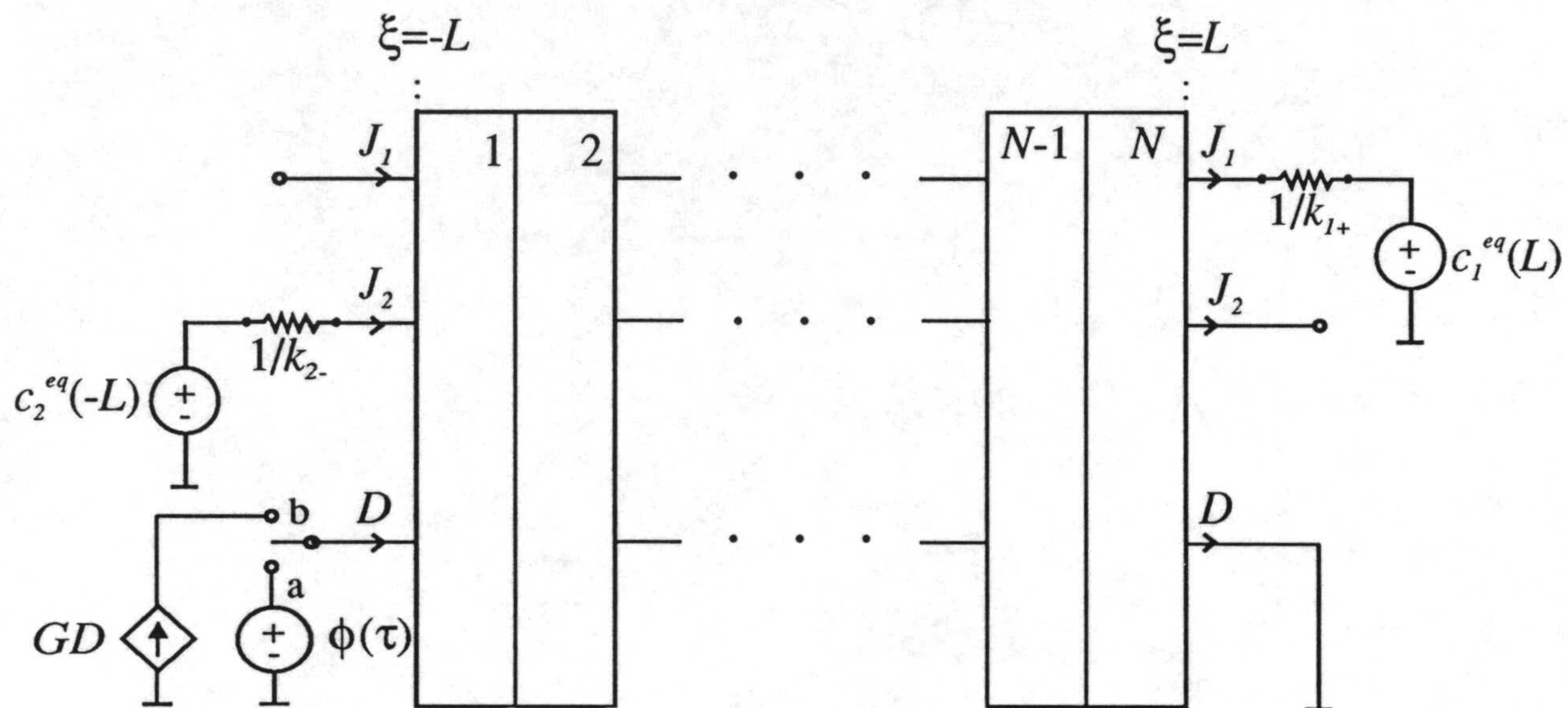
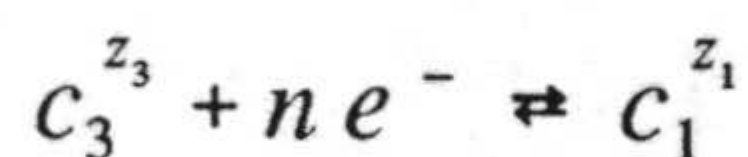


Figura 3.5.- Modelo en red para la célula asimétrica clásica. Los detalles de las cajas 1, ..., N se muestran en la Figura 3.2. Los subcircuitos a y b se utilizan para evaluar la corriente eléctrica y el vector desplazamiento eléctrico en $\xi = -L$, respectivamente.

resistencia $1/k_{1+}$ ($1/k_2$), conectada entre el nudo $c_1(L,\tau)$ ($c_2(-L,\tau)$) y una fuente independiente de voltaje de valor $c_1^{eq}(L)$ ($c_2^{eq}(-L)$). Este modelo, al igual que en los casos anteriores, tiene en cuenta la posibilidad de controlar tanto la diferencia de potencial (interruptor en posición-a y subcircuito-a) como la corriente eléctrica (interruptor en posición-b y subcircuito-b) a través de la célula.

III.3.4.- Células con Electrodo Redox.

El cuarto tipo de célula electroquímica que consideraremos, es el de una célula de longitud $2L$ constituida por tres iones ($m=3$) en disolución, de cargas z_1 , z_2 y z_3 , entre dos electrodos metálicos idénticos situados en $\xi=-L$ y $\xi=L$. Supongamos que el proceso que tiene lugar en ambos electrodos es una reacción redox en la que intervienen las especies de cargas z_1 y z_3 :



donde $n=z_3-z_1$ es el número de electrones transferidos entre la disolución y el electrodo, cuya cinética representamos mediante una ecuación de Butler-Volmer:

$$I_f(\pm L, \tau) = \pm n k^0 \left[c_3(\pm L, \tau) e^{\alpha \phi^0} - c_1(\pm L, \tau) e^{-(1-\alpha) \phi^0} \right] \quad (3.63)$$

donde k^0 es la constante cinética estándar adimensional (en unidades de FD/l_0), α es el coeficiente de transferencia ($0 \leq \alpha \leq 1$) y ϕ^0 es el potencial estándar de electrodo en forma adimensional. Este proceso puede representar, por ejemplo, la reducción del ión férrico, Fe^{+3} , a ión ferroso, Fe^{+2} , en un electrodo de platino.

La respuesta de este sistema a una perturbación eléctrica externamente impuesta estará gobernada por el sistema de ecuaciones de Nernst-Planck y

Poisson, con las siguientes condiciones iniciales y de contorno [20]:

$-L \leq \xi \leq L, \tau=0$:

$$c_i(\xi, 0) = c_i^0(\xi), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.64)$$

$$\phi(\xi, 0) = \phi^0(\xi) \quad (3.65)$$

$\xi = \pm L, \tau > 0$:

$$J_1(\pm L, \tau) = -J_3(\pm L, \tau) \quad (3.66)$$

$$J_2(\pm L, \tau) = 0 \quad (3.67)$$

$$J_3(\pm L, \tau) = \pm k^0 \left[c_3(\pm L, \tau) e^{\alpha \phi^0} - c_1(\pm L, \tau) e^{-(1-\alpha) \phi^0} \right] \quad (3.68)$$

$$\phi(-L, \tau) = \phi(\tau) \quad (3.69a)$$

$$\frac{dD(-L, \tau)}{d\tau} = I(\tau) - \sum z_i J_i(-L, \tau) \quad (3.69b)$$

$$\phi(L, \tau) = 0 \quad (3.70)$$

Las condiciones iniciales (ecuaciones 3.64 y 3.65) y las condiciones de contorno para la ecuación de Poisson (ecuaciones 3.69 y 3.70) tienen el mismo significado que en los casos anteriores. Las ecuaciones 3.66-3.68 indican que los iones de cargas z_1 y z_3 son los únicos que reaccionan en los electrodos. La ecuación 3.68 se obtiene directamente a partir de la ecuación 3.63.

El modelo en red global para la electrodifusión de tres especies iónicas en

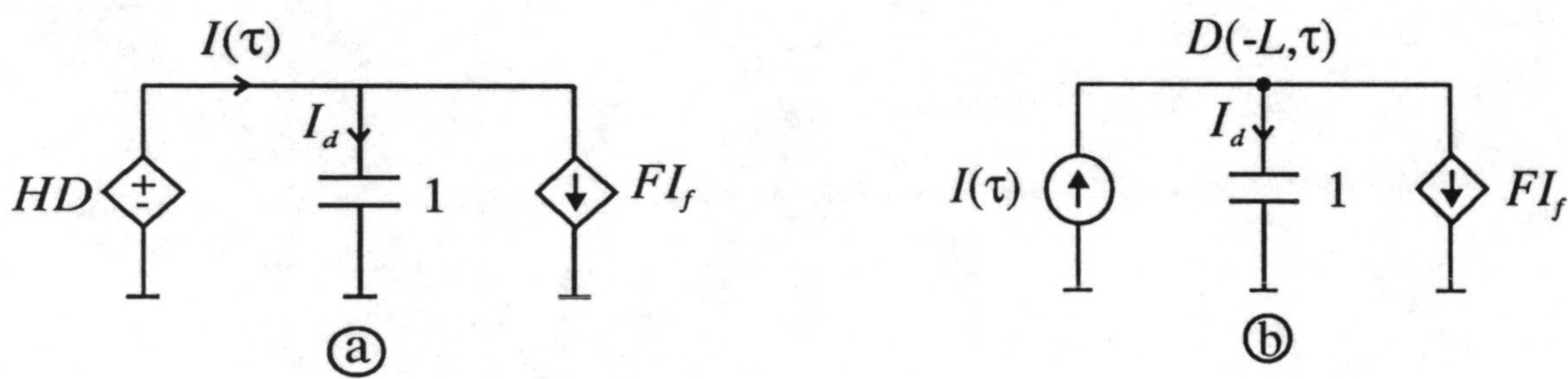
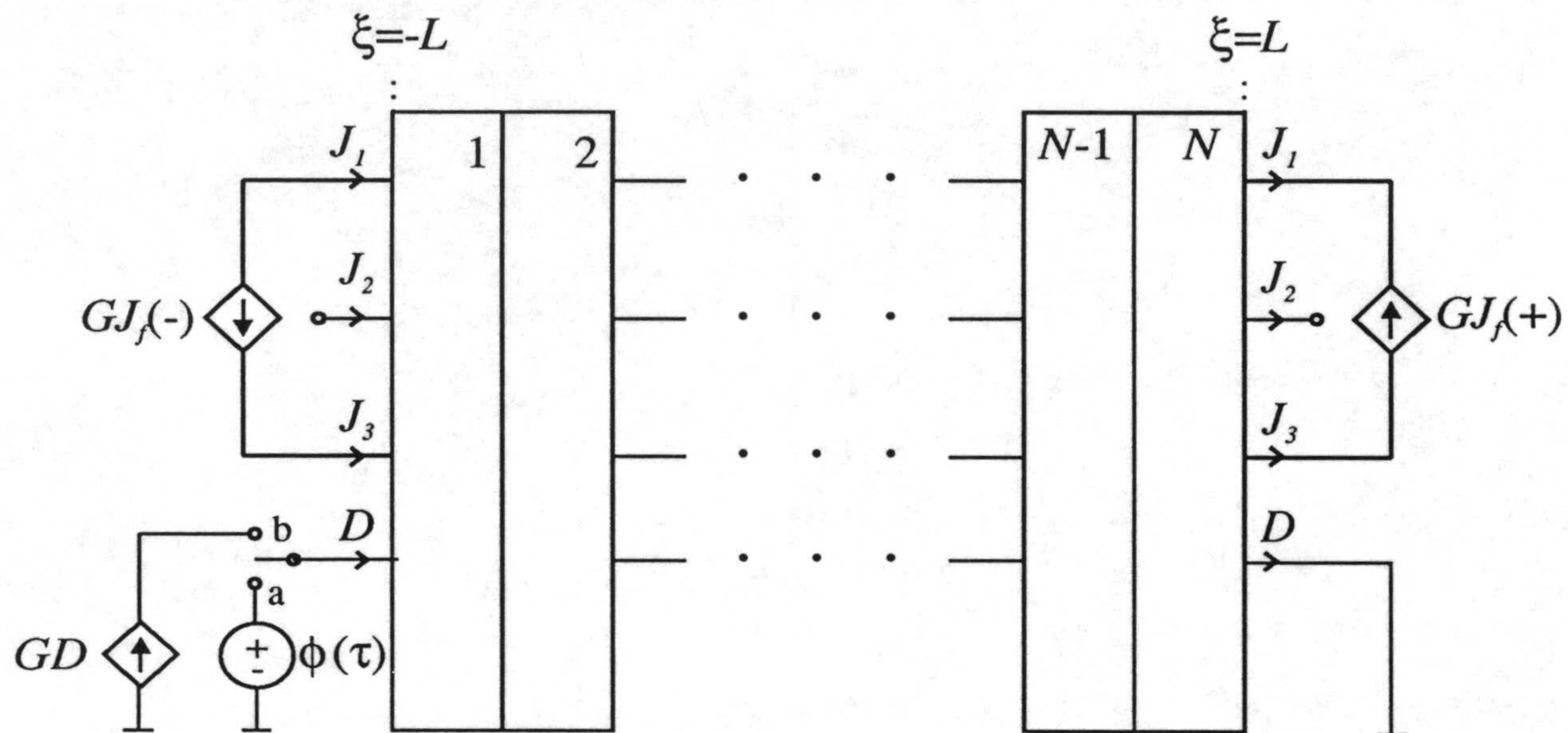


Figura 3.6.- Modelo en red para una célula electroquímica con electrodos redox. Los detalles de las cajas 1, ..., N se muestran en la Figura 3.2. Los subcircuitos a y b se utilizan para evaluar la corriente eléctrica y el vector desplazamiento eléctrico en $\xi = -L$, respectivamente.

una célula electroquímica con electrodos redox se muestra en la Figura 3.6. En este modelo, $GJ_f(\pm)$ son fuentes lineales de corriente controlada por voltaje de salidas:

$$GJ_f(\pm) = \pm k^0 \left[c_3(\pm L, \tau) e^{\alpha \phi^0} - c_1(\pm L, \tau) e^{-(1-\alpha) \phi^0} \right] \quad (3.71)$$

que representan la cinética de las reacciones de electrodo. Al igual que en todos los casos considerados anteriormente, este modelo tiene en cuenta la posibilidad de controlar tanto la diferencia de potencial (interruptor en posición-a y subcircuito-a) como la corriente eléctrica (interruptor en posición-b y subcircuito-b) a través de la célula.

III.4.- REFERENCIAS.

- [1] J.R. Macdonald (Ed.), Impedance Spectroscopy, Wiley, NY, 1987.
- [2] G.C. Barker, J. Electroanal. Chem., 41 (1973) 201.
- [3] T.R. Brumleve, R.P. Buck, J. Electroanal. Chem., 126 (1981) 73.
- [4] R.P. Buck, J. Electroanal. Chem., 210 (1986) 1.
- [5] I. Rubinstein, E. Sabatini, J. Rishpon, J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 3078.
- [6] W.J. Albery, C.M. Elliott, A.R. Mount, J. Electroanal. Chem., 288 (1990) 15.
- [7] W.J. Albery, A.R. Mount, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 90 (1994) 1115.
- [8] D.C. Mikulecky, Applications of Network Thermodynamics to Problems in Biomedical Engineering, University, NY, 1993.
- [9] J. Horno, J. Castilla, C.F. González-Fernández, J. Phys. Chem., 96 (1992) 854.
- [10] J. Horno, J. Castilla, J. Memb. Sci., 90 (1994) 173.
- [11] J. Horno, M.T. García-Hernández, C.F. González-Fernández, J. Electroanal. Chem., 352 (1993) 83.

-
- [12] J. Horno, M.T. García-Hernández, C.F. González-Fernández, *J. Electroanal. Chem.*, 377 (1994) 53.
- [13] A.A. Moya, J. Castilla, J. Horno, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 1292.
- [14] K. Holub, J. Némec, *J. Electroanal. Chem.*, 11 (1966) 1.
- [15] R.P. Buck, *J. Memb. Sci.*, 17 (1984) 1.
- [16] J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum, NY, 1970.
- [17] D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald, *J. Appl. Phys.*, 50 (1979) 291.
- [18] T.R. Brumleve, R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 126 (1981) 73.
- [19] D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.*, 82 (1977) 271.
- [20] W.D. Murphy, J.A. Manzanares, S. Mafé, H. Reiss, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 9983.

IV.- CARACTERIZACIÓN DEL TRANSPORTE IÓNICO EN CÉLULAS ELECTROQUÍMICAS MEDIANTE ANÁLISIS TEMPORAL DE SUS RESPUESTAS ELÉCTRICAS.

IV.1.- Introducción.

IV.2.- Células con electrodos idealmente polarizables.

IV.2.1.- Sistema binario.

IV.2.2.- Sistema ternario.

IV.3.- Células con electrodos formados por átomos correspondientes a iones en disolución.

IV.3.1.- Célula simétrica.

IV.3.2.- Célula asimétrica.

IV.4.- Células con electrodos redox.

IV.4.1.- Estado de equilibrio.

IV.4.2.- Respuesta transitoria.

IV.5.- Referencias.

IV.1.- INTRODUCCIÓN.

La forma más habitual de caracterizar un sistema electroquímico consiste en analizar la respuesta transitoria del sistema a una perturbación de potencial eléctrico o de corriente eléctrica externamente aplicada en torno a un determinado estado de equilibrio [1]. Las propiedades eléctricas del sistema se obtienen entonces a partir del conocimiento de la evolución temporal de la corriente eléctrica que lo atraviesa, de la carga eléctrica que almacena, de los perfiles de concentraciones iónicas, flujos iónicos, potencial eléctrico, densidad de carga eléctrica, etc., en respuesta a una determinada perturbación externa.

La necesidad de una solución exacta para los problemas de transporte iónico a través de sistemas materiales ha motivado el desarrollo de numerosos métodos numéricos para la resolución en el dominio del tiempo del sistema de ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson [2-8], fundamentalmente en uniones líquidas y membranas, y para la simulación de procesos de electrodo en los que el transporte de materia se realiza por difusión [9] o por electrodifusión asumiendo la condición de neutralidad eléctrica [10-14]. La complejidad del tratamiento acoplado de la electrodifusión con la cinética de una transferencia de carga en las interfases de una célula, hace que sólo unos pocos autores hayan estudiado los fenómenos de transporte iónico en células electroquímicas incluyendo los efectos de la doble capa eléctrica [15-17].

El principal objetivo de este capítulo es mostrar la utilidad del método de redes para obtener información acerca de los procesos de transporte iónico gobernados por las ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson que tienen lugar en

células electroquímicas, mediante la simulación de la respuesta transitoria de estos sistemas a perturbaciones eléctricas externamente aplicadas.

El estudio que aquí se presenta está dirigido fundamentalmente a la caracterización de las dobles capas eléctricas en las interfases electrodo/disolución de electrólito, al análisis del efecto del solapamiento entre las dobles capas eléctricas y del efecto del paso de una corriente eléctrica. Por esta razón, se han elegido tres grandes grupos de células electroquímicas polarizables, de longitud comparable a la longitud de Debye característica de la disolución de electrólito y diferenciadas en los procesos de electrodo, con lo que se pretende estudiar la influencia de estos procesos en la estructura interfacial. El capítulo comienza con el estudio de células con electrodos idealmente polarizables, en las que no existe transferencia de carga alguna entre las fases. Seguidamente, la incorporación de los procesos de transferencia de carga entre la disolución y los electrodos nos permite considerar dos tipos de sistemas. Por una parte, las células con electrodos formados por átomos correspondientes a iones en disolución, en las que sólo uno de los elementos de la reacción está presente en la disolución y la transferencia de carga se realiza en forma iónica, y, por otra parte, las células con electrodos redox, en las que tanto los reactivos como los productos de la reacción están presentes en la disolución y la transferencia de carga se realiza en forma electrónica.

IV.2.- CÉLULAS CON ELECTRODOS IDEALMENTE POLARIZABLES.

Las propiedades eléctricas estacionarias de la interfase disolución de electrólito/electrodo idealmente polarizable, han sido discutidas ampliamente en

el contexto de sistemas coloidales [18], y los resultados allí obtenidos, mediante la solución analítica de la ecuación de Poisson-Boltzmann, pueden aplicarse al caso de células electroquímicas cuya longitud sea mucho mayor que la longitud de Debye característica de la disolución de electrólito. Por el contrario, para células cuya longitud es comparable a la longitud de Debye, la aplicación de la ecuación de Poisson-Boltzmann conduce a un sistema de ecuaciones que necesita de algún algoritmo numérico iterativo para su resolución [16,17].

Las propiedades eléctricas transitorias de células con electrodos idealmente polarizables sólo pueden obtenerse por resolución numérica del sistema de ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson, habiéndose prestado mayor atención, en la literatura electroquímica, a situaciones en las cuales la variable externamente controlada es la corriente eléctrica, que a aquellas en las que la variable controlada es la diferencia de potencial. Así, son poco comunes los estudios sobre sistemas en los que está prohibida la existencia de una corriente eléctrica en estado estacionario. En particular, la respuesta eléctrica estacionaria y transitoria de células electroquímicas con electrodos idealmente polarizables y el potencial eléctrico como variable controlada, únicamente ha sido considerada por Franceschetti y Macdonald para sistemas que contienen uno o dos iones [16].

En este apartado se analiza, mediante el método de redes, la respuesta de células con electrodos idealmente polarizables a un escalón de potencial eléctrico externamente aplicado, comenzando con el caso de un electrólito binario tipo 1:1 [19], a fin de contrastar nuestros resultados con los obtenidos por Franceschetti y Macdonald [16], para continuar con el tratamiento original de un sistema constituido por tres iones con diferentes números de carga [20].

IV.2.1.- Sistema Binario.

Consideremos el sistema formado por dos especies iónicas ($m=2$) de cargas $z_1=1$ y $z_2=-1$, e iguales coeficientes de difusión, $D_1=D_2=1$, en una célula electroquímica de longitud $2L=20$, limitada por dos electrodos idealmente polarizables situados en $\xi=-L$ y $\xi=L$. Se supone que el sistema se encuentra inicialmente en un estado de equilibrio de banda plana, caracterizado por los siguientes perfiles de concentraciones iónicas y de potencial eléctrico:

$-L \leq \xi \leq L$:

$$c_i^0(\xi) = 0.5, \quad i = 1, 2 \quad (4.1)$$

$$\phi^0(\xi) = 0 \quad (4.2)$$

y analizamos su respuesta a una perturbación de potencial eléctrico externamente aplicada de la forma:

$$\phi(\tau) = \phi_a u(\tau) \quad (4.3)$$

donde $u(\tau)$ es la función escalón unitario dada por:

$$u(\tau) = \begin{cases} 0 & \tau = 0 \\ 1 & \tau > 0 \end{cases} \quad (4.4)$$

El modelo en red de este sistema es un caso particular del mostrado en la Figura 3.3 en el que sólo aparecen dos flujos iónicos ($m=2$), el interruptor en la posición-a y el subcircuito-a. La incorporación al modelo en red de los parámetros de transporte anteriormente indicados y la simulación en el programa PSPICE de su respuesta transitoria a un escalón de potencial eléctrico, nos permitirá

caracterizar las propiedades eléctricas de una célula electroquímica con dos iones completamente bloqueados en los electrodos.

La Figura 4.1 muestra los resultados de la simulación obtenidos para la evolución temporal del perfil de potencial eléctrico a lo largo de la célula, en respuesta a un escalón de potencial de valor $\phi_a=5$, desde su perfil lineal inicial,

$$\phi(\tau = 0^+) = \frac{\phi_a}{2} \left(1 - \frac{\xi}{L} \right) \quad (4.5)$$

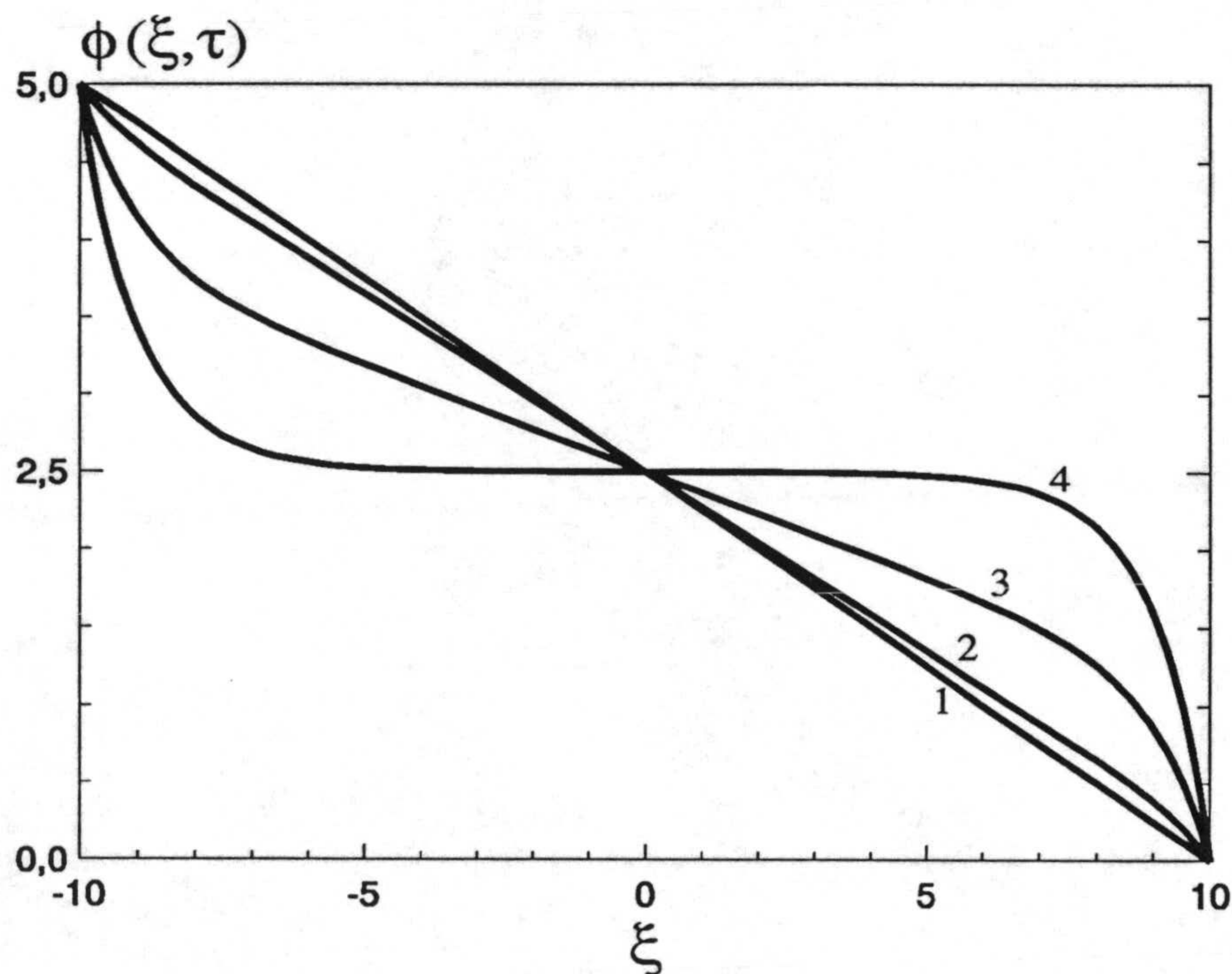


Figura 4.1.- Perfiles de potencial eléctrico para los tiempos: (1) $\tau=0^+$, (2) $\tau=1.2$, (3) $\tau=6.3$, (4) $\tau \rightarrow \infty$.

que es el que aparece justo al aplicar la señal externa, hasta su perfil final de equilibrio. En esta figura se observa que el perfil de potencial eléctrico es simétrico respecto del centro de la célula en cualquier instante de tiempo, como era de esperar [16].

La Figura 4.2 muestra la evolución temporal del perfil de densidad de carga eléctrica en la zona próxima al electrodo situado en $\xi=L$, en respuesta al mismo potencial externo. Debido a la simetría del problema, los perfiles de densidad de carga eléctrica en las interfases son iguales en magnitud pero de signo contrario, $\rho(\xi,\tau)=-\rho(-\xi,\tau)$, por lo que sólo se ha representado el correspondiente a una de ellas. En esta figura, se observa que la disolución de electrólito es localmente electroneutra en la región $-6 \leq \xi \leq 6$, mientras que presenta importantes desviaciones respecto de la neutralidad eléctrica en las regiones próximas a los electrodos.

La Figura 4.3 muestra los perfiles de concentraciones iónicas en el estado estacionario correspondiente al potencial eléctrico externo $\phi_a=5$, observándose una acumulación de iones positivos y una eliminación de iones negativos en la interfase derecha, y la situación contraria en la interfase izquierda, debido a la diferencia de potencial positiva externamente aplicada. Esta distribución de carga da lugar a la formación de una doble capa eléctrica en cada interfase electrodo/disolución de electrólito, que rompe la electroneutralidad inicial en estas regiones. Debido al pequeño espesor de la célula, las concentraciones iónicas en el centro de la misma ($c_1(\xi=0)=c_2(\xi=0)=0.4187$) difieren ligeramente de las concentraciones iniciales del sistema (ecuación 4.1), fenómeno éste asociado al efecto del solapamiento entre las dobles capas eléctricas [17].

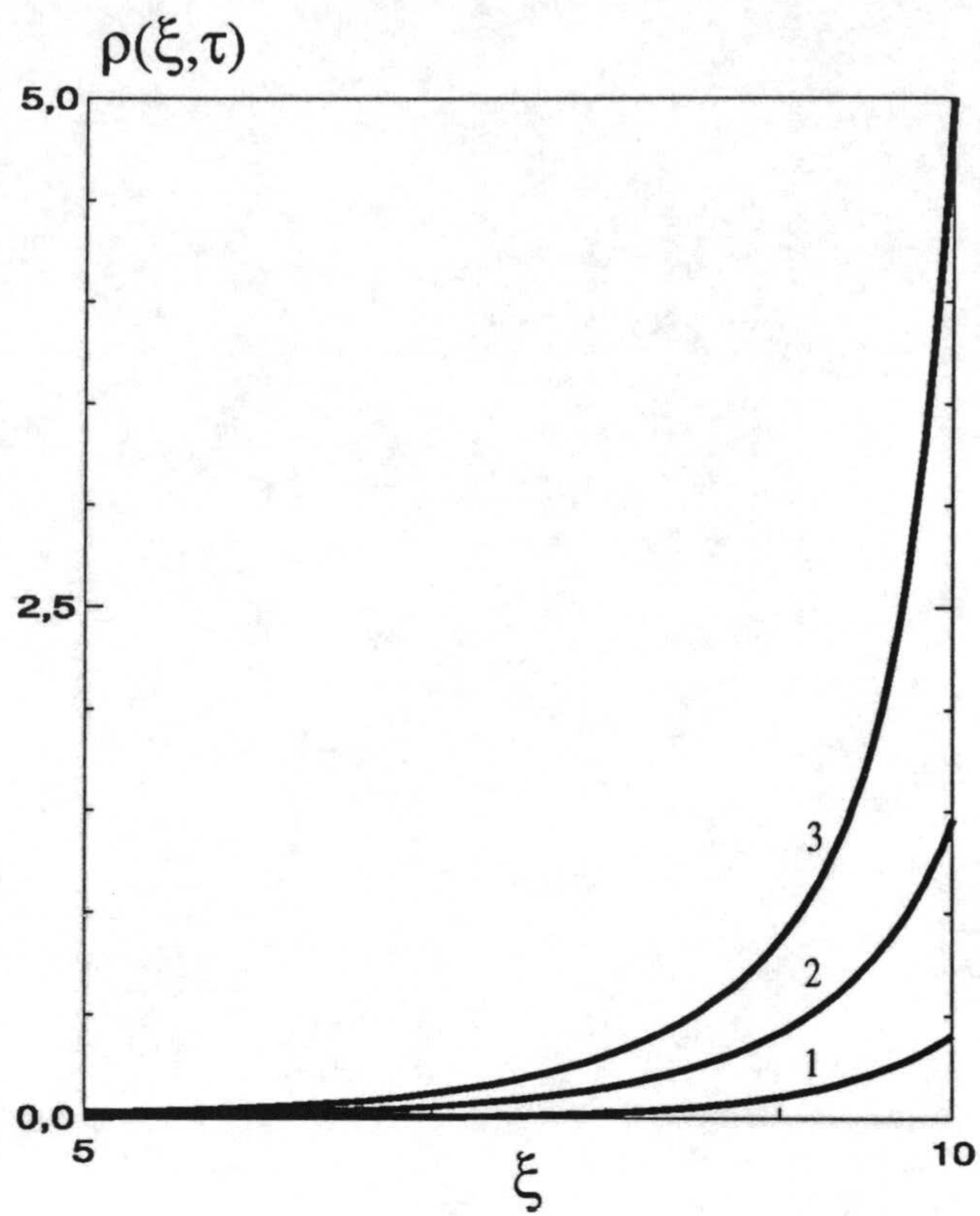


Figura 4.2.- Perfiles de densidad de carga eléctrica para los tiempos: (1) $\tau=1.2$, (2) $\tau=6.3$, (3) $\tau \rightarrow \infty$.

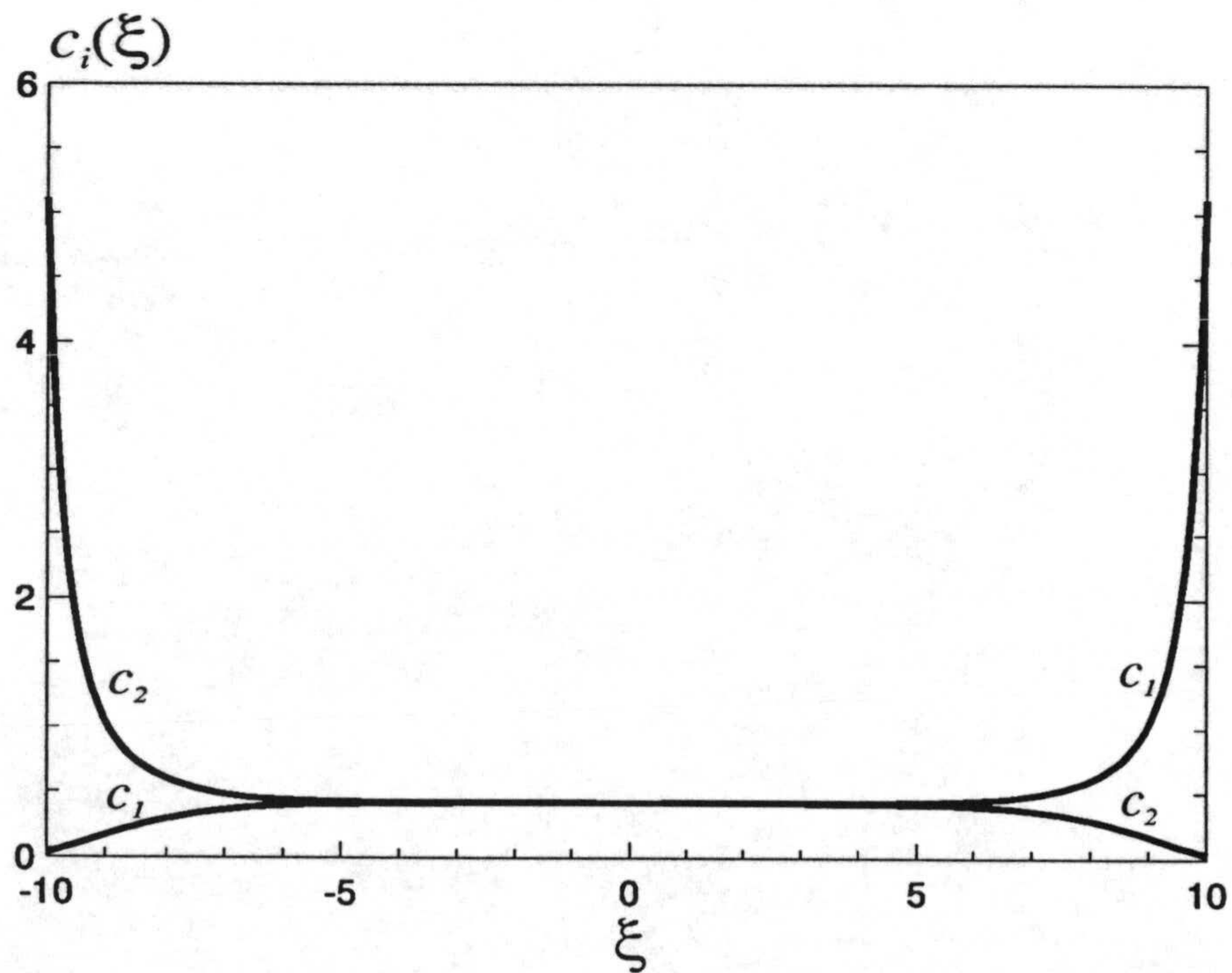


Figura 4.3.- Perfiles de concentraciones iónicas en estado estacionario.

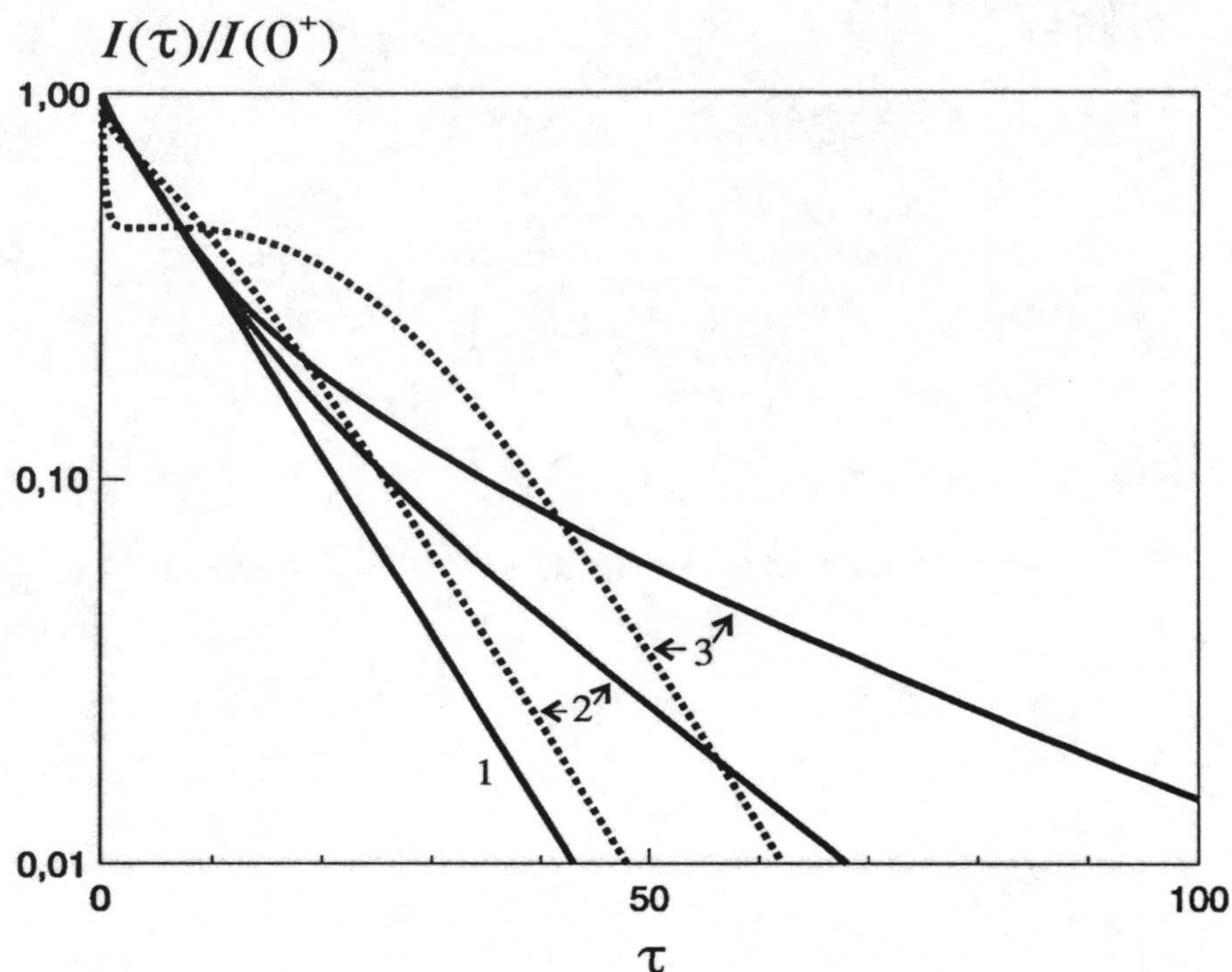


Figura 4.4.- Evolución temporal de la densidad de corriente eléctrica para los procesos de carga (—) y descarga (---) en respuesta a un escalón de potencial eléctrico de valores: (1) $\phi_a=0.01$, (2) $\phi_a=5$, (3) $\phi_a=10$.

En la Figura 4.4 hemos representado, para diferentes valores del escalón de potencial eléctrico ($\phi_a=0.01, 5$ y 10), la evolución temporal de la densidad de corriente eléctrica, I , que atraviesa la célula durante el proceso de carga, junto a la obtenida durante el proceso de descarga que tiene lugar al eliminar dicho potencial. En esta figura, el valor de la densidad de corriente eléctrica se expresa en relación a $I(\tau=0^+)$, que es la densidad de corriente que aparece justo al aplicar el escalón de potencial y que viene dada por:

$$I(\tau = 0^+) = \sum z_i^2 D_i c_i^0(\xi) \frac{\phi_a}{2L} \quad (4.6)$$

Un resultado importante es que la corriente eléctrica de descarga no se superpone a la de carga, excepto para $\phi_a=0.01$. Además, las diferencias entre las curvas de carga y descarga se hacen mayores al aumentar el valor del potencial eléctrico, comportamiento éste que, siguiendo la discusión previa de Franceschetti y Macdonald [16], puede atribuirse al carácter no lineal de la respuesta del sistema para potenciales eléctricos aplicados mayores que el potencial térmico, RT/F .

Finalmente, se ha obtenido la densidad superficial de carga almacenada en las dobles capas eléctricas, $\sigma(\pm L, \tau)$, por integración de la ecuación de Poisson desde el centro de la célula, $\xi=0$, hasta la posición de los electrodos, $\xi=\pm L$ [21]:

$$\sigma(\pm L, \tau) = \pm \int_0^{\pm L} \rho(\xi, \tau) d\xi = \pm [D(\pm L, \tau) - D(0, \tau)] \quad (4.7)$$

y evaluando, según esta ecuación, el vector desplazamiento eléctrico en las posiciones $\xi=\pm L$ y $\xi=0$. En la Figura 4.5 se muestran los resultados obtenidos para la evolución temporal de la densidad superficial de carga almacenada en la doble capa eléctrica próxima al electrodo situado en $\xi=L$, $\sigma(L, \tau)$, para las mismas situaciones de carga y descarga consideradas en la Figura 4.4. En el intervalo de potenciales considerado, la densidad superficial de carga en estado estacionario es una función monótona creciente del potencial eléctrico aplicado, coincidiendo el valor obtenido para $\phi_a=0.01$ con la expresión teórica en el límite de pequeños potenciales [16]:

$$\lim_{\phi_a \rightarrow 0} \sigma(\pm L, \infty) = \pm \frac{\epsilon}{2} \phi_a \coth(L) \quad (4.8)$$

En esta figura, al igual que en la anterior, se observa que la curva de descarga no se superpone a la de carga, excepto para $\phi_a=0.01$, aumentando las discrepancias entre dichas curvas conforme aumenta el potencial eléctrico.

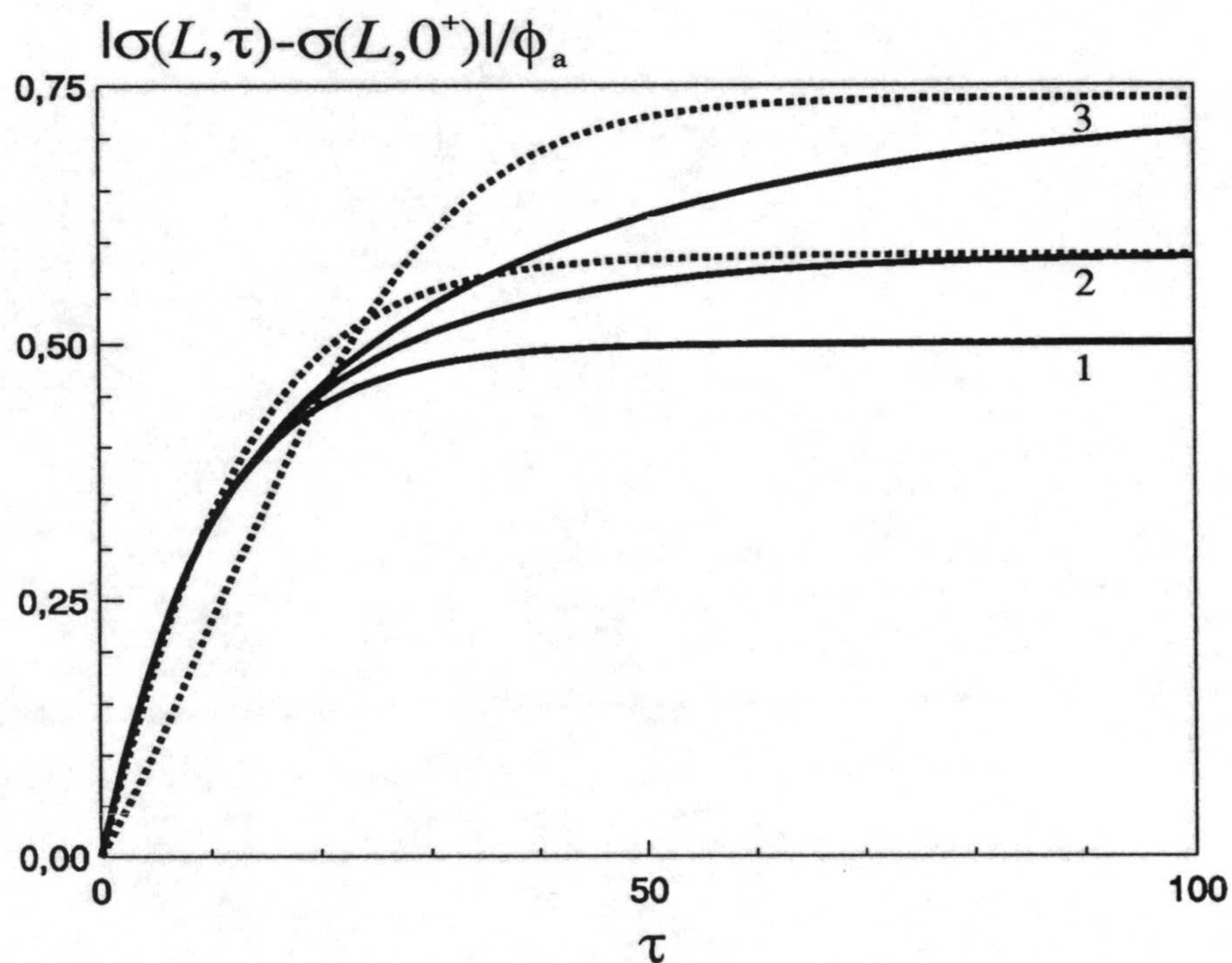


Figura 4.5.- Evolución temporal de la densidad superficial de carga almacenada en la doble capa eléctrica en $\xi=L$, para los procesos de carga (—) y descarga (---) en respuesta a un escalón de potencial eléctrico de valores: (1) $\phi_a=0.01$, (2) $\phi_a=5$, (3) $\phi_a=10$.

A la vista de los resultados mostrados en las dos últimas figuras (Figuras 4.4 y 4.5), podemos concluir que el proceso de eliminación de carga de las interfases es más rápido que el proceso de formación de las dobles capas eléctricas para potenciales mayores que el potencial térmico, RT/F , tal y como con anterioridad mostraron Franceschetti y Macdonald [16].

IV.2.2.- Sistema Ternario.

Consideremos el sistema formado por tres especies iónicas ($m=3$) de cargas $z_1=1$, $z_2=2$ y $z_3=-1$, e iguales coeficientes de difusión, $D_1=D_2=D_3=1$, en una célula de espesor $2L=20$, con dos electrodos idealmente polarizables situados en $\xi=-L$ y $\xi=L$. Se supone que el sistema se encuentra inicialmente en un estado de equilibrio de banda plana, caracterizado por los siguientes perfiles de concentraciones iónicas y potencial eléctrico:

$$-L \leq \xi \leq L:$$

$$c_1^0(\xi) = 0.5, \quad c_2^0(\xi) = 0.25, \quad c_3^0(\xi) = 1 \quad (4.9)$$

$$\phi^0(\xi) = 0 \quad (4.10)$$

y analizamos su respuesta a un escalón de potencial eléctrico externamente aplicado, dado por la ecuación 4.3.

El modelo en red de este sistema es idéntico al del caso anterior (Figura 3.3), pero ahora con tres flujos iónicos ($m=3$). La simulación en el programa PSPICE de la respuesta transitoria de este modelo a un escalón de potencial eléctrico con los parámetros anteriormente indicados, nos permitirá estudiar las

propiedades eléctricas de una célula electroquímica con tres iones completamente bloqueados en los electrodos.

Los perfiles de potencial eléctrico, densidad de carga eléctrica y concentraciones iónicas a lo largo de la célula, en respuesta a un escalón de potencial eléctrico de valor $\phi_a=2$, se muestran en las Figuras 4.6, 4.7 y 4.8, respectivamente.

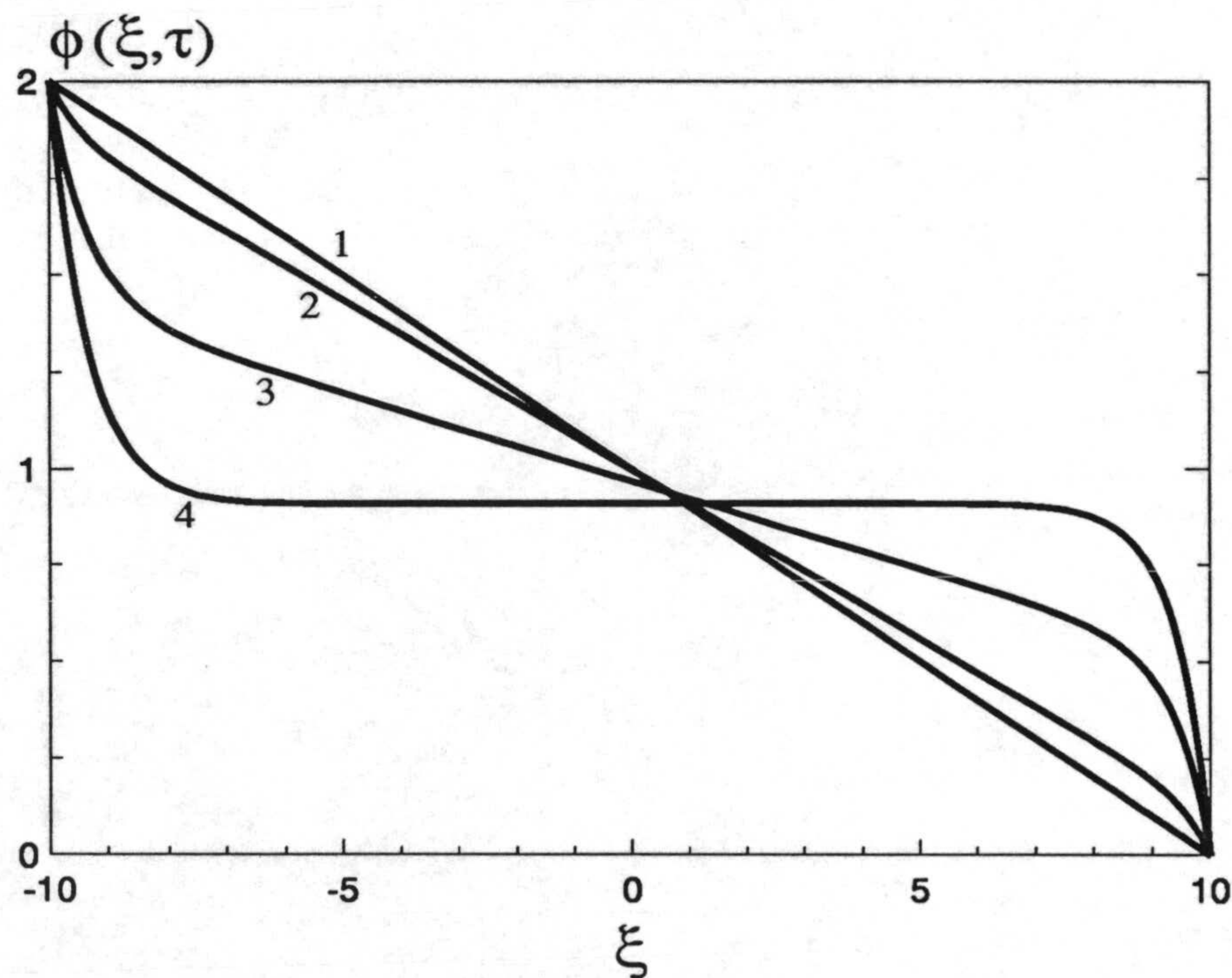


Figura 4.6.- Perfiles de potencial eléctrico para los tiempos: (1) $\tau=0^+$, (2) $\tau=1$, (3) $\tau=5$, (4) $\tau \rightarrow \infty$.

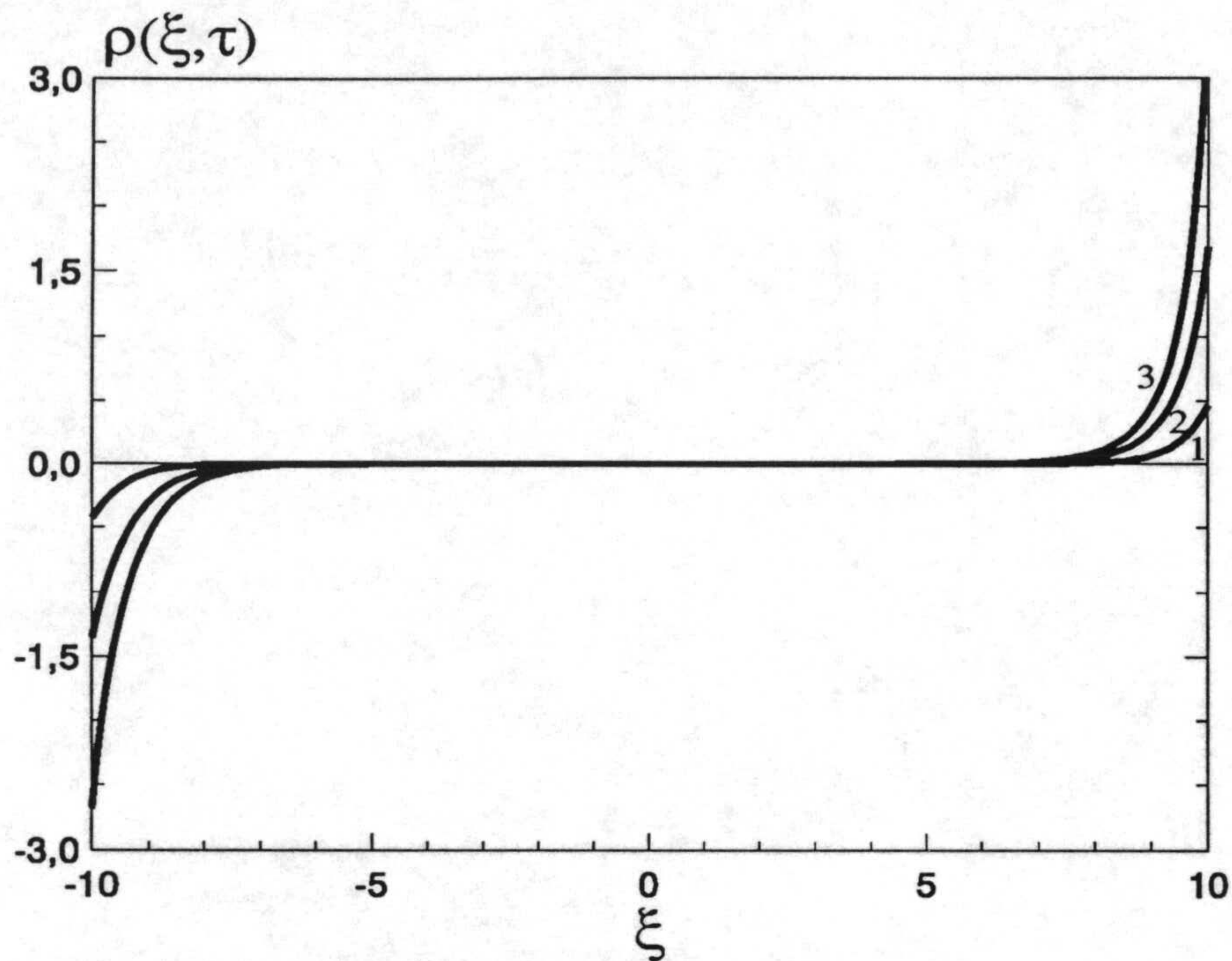


Figura 4.7.- Perfiles de densidad de carga eléctrica para los tiempos: (1) $\tau=1$, (2) $\tau=5$, (3) $\tau \rightarrow \infty$. El valor máximo de ρ en $\tau \rightarrow \infty$ es $\rho(L)=3.8$.

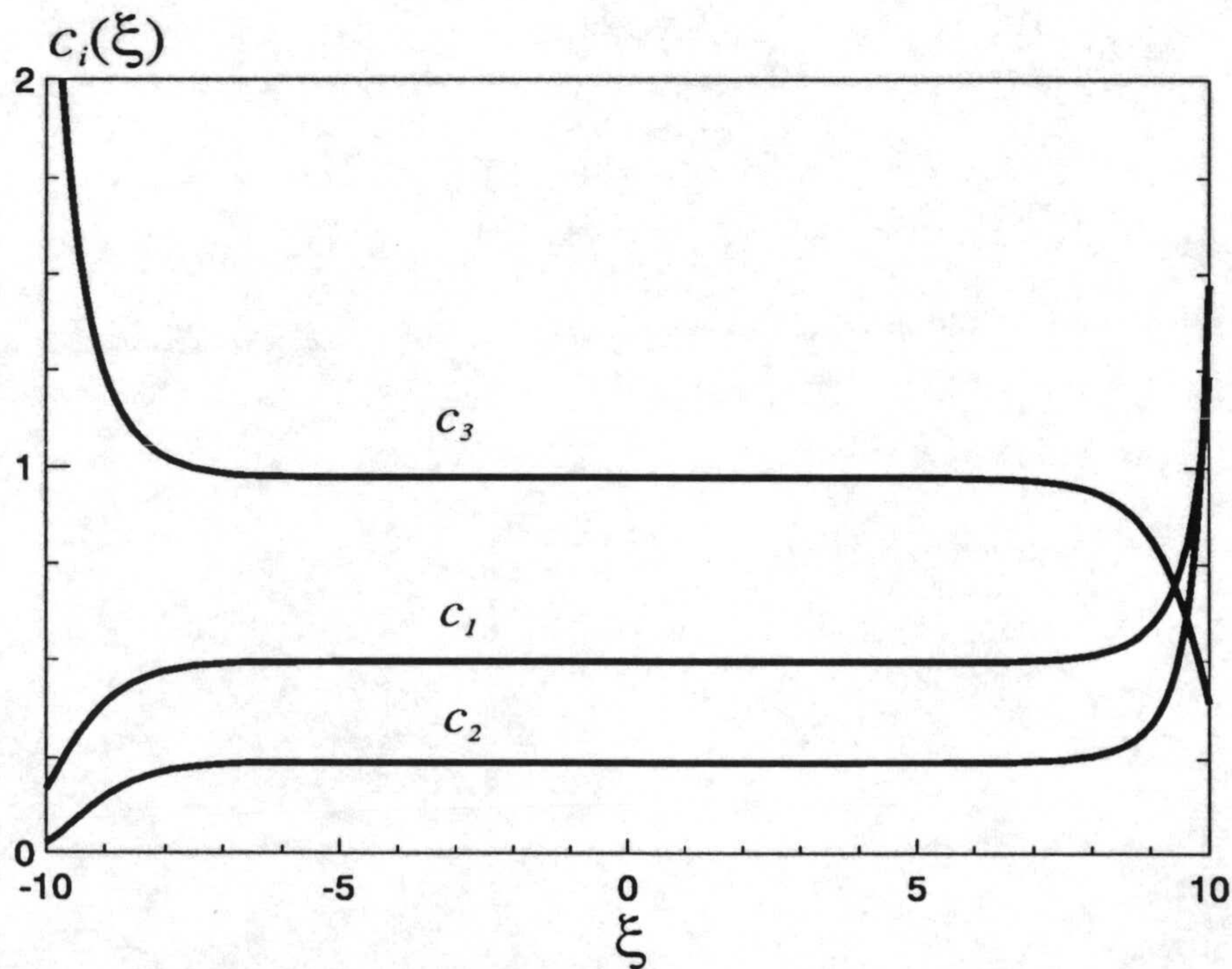


Figura 4.8.- Perfiles de concentraciones iónicas en estado estacionario. El valor máximo de c_3 es $c_3(-L)=2.9$.

A diferencia del sistema binario considerado en el apartado anterior, tanto los perfiles de potencial eléctrico como los de densidad de carga eléctrica son diferentes en cada interfase electrodo/disolución de electrólito, aunque siguen mostrando importantes desviaciones respecto de la neutralidad eléctrica en estas regiones. Como el potencial eléctrico aplicado es positivo, se producirá, al igual que en el sistema binario, una acumulación de iones positivos y una eliminación de iones negativos en la interfase derecha, y la situación contraria en la interfase izquierda, dando lugar a la formación de una doble capa eléctrica en cada interfase y, debido al pequeño espesor de la célula, a una ligera disminución de las concentraciones iónicas en el centro de la misma ($c_1(\xi=0)=0.497$, $c_2(\xi=0)=0.239$, $c_3(\xi=0)=0.974$) respecto de aquellas en el estado inicial del sistema (ecuación 4.9). Ahora bien, el espesor de la doble capa eléctrica es diferente en cada interfase, siendo mayor en la interfase de la izquierda, donde se produce una acumulación del ión de carga $z_3=-1$, que en la interfase de la derecha, donde se produce la acumulación de los iones de cargas $z_1=1$ y $z_2=2$, puesto que, en base al modelo clásico de Gouy-Chapman, dicho espesor es inversamente proporcional al número de carga de los iones acumulados [21,22].

En la Figura 4.9 mostramos los resultados obtenidos para la evolución temporal de la densidad superficial de carga almacenada en la doble capa eléctrica próxima al electrodo situado en $\xi=L$, $\sigma(L,\tau)$, para diferentes valores del potencial aplicado ϕ_a . En esta figura $\sigma(L,\tau)$ se expresa en relación a $\sigma^*=\epsilon\phi_a$. Como los iones están bloqueados en las interfaces, la carga total del sistema debe mantenerse constante en el transcurso del tiempo y, puesto que en el estado inicial es eléctricamente neutro, se tendrá:

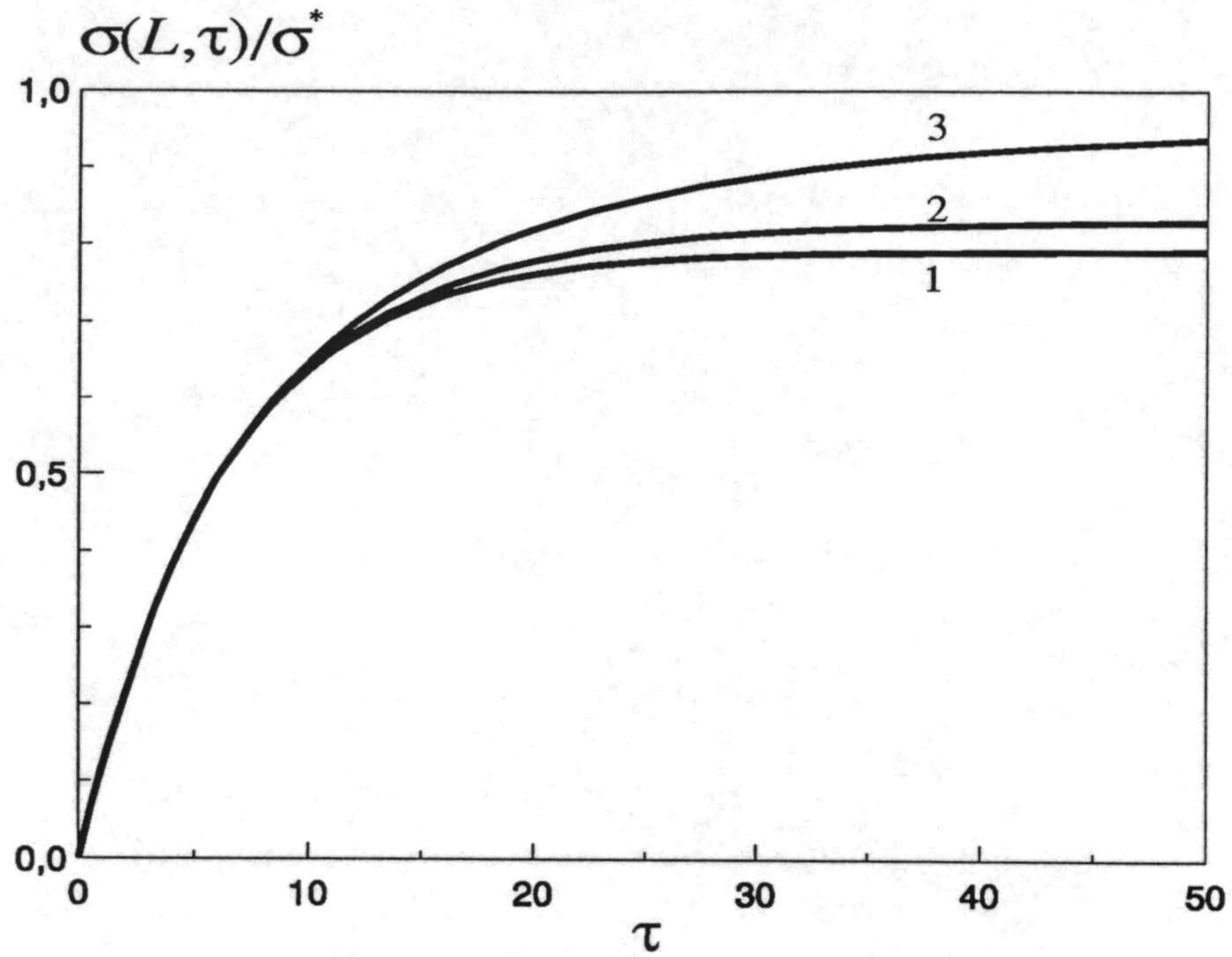


Figura 4.9.- Evolución temporal de la densidad superficial de carga en respuesta a un escalón de potencial eléctrico de valores: (1) $\phi_a=0.4$, (2) $\phi_a=2$, (3) $\phi_a=4$.

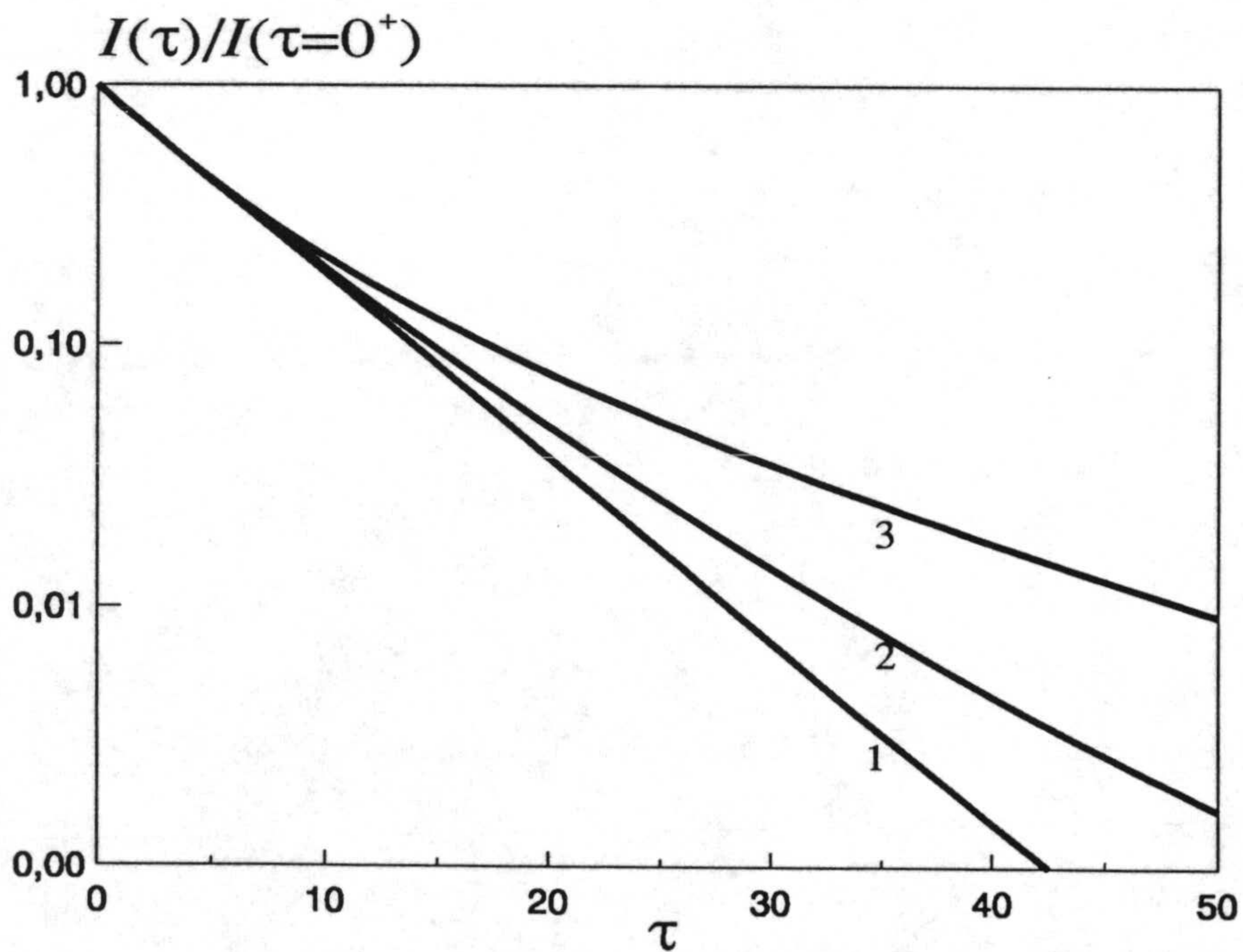


Figura 4.10.- Evolución temporal de la densidad de corriente eléctrica en respuesta a un escalón de potencial de valores: (1) $\phi_a=0.4$, (2) $\phi_a=2$, (3) $\phi_a=4$.

$$\int_{-L}^L \rho(\xi, \tau) d\xi = 0 \quad (4.11)$$

Teniendo en cuenta que:

$$\int_{-L}^L \rho(\xi, \tau) d\xi = \int_{-L}^0 \rho(\xi, \tau) d\xi + \int_0^L \rho(\xi, \tau) d\xi = \sigma(-L, \tau) + \sigma(L, \tau) \quad (4.12)$$

y utilizando la ecuación 4.11 se tiene:

$$\sigma(-L, \tau) = -\sigma(L, \tau) \quad (4.13)$$

de donde es inmediato obtener $\sigma(-L, \tau)$ a partir de la Figura 4.9. Además, de acuerdo con la teoría clásica de Gouy-Chapman, la densidad superficial de carga almacenada en la doble capa eléctrica en estado estacionario es directamente proporcional a la caída de potencial en esa región e inversamente proporcional a su espesor [21]. Así pues, teniendo en cuenta la ecuación 4.13 y que el espesor de la doble capa eléctrica es mayor en la interfase izquierda que en la derecha, la caída de potencial debe ser mayor en la interfase izquierda, tal y como se ha obtenido en la Figura 4.6.

Finalmente, en la Figura 4.10 se muestra la evolución temporal de la densidad de corriente eléctrica a través de la célula, en relación a la densidad de corriente inicial, $I(\tau=0^+)$, dada por la ecuación 4.6, para diferentes valores del potencial eléctrico aplicado. En esta figura se observa que la corriente decrece con mayor rapidez cuanto menores son los potenciales eléctricos aplicados. Este comportamiento es consistente con los resultados obtenidos para la densidad superficial de carga, que crece con ϕ_a en el estado estacionario.

IV.3.- CÉLULAS CON ELECTRODOS FORMADOS POR ÁTOMOS CORRESPONDIENTES A IONES EN DISOLUCIÓN.

El estudio de las propiedades eléctricas de células electroquímicas en las que una especie iónica en disolución reacciona en un electrodo formado por átomos correspondientes a dicha especie, ha adquirido gran importancia recientemente debido a que estos sistemas pueden servir como base para el análisis de otros sistemas equivalentes de gran importancia científica y tecnológica. Así, las células simétricas con electrólitos binarios del tipo 1:1, es decir, aquellas en las que el catión es la especie electroactiva en ambos electrodos, son el equivalente clásico de los sistemas constituidos por membranas cargadas, mientras que las propiedades eléctricas de las correspondientes células asimétricas, es decir, aquellas donde el catión es la especie electroactiva en un electrodo y el anión en el otro, son aplicables al estudio de procesos de transporte en electrodos modificados con polímeros conductores e inmersos en una disolución de electrólito.

Las propiedades eléctricas de este tipo básico de sistemas han sido ampliamente consideradas por Buck y col., para el caso simétrico [23-26], para el asimétrico [27,28] y en estudios comparativos de ambos tipos de células [29-32]. Sin embargo, el procedimiento seguido por estos autores en sus estudios, está basado en tratamientos analíticos aproximados que desprecian tanto la formación de regiones de carga espacial en las interfases electrodo/disolución de electrólito como los procesos de transferencia de carga con velocidad finita entre la disolución y los electrodos y, por tanto, son estrictamente válidos para células de espesor mucho mayor que la longitud de Debye característica de la disolución de

electrólito, donde estaría físicamente justificada la condición de neutralidad eléctrica [33-35], y para reacciones de electrodo completamente reversibles [36].

El objetivo de este apartado es estudiar, mediante el método de redes, las propiedades eléctricas de este tipo de células cuando sus longitudes son comparables a la longitud de Debye y los procesos de electrodo tienen una velocidad finita, en cuyo caso, no se pueden ignorar los efectos de las dobles capas eléctricas al jugar un papel fundamental en la determinación de la respuesta eléctrica del sistema. Con este propósito, en primer lugar, y a fin de contrastar el método, consideraremos las propiedades eléctricas transitorias de una célula simétrica, estudiada previamente por Brumleve y Buck [15] en ausencia de solapamiento entre las dobles capas eléctricas y bajo condiciones de corriente externamente controlada, para, a continuación, profundizar en el estudio de las células asimétricas, para las que, como indican Buck y col. [27], el estado actual de la teoría no se considera completamente satisfactorio.

IV.3.1.- Célula Simétrica.

Estudiaremos en este apartado las propiedades eléctricas transitorias de la célula simétrica clásica descrita en el apartado III.3.2, en el caso particular de un sistema formado por dos especies iónicas ($m=2$) de cargas $z_1=1$ y $z_2=-1$, e iguales coeficientes de difusión, $D_1=D_2=1$, en una célula de espesor $2L=20$, y con procesos de electrodo con la misma constante de velocidad en ambas interfases, $k_{1+}=k_{1-}=0.2$. Se supone que el sistema se encuentra inicialmente en un estado de equilibrio de banda plana, caracterizado por los siguientes perfiles de concentraciones iónicas y de potencial eléctrico:

$-L \leq \xi \leq L$:

$$c_i^0(\xi) = 0.5, \quad i = 1, 2 \quad (4.14)$$

$$\phi^0(\xi) = 0 \quad (4.15)$$

y analizamos su respuesta a una perturbación eléctrica externa dada por la ecuación 4.3.

El modelo en red de este sistema es el mostrado en la Figura 3.4 con el subcircuito-a y el interruptor en la posición-a. La simulación en el programa PSPICE de la respuesta transitoria de ese modelo en red a un potencial eléctrico de tipo escalón con los parámetros anteriormente indicados y $c_i^{eq}(-L) = c_i^{eq}(L) = 0.5$, nos permitirá estudiar las propiedades eléctricas de la célula simétrica clásica.

En la Figura 4.11 se ha representado, en escala doblemente logarítmica, la evolución temporal de la densidad de corriente eléctrica total, I , y de las densidades de corriente de conducción en ambas interfases, $I_f(\pm L)$, en respuesta a un escalón de potencial eléctrico de valor $\phi_a = 4$. La curva corriente-tiempo muestra una región inicial de corriente constante, $I(\tau=0^+) = \phi_a / 2L = 0.2$, seguida de una región Cottrell ($I \sim \tau^{-1/2}$) y de una caída exponencial controlada por la cinética interfacial en $\xi = L$, hasta la corriente eléctrica constante en el estado estacionario, $I = 0.058$, que es aproximadamente la mitad de la corriente límite del sistema, $I_L = 0.1$, definida como aquella que anula la concentración de la especie iónica electroactiva en la interfase de la izquierda y que, según la ecuación 3.46, viene dada por:

$$I_L = k_{1-} c_1^{eq}(-L) \quad (4.16)$$

Como el potencial aplicado es positivo, la corriente de conducción $I_f(-L, \tau)$ representa el flujo de cationes que entran en la célula a través del electrodo situado en $\xi = -L$, mientras que $I_f(L, \tau)$ representa el flujo de cationes que salen de la célula a través del electrodo de la derecha. Ambas corrientes de conducción evolucionan hasta alcanzar el mismo valor estacionario que la corriente eléctrica total.

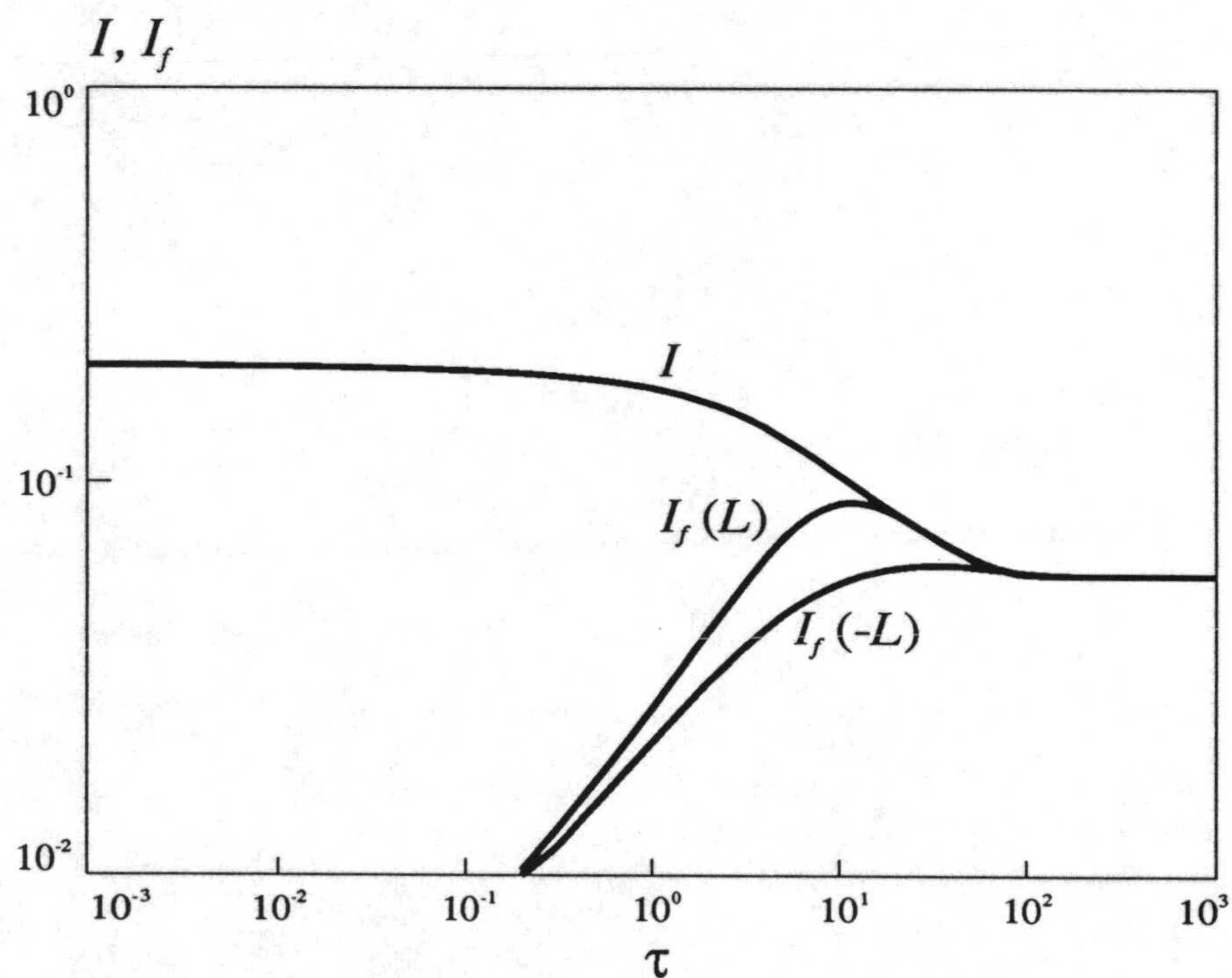


Figura 4.11.- Evolución temporal de la densidad de corriente eléctrica total, I , y de las densidades de corriente de conducción en las interfases, $I_f(\pm L)$, para la célula simétrica clásica.

Las Figuras 4.12, 4.13 y 4.14 muestran, respectivamente, la evolución temporal de los perfiles de potencial eléctrico, densidad de carga eléctrica y concentraciones iónicas a lo largo de la célula en respuesta al escalón de potencial anteriormente indicado ($\phi_a=4$). Así, la evolución temporal del perfil de potencial eléctrico desde el perfil lineal inicial (ecuación 4.5) hasta que se alcanza el estado estacionario, se muestra en la primera figura. En ella puede observarse que el estado estacionario se caracteriza por una caída de potencial en las interfases y, a diferencia de las células con electrodos idealmente polarizables estudiadas en el apartado anterior, por una caída de potencial con un perfil ligeramente curvado en el volumen de la célula, que es la que permite mantener la corriente eléctrica a través del sistema. Asimismo, se observa que los perfiles de potencial eléctrico son completamente asimétricos respecto del centro de la célula y, por tanto, la diferencia de potencial interfacial total en el estado estacionario no está igualmente distribuida en ambas interfases electrodo/disolución de electrolito, siendo mayor en la interfase de la derecha, por donde se extraen los iones del sistema, que en la interfase de la izquierda, por donde entran los iones, confirmando así las conclusiones obtenidas por Buck [30] utilizando la condición de electroneutralidad en el volumen de la célula.

La evolución temporal de la densidad de carga eléctrica a lo largo de la célula (Figura 4.13), muestra que la carga tiene diferente signo en ambas interfases, debido a la diferencia de potencial aplicada. En esta figura se observa que la disolución es localmente electroneutra en la región $-6 \leq \xi \leq 6$, mientras que presenta importantes desviaciones respecto de la neutralidad eléctrica en las regiones próximas a los electrodos. Asimismo, se observa que el espesor de la doble capa eléctrica es mayor en la interfase de la derecha que en la interfase de

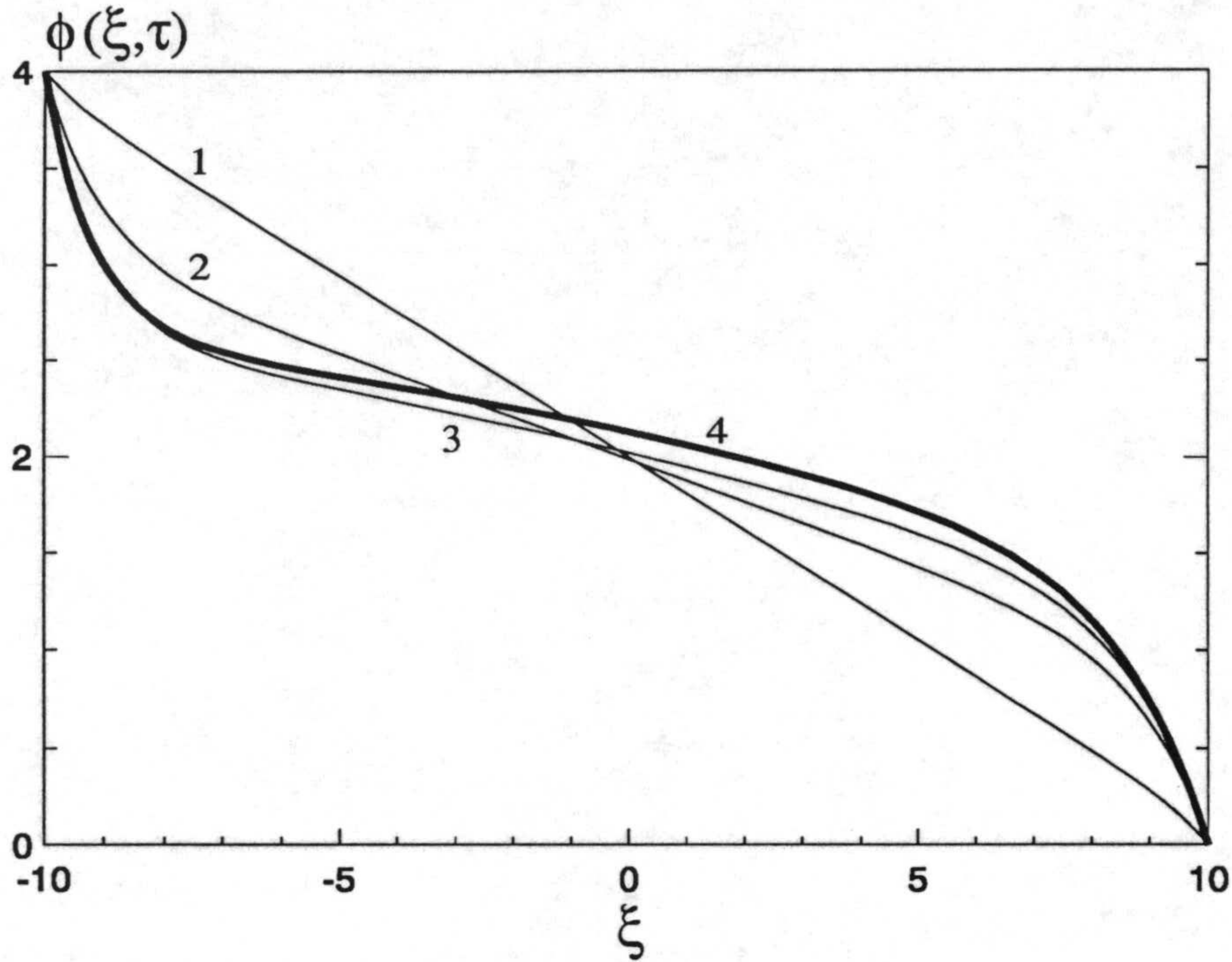


Figura 4.12.- Perfiles de potencial eléctrico en la célula simétrica para los tiempos: (1) $\tau=1$, (2) $\tau=10$, (3) $\tau=50$, (4) $\tau \rightarrow \infty$.

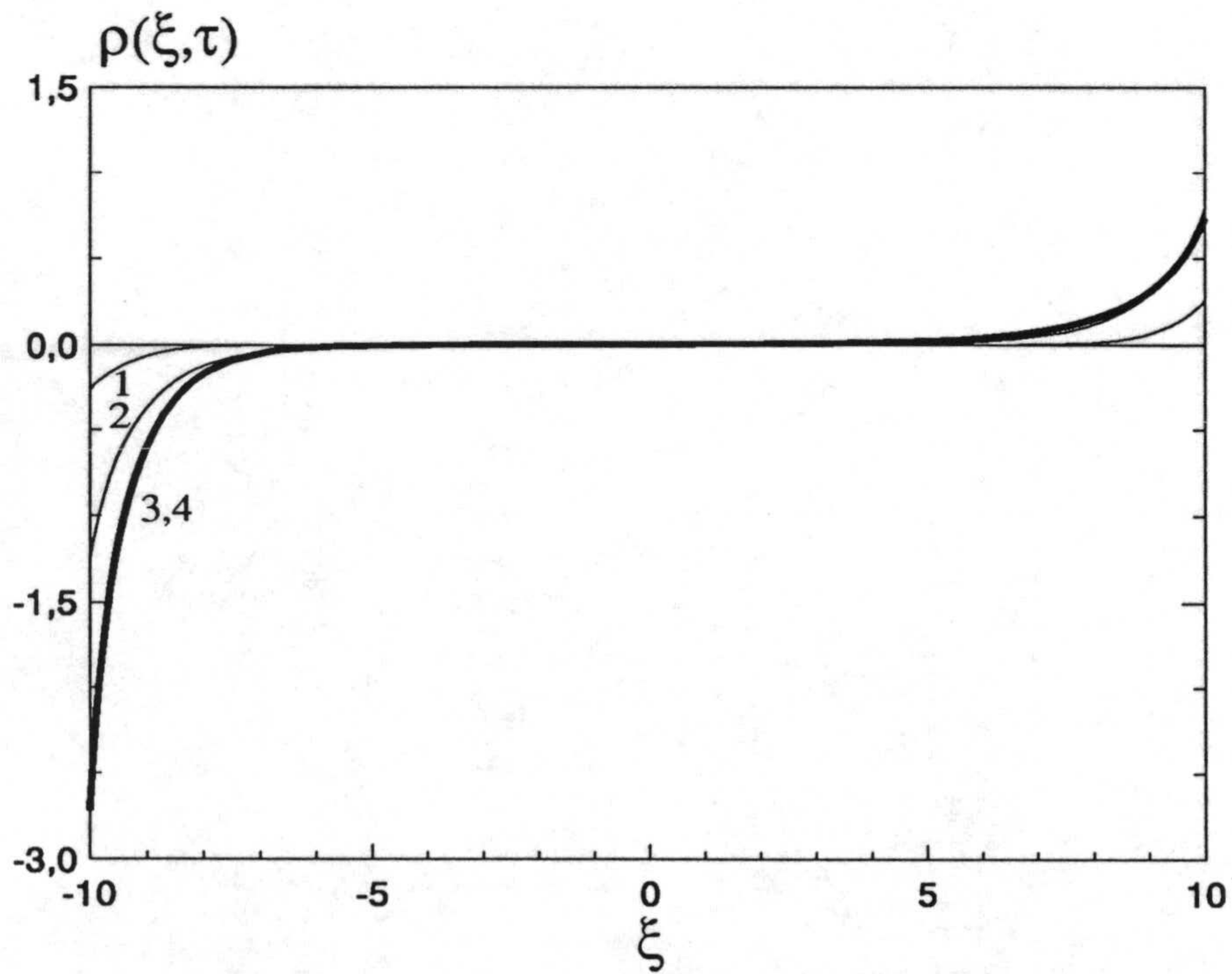


Figura 4.13.- Perfiles de densidad de carga eléctrica en la célula simétrica para los tiempos: (1) $\tau=1$, (2) $\tau=10$, (3) $\tau=50$, (4) $\tau \rightarrow \infty$.

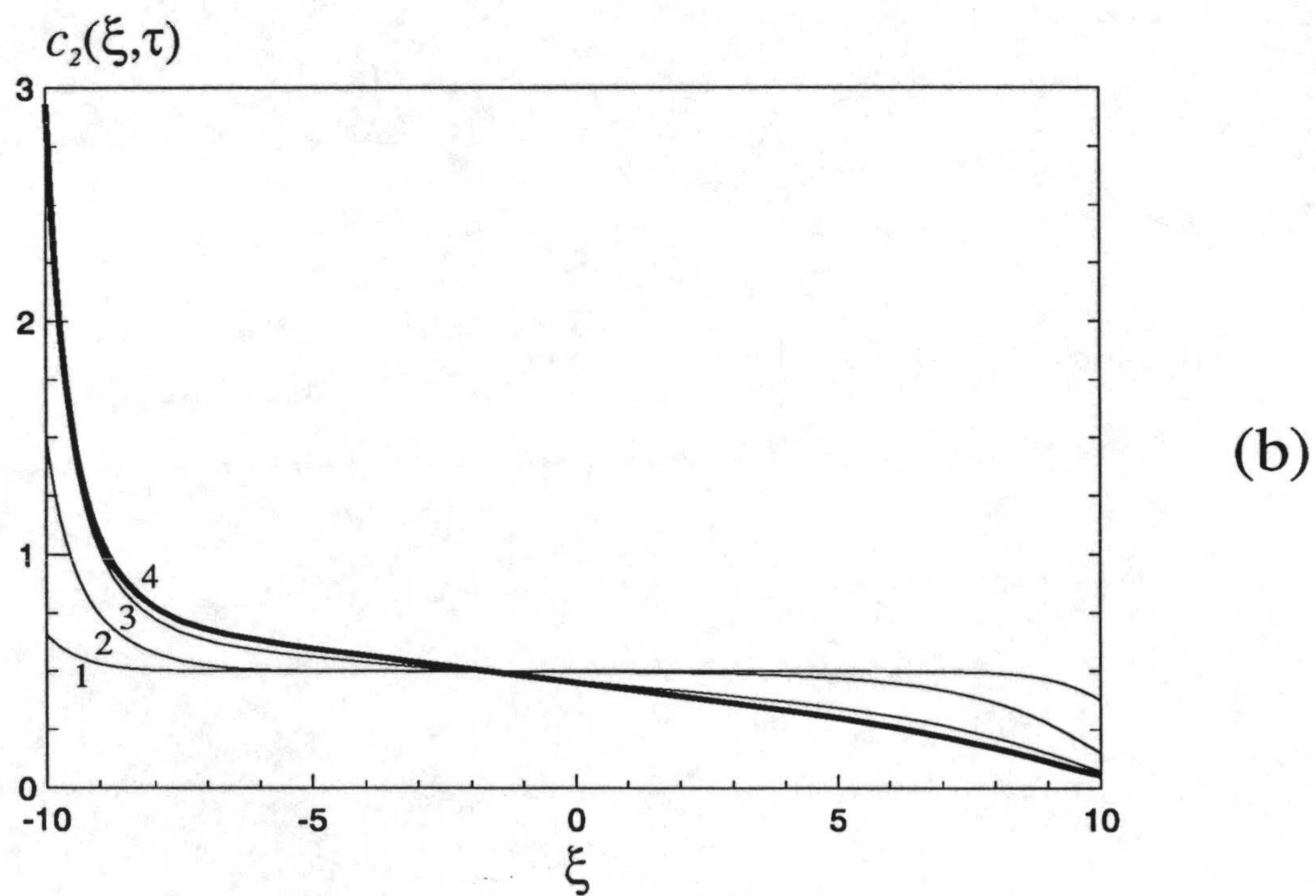
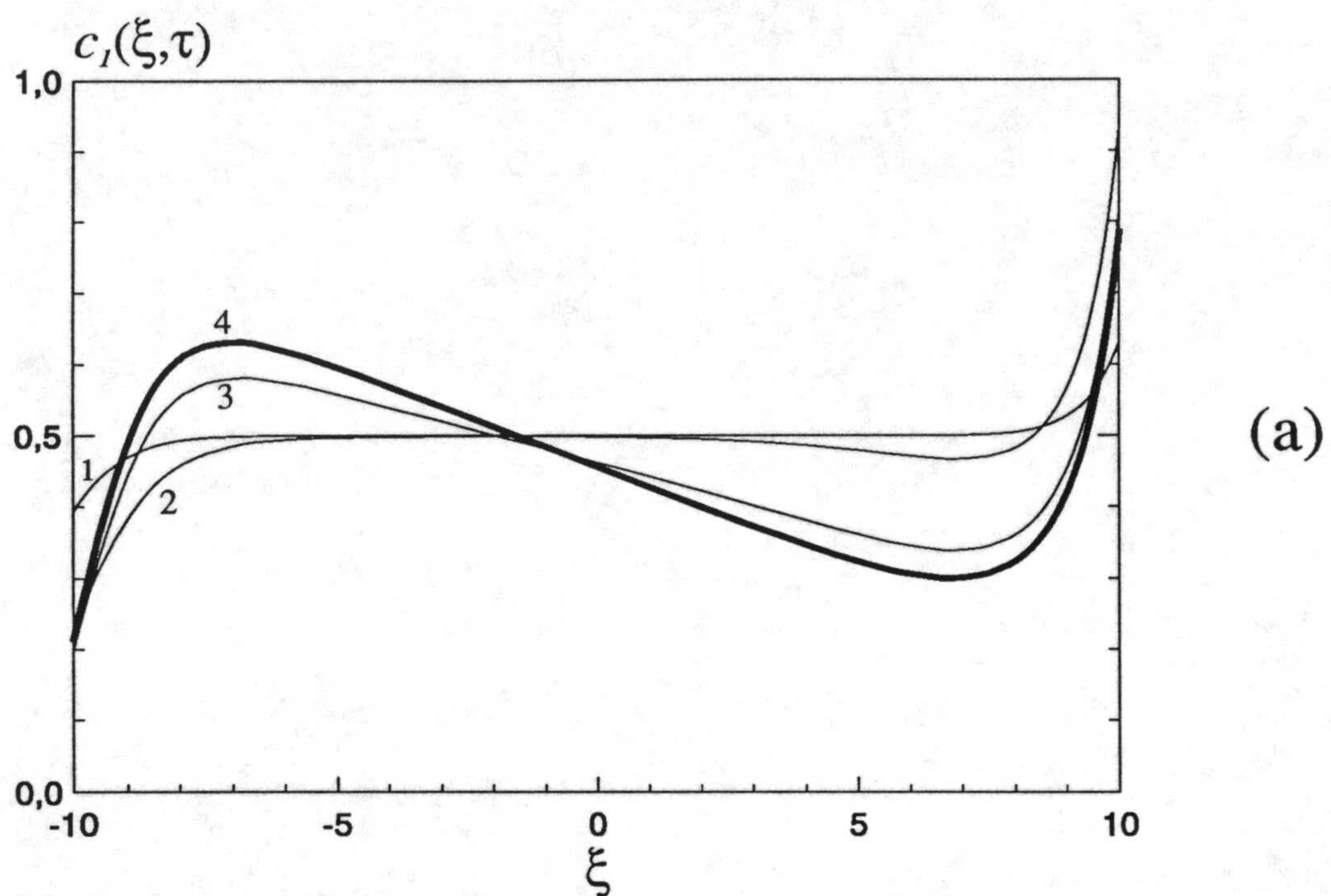


Figura 4.14.- Perfiles de concentración de los iones de cargas $z_1=1$ (a) y $z_2=-1$ (b) en la célula simétrica para los tiempos: (1) $\tau=1$, (2) $\tau=10$, (3) $\tau=50$, (4) $\tau \rightarrow \infty$.

la izquierda y, por tanto, la diferencia de potencial interfacial es mayor en la interfase más ancha, al igual que ocurría en la célula con tres iones bloqueados en los electrodos (Figura 4.7), a pesar de la simetría que existe ahora en los números de carga de los iones.

Los perfiles de concentraciones iónicas para diferentes instantes de tiempo se muestran en la Figura 4.14, observándose una evolución que va desde las concentraciones constantes en el estado inicial de equilibrio de banda plana (ecuación 4.14) hasta los perfiles en el estado estacionario, caracterizados por una acumulación de cationes en la interfase derecha y de aniones en la izquierda, debido a la diferencia de potencial positiva externamente impuesta. La variación prácticamente lineal de las concentraciones iónicas en el estado estacionario en el volumen de la célula, $-6 \leq \xi \leq 6$, coincide con los resultados obtenidos por otros autores [15]. Además, en esta región, el perfil de concentración del anión coincide exactamente con el del catión, hecho éste que permite mantener la electroneutralidad inicial. Por otra parte, en esta figura se aprecia también que el catión alcanza más rápidamente su concentración de estado estacionario en la interfase izquierda que en la derecha y, puesto que las corrientes de conducción en las interfases vienen determinadas por una ecuación de Chang-Jaffé (ecuación 3.46), la velocidad de salida de carga del sistema es mayor que la de entrada, resultado éste totalmente compatible con los mostrados en la Figura 4.11 para la evolución temporal de las corrientes de conducción.

IV.3.2.- Célula Asimétrica.

Particularicemos la célula asimétrica clásica descrita en el apartado III.3.3

a la situación de dos especies iónicas ($m=2$) de cargas $z_1=1$ y $z_2=-1$, e iguales coeficientes de difusión, $D_1=D_2=1$, en una célula de longitud $2L=20$, y procesos de transferencia de carga entre la disolución y los electrodos con la misma constante de velocidad en ambas interfases, $k_{1+}=k_{2-}=0.2$. Suponemos que el sistema está inicialmente en un estado de equilibrio de banda plana, caracterizado por los siguientes perfiles de concentraciones iónicas y de potencial eléctrico:

$-L \leq \xi \leq L$:

$$c_i^0(\xi) = 0.5, \quad i = 1, 2 \quad (4.17)$$

$$\phi^0(\xi) = 0 \quad (4.18)$$

y de nuevo analizamos su respuesta a un escalón de potencial eléctrico idéntico al de los casos anteriores (ecuación 4.3).

El modelo en red del sistema es el mostrado en la Figura 3.5 con el interruptor en la posición-a y el subcircuito-a. La simulación de la respuesta transitoria de este modelo en red a un escalón de potencial eléctrico con los parámetros anteriormente indicados y $c_2^{eq}(-L)=c_1^{eq}(L)=0.5$, nos permitirá analizar las propiedades eléctricas de la célula asimétrica.

En la Figura 4.15 se ha representado, en escala doblemente logarítmica, la evolución temporal de la densidad de corriente eléctrica total, I , y de las densidades de corriente de conducción en ambas interfases, $I_f(\pm L)$, en respuesta a un escalón de potencial eléctrico de valor $\phi_a=4$. Al igual que en el sistema simétrico, la curva corriente-tiempo muestra una región inicial de corriente constante, $I(\tau=0^+)=\phi_a/2L=0.2$, seguida de una región Cottrell ($I \sim \tau^{-1/2}$) y de una

caída exponencial controlada por las cinéticas interfaciales hasta alcanzar el estado estacionario. Sin embargo, la corriente eléctrica en el estado estacionario es nula debido a que los dos iones presentes en la disolución están bloqueados en alguna de las interfases. Como el potencial aplicado es positivo, la corriente de conducción $I_f(L,\tau)$ representa el flujo de cationes que salen de la célula a través del electrodo en $\xi=L$, mientras que $I_f(-L,\tau)$ representa el flujo de aniones que salen de la célula a través del electrodo en $\xi=-L$. Ambas corrientes de conducción también se anulan cuando se alcanza el estado estacionario y, debido a la simetría del problema, se tiene que $I_f(L,\tau)=I_f(-L,\tau)$.

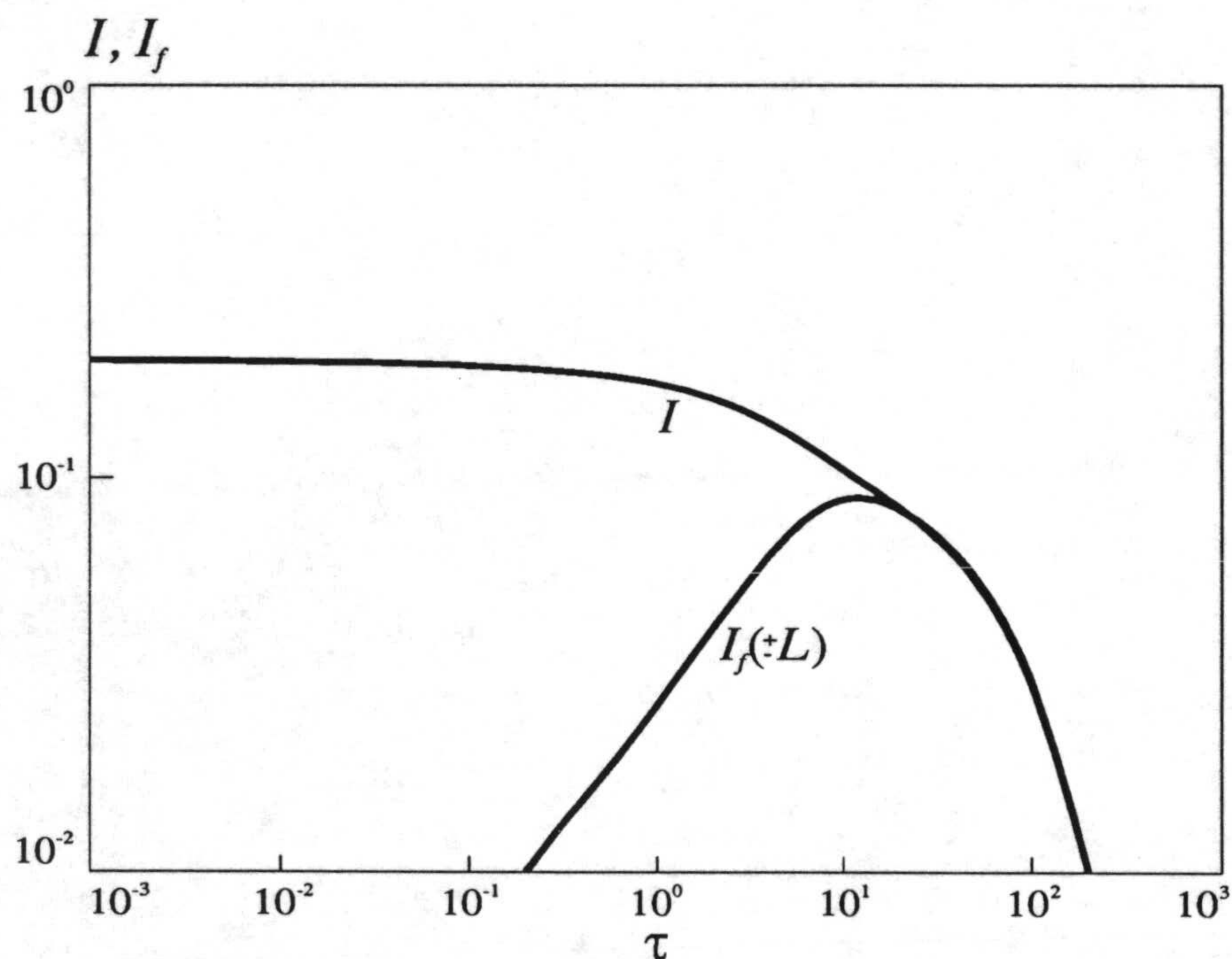


Figura 4.15.- Evolución temporal de la densidad de corriente eléctrica total, I , y de las densidades de corriente de conducción en las interfases, $I_f(\pm L)$, para la célula asimétrica clásica.

En las Figuras 4.16, 4.17 y 4.18 se han representado, respectivamente, las evoluciones temporales de los perfiles de potencial eléctrico, densidad de carga eléctrica y concentraciones iónicas a lo largo de la célula en respuesta a un escalón de potencial eléctrico de valor $\phi_a=4$.

Tanto la evolución temporal del perfil de potencial eléctrico como la de densidad de carga eléctrica muestran que, a diferencia de la célula simétrica, dichos perfiles son totalmente simétricos respecto del centro de la célula. Además, el tipo de simetría obtenido es similar al encontrado en el apartado IV.2.1 y es debido a la no existencia de corriente eléctrica en el estado estacionario y a la simetría de los parámetros de transporte utilizados. Por otra parte, hemos de destacar que tanto la concentración del catión como la del anión en el volumen de la célula disminuyen fuertemente respecto de sus concentraciones iniciales, hecho éste no observado en las restantes células consideradas en esta memoria y atribuible, por tanto, a la naturaleza de los procesos de electrodo. Así, cuando la célula asimétrica es perturbada con un potencial externo positivo, tendrá lugar un proceso de extracción de carga positiva a través del electrodo de la derecha y un proceso de extracción de carga negativa a través del electrodo de la izquierda, siendo el resultado final la liberación de carga eléctrica.

Estas figuras (Figuras 4.16-4.18) muestran además dos aspectos de especial interés que, a nuestro entender, no han sido comentados en la bibliografía disponible al respecto: por un lado, la existencia de un máximo perfectamente distinguible en la evolución temporal del perfil de densidad de carga eléctrica próximo a las interfases (curva 2 de la Figura 4.17) y, por otro, el gran espesor de las dobles capas eléctricas que llegan a ocupar prácticamente toda la célula. El

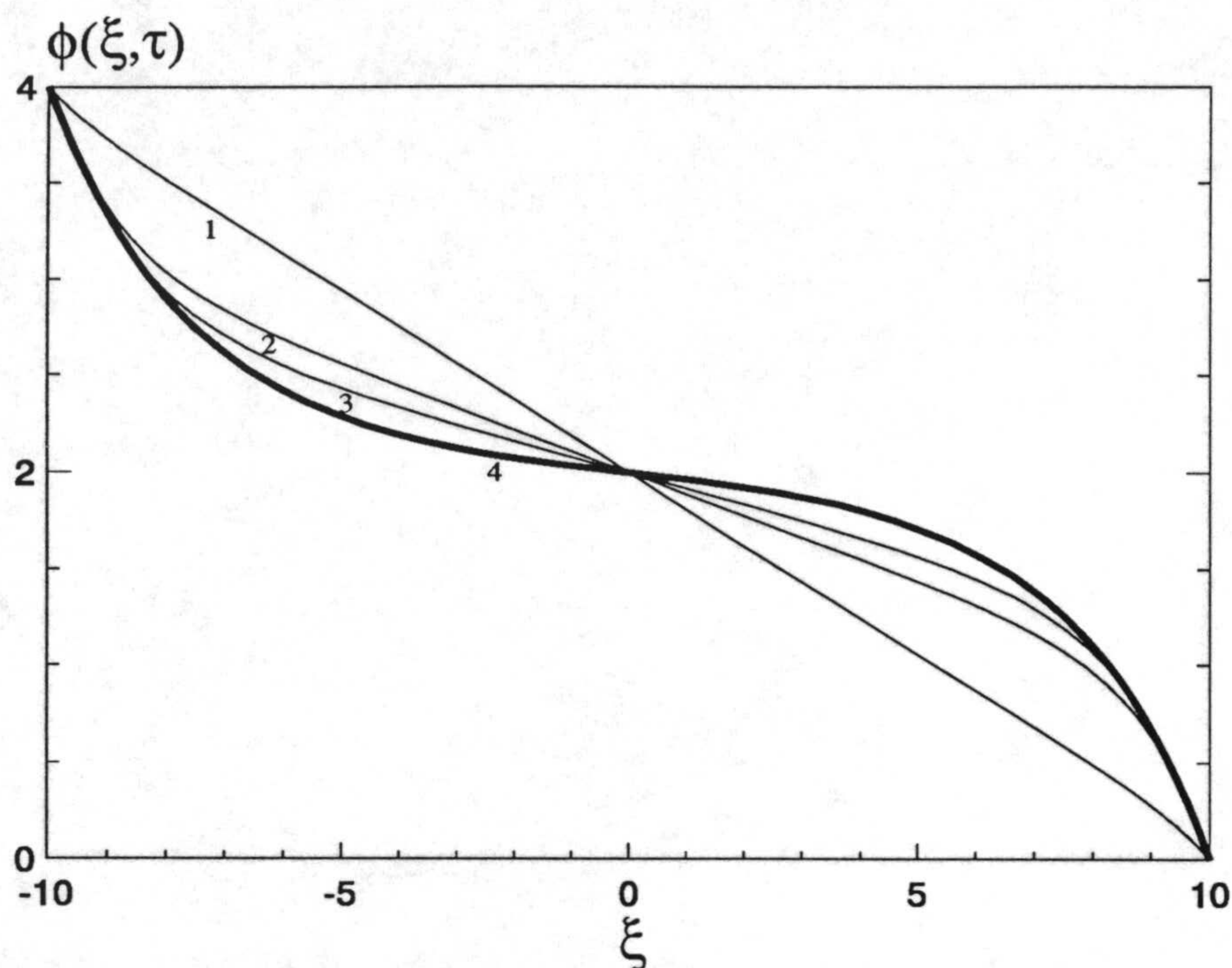


Figura 4.16.- Perfiles de potencial eléctrico en la célula asimétrica para los tiempos: (1) $\tau=1$, (2) $\tau=10$, (3) $\tau=50$, (4) $\tau \rightarrow \infty$.

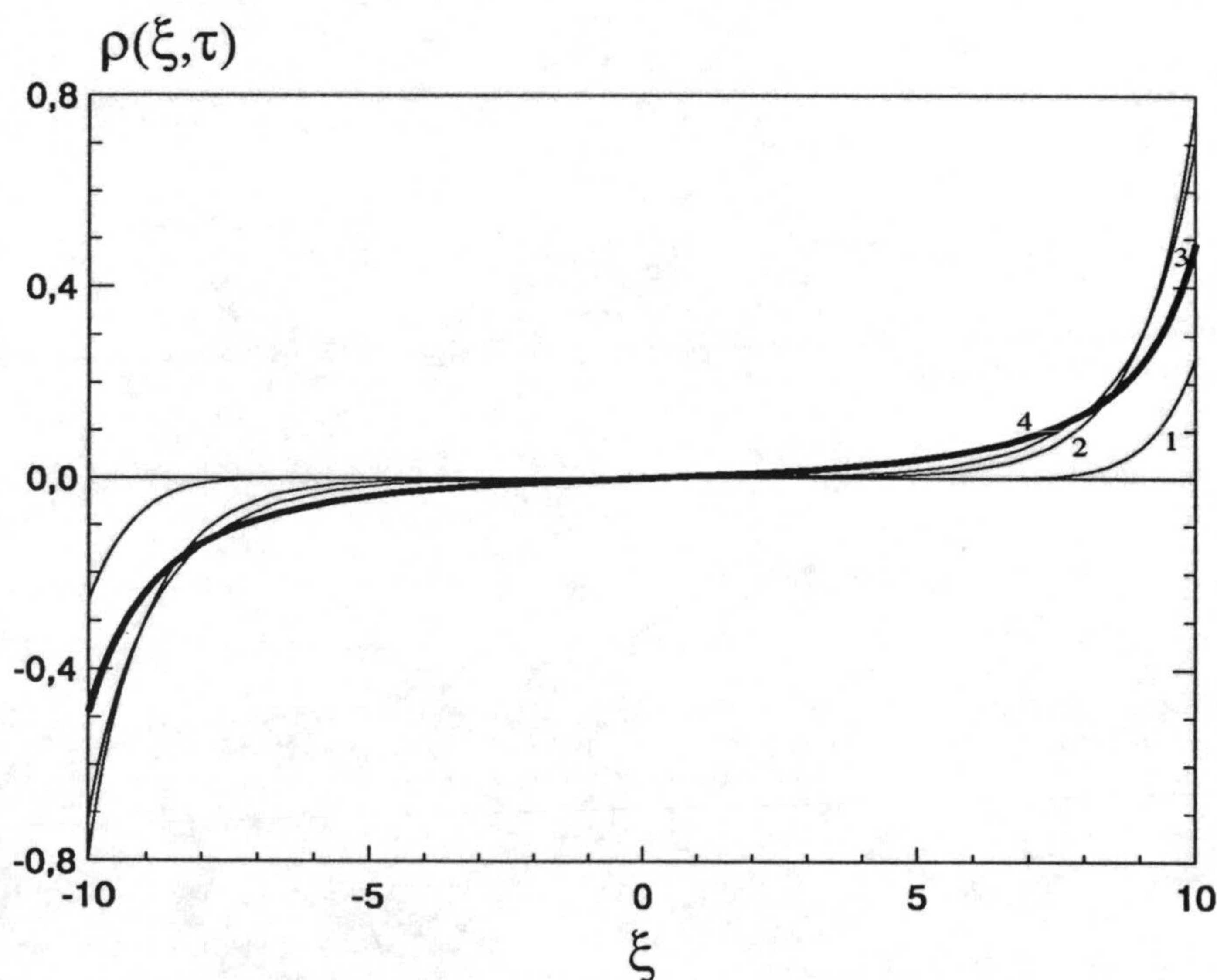


Figura 4.17.- Perfiles de densidad de carga eléctrica en la célula asimétrica para los tiempos: (1) $\tau=1$, (2) $\tau=10$, (3) $\tau=50$, (4) $\tau \rightarrow \infty$.

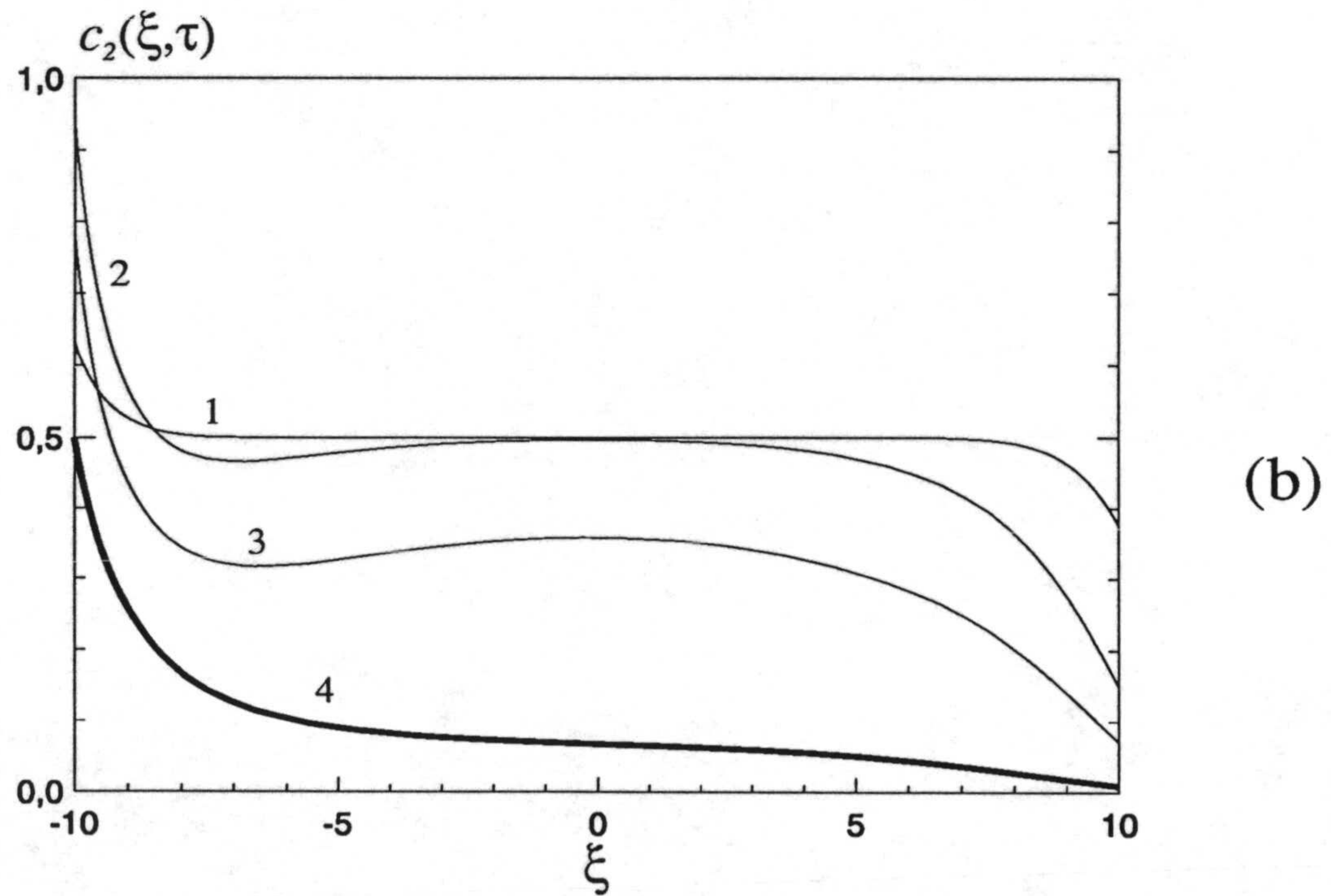
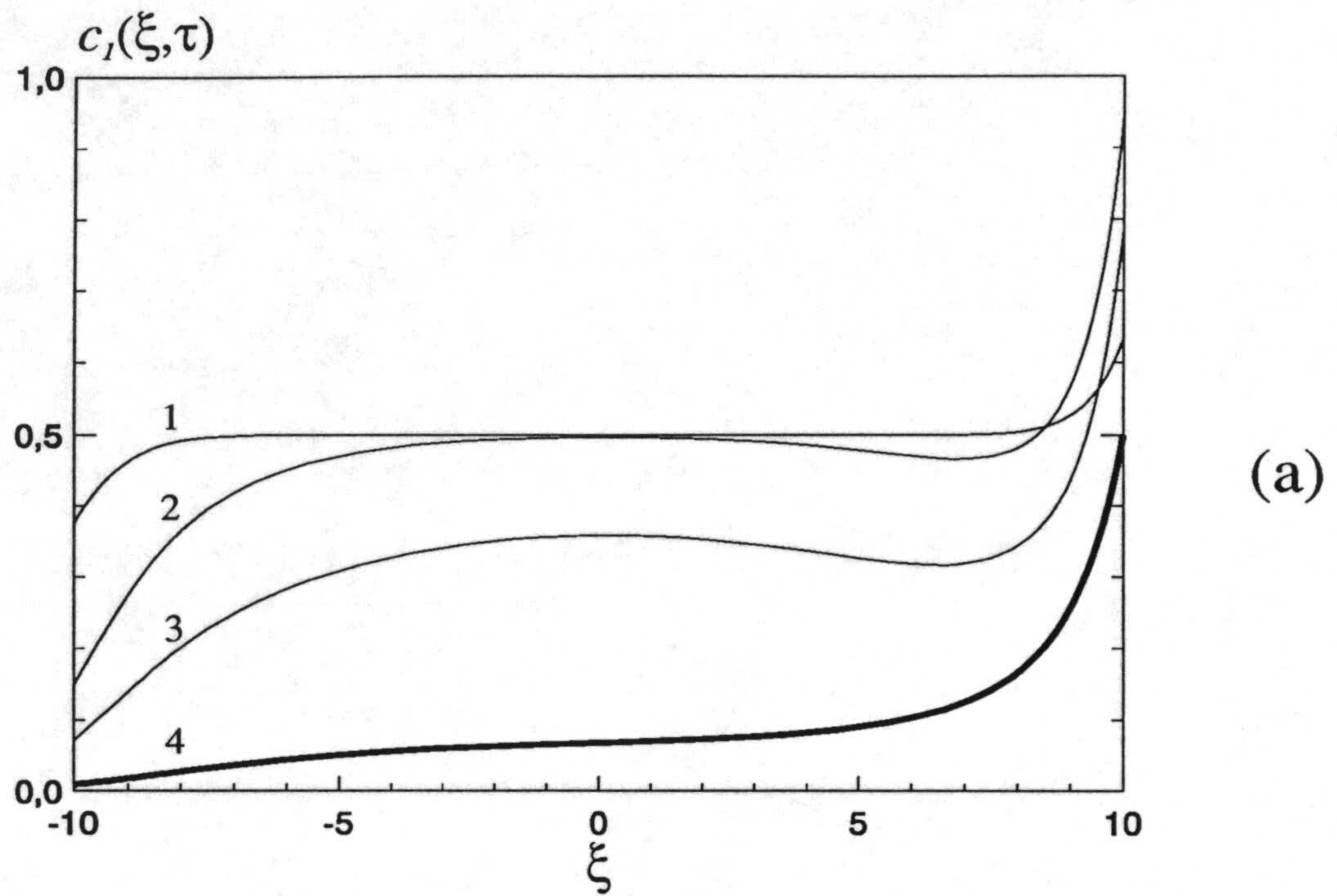


Figura 4.18.- Perfiles de concentración de los iones de cargas $z_1=1$ (a) y $z_2=-1$ (b) en la célula asimétrica para los tiempos: (1) $\tau=1$, (2) $\tau=10$, (3) $\tau=50$, (4) $\tau \rightarrow \infty$.

máximo en la evolución temporal del perfil de carga eléctrica es debido a que las constantes de velocidad $k_{1+}=k_{2-}=0.2$ toman valores que hacen que los electrodos ofrezcan una gran resistencia a la transferencia de carga. En los instantes iniciales después de aplicar el escalón de potencial eléctrico, todo el potencial aplicado cae en el volumen de la célula y el transporte de carga está controlado por la resistencia de la disolución de electrólito. Debido a la resistencia que los electrodos ofrecen a la transferencia de carga se produce una acumulación de iones positivos en la interfase derecha y una acumulación de iones negativos en la interfase izquierda. A tiempos mayores, el transporte iónico está controlado por la cinética interfacial, que va extrayendo el exceso de cationes en la interfase derecha y el exceso de aniones en la izquierda, hasta el establecimiento del estado estacionario final caracterizado por la ausencia de corriente eléctrica. Por otra parte, el gran espesor de las regiones de carga espacial en las interfases electrodo/disolución de electrólito se explica en base a teoría clásica de Gouy-Chapman [21]. Así, el espesor de la doble capa eléctrica está caracterizado por el parámetro de Debye, κ^{-1} , dado por:

$$\kappa^{-1} = \frac{l_o}{\sqrt{\sum z_i^2 c_i(\xi=0)}} \quad (4.19)$$

y para células asimétricas, el estado estacionario se caracteriza porque las concentraciones iónicas interfaciales de las especies electroactivas coinciden con las concentraciones iónicas de equilibrio. Entonces, como la diferencia de potencial aplicada se distribuye por igual en ambas interfases, de acuerdo con la distribución de Boltzmann se sigue que:

$$0.5 = c_1(\xi=0) e^{\frac{\phi_a}{2}} = c_2(\xi=0) e^{-\frac{\phi_a}{2}} \quad (4.20)$$

y, por tanto:

$$\kappa^{-1} = l_o e^{\frac{\phi_a}{4}} \quad (4.21)$$

lo que hace que el espesor de la doble capa eléctrica sea fuertemente dependiente del potencial eléctrico externamente aplicado, ϕ_a .

De estos resultados, podemos concluir que las dobles capas eléctricas juegan un papel fundamental en la determinación de la respuesta eléctrica de las células asimétricas, incluso cuando la longitud de la célula es grande comparada a la longitud de Debye, efecto que es habitualmente ignorado en los tratamientos analíticos aproximados.

IV.4.- CÉLULAS CON ELECTRODOS REDOX.

Aunque el estudio de la transferencia de carga entre un electrodo metálico y una disolución de electrólito que contiene un par de iones redox es un problema básico en electroquímica [37], la mayoría de los estudios presentados en la literatura consideran que el transporte de materia hacia el electrodo está gobernado exclusivamente por difusión o, a lo sumo, por difusión acoplado a las reacciones químicas homogéneas que puedan tener lugar entre especies iónicas en disolución. El estudio del proceso de electrodifusión acoplado a una reacción interfacial redox en una célula con tres iones de diferentes números de carga se debe originalmente a Murphy y col. [16], quienes analizan la formación de las dobles capas eléctricas

en las interfases electrodo metálico/disolución de electrólito de una célula electroquímica en estado de equilibrio y estudian la respuesta transitoria del sistema a una perturbación de potencial eléctrico exponencial externamente impuesta.

Con objeto de contrastar el método de redes y extender el campo de aplicación del mismo, estudiaremos en este apartado el sistema previamente considerado por Murphy y col. [16] bajo las mismas condiciones experimentales, mostrando nuevos resultados que complementan el estudio realizado por ellos [38].

IV.4.1.- Estado de Equilibrio.

Consideramos la célula electroquímica con electrodos redox descrita en el apartado III.3.4, con una longitud $2L=20$ y tres especies iónicas ($m=3$) de cargas $z_1=2$, $z_2=-1$ y $z_3=3$, e iguales coeficientes de difusión, $D_1=D_2=D_3=1$. El estado de equilibrio de este sistema, es decir, el estado estacionario cuando no existe corriente eléctrica a través de la célula, se caracteriza por la existencia de distribuciones espaciales de carga en las interfases electrodo/disolución de electrólito debidas a las reacciones que tienen lugar en los electrodos, excepto cuando las concentraciones iónicas de las especies electroactivas son iguales y constantes a lo largo de una célula eléctricamente neutra, en cuyo caso el estado de equilibrio es un estado de banda plana.

En este apartado mostramos la aplicabilidad del método de redes al estudio del proceso de formación de las dobles capas eléctricas en las interfases

electrodo/disolución de electrólito de una célula electroquímica en equilibrio. Para ello, simulamos la evolución del sistema desde un estado inicial de no equilibrio eléctricamente neutro, caracterizado por los siguientes perfiles de concentraciones iónicas y de potencial eléctrico,

$-L \leq \xi \leq L$:

$$c_1^0(\xi) = 0.1, \quad c_2^0(\xi) = 1, \quad c_3^0(\xi) = 0.267 \quad (4.22)$$

$$\phi^0(\xi) = 0 \quad (4.23)$$

hasta el estado final de equilibrio, bajo condiciones de circuito abierto, $I(\tau)=0$.

Como en esta situación la corriente eléctrica es una variable conocida, el modelo en red del sistema es el mostrado en la Figura 3.6, con el interruptor en la posición-b, el subcircuito-b e $I(\tau)=0$. La simulación de dicho modelo en red con los valores adecuados para los parámetros del sistema, nos permitirá analizar la formación de las regiones de carga espacial en las interfases electrodo/disolución de electrólito de una célula electroquímica con electrodos redox, debido a las reacciones que tienen lugar en estos electrodos.

Las Figuras 4.19, 4.20 y 4.21 muestran, respectivamente, los perfiles de potencial eléctrico, campo eléctrico y concentraciones iónicas en la región de la célula próxima al electrodo situado en $\xi=L$ y en diferentes instantes de tiempo, para el siguiente conjunto de parámetros cinéticos: $\phi^0=0$, $\alpha=0.5$ y $k^0=1$. Debido a la simetría del problema ($\phi(\xi,\tau)=\phi(-\xi,\tau)$, $E(\xi,\tau)=-E(-\xi,\tau)$, $c_i(\xi,\tau)=c_i(-\xi,\tau)$), en la interfase en $\xi=-L$ aparece una doble capa eléctrica idéntica a la considerada en estas figuras, por lo que no se ha representado gráficamente.

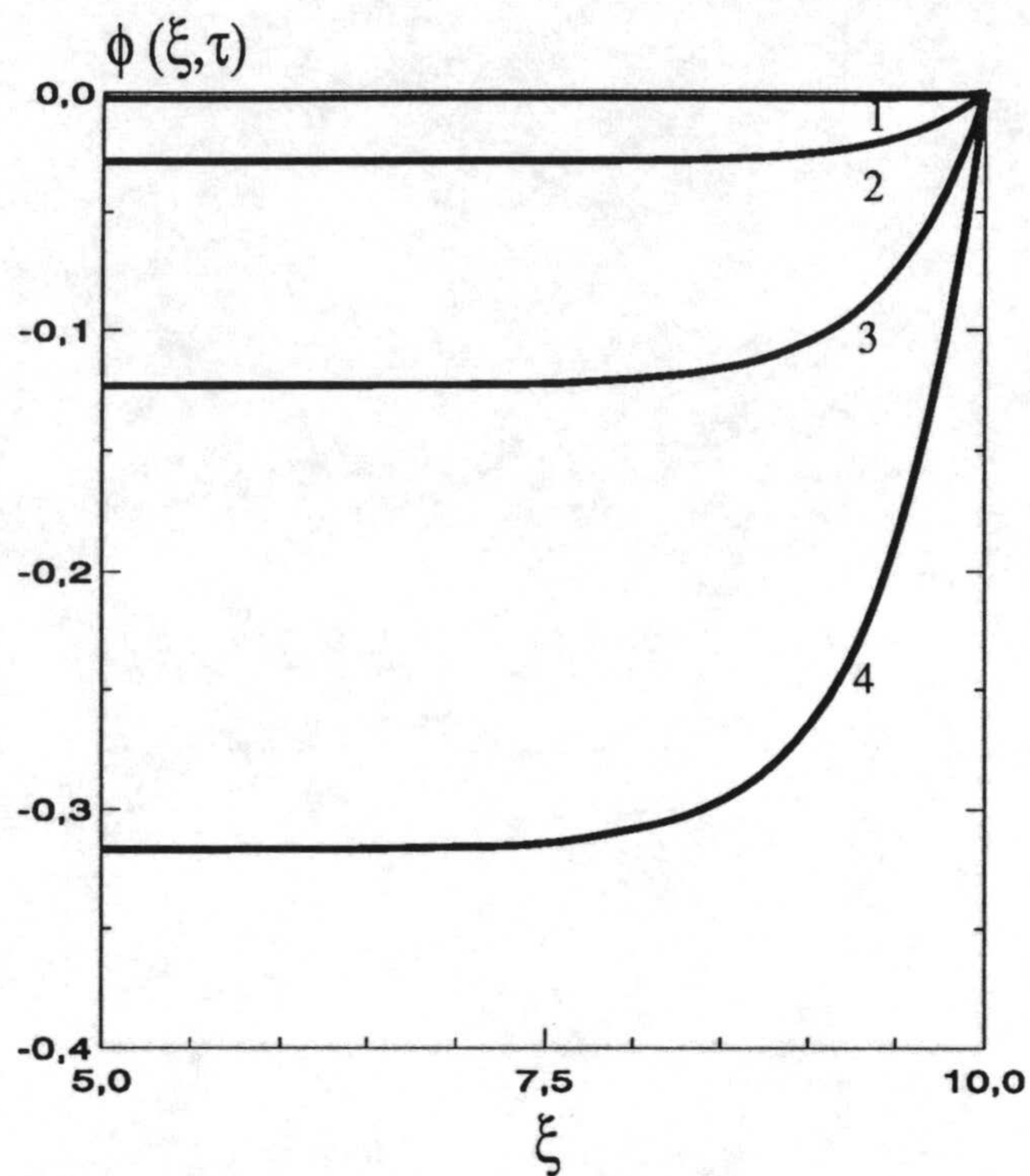


Figura 4.19.- Perfiles de potencial eléctrico para los tiempos: (1) $\tau=0.1$, (2) $\tau=1$, (3) $\tau=10$, (4) $\tau \rightarrow \infty$.

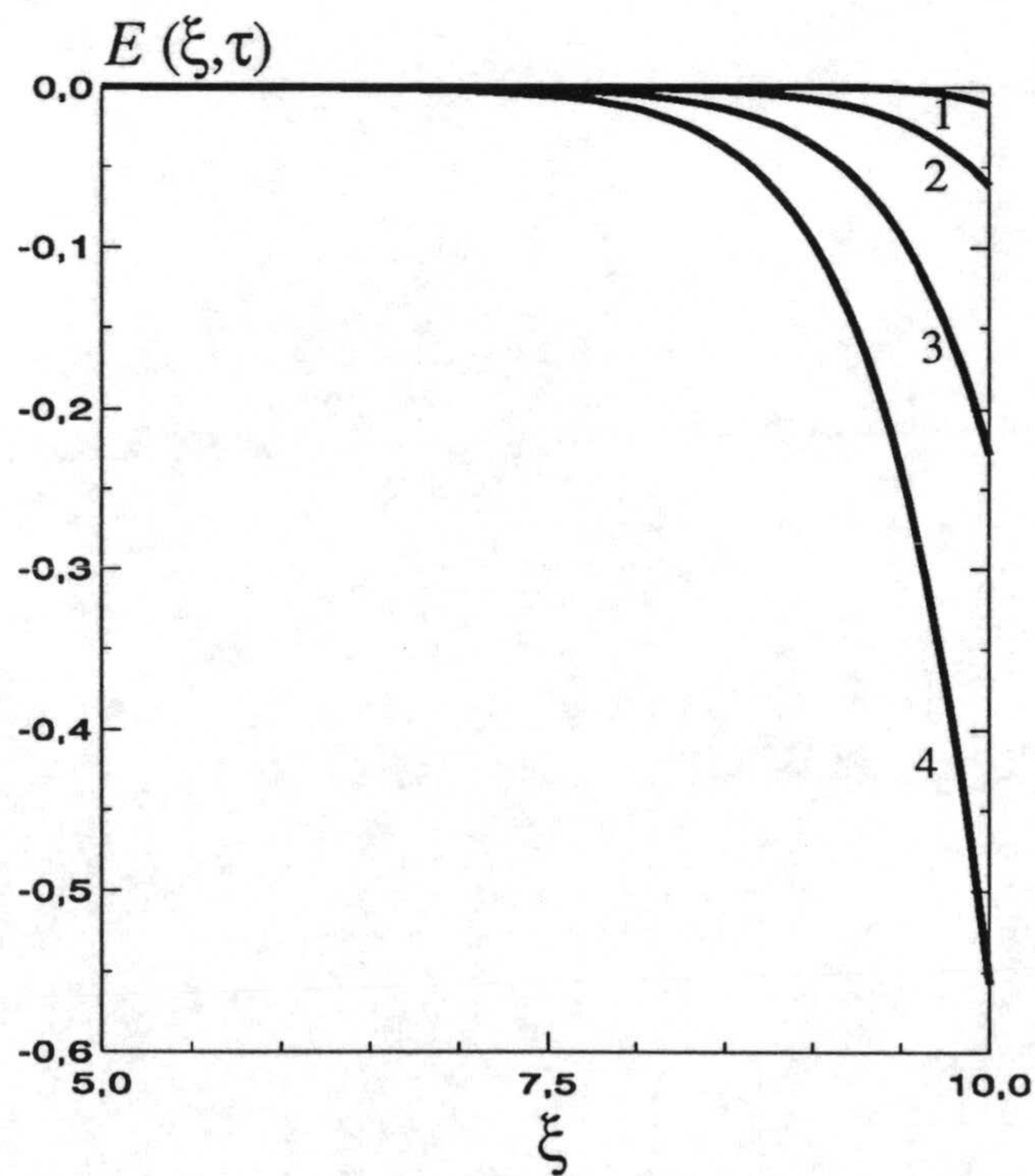


Figura 4.20.- Perfiles de campo eléctrico para los tiempos: (1) $\tau=0.1$, (2) $\tau=1$, (3) $\tau=10$, (4) $\tau \rightarrow \infty$.

La evolución temporal del perfil de potencial eléctrico en la interfase derecha muestra que la caída de potencial interfacial alcanza, en torno a las 100 unidades de tiempo, un valor de equilibrio que, en esta situación, se corresponde con el potencial de Nernst:

$$\phi(\xi=L) - \phi(\xi=0) = Ln \left[\frac{c_3(\xi=0)}{c_1(\xi=0)} \right] \quad (4.24)$$

El perfil de campo eléctrico adimensional E (en unidades de RT/FI_0) en la zona próxima al electrodo situado en $\xi=L$, muestra que la disolución de electrólito es localmente electroneutra en la región $-8 \leq \xi \leq 8$, mientras que presenta importantes desviaciones respecto de la neutralidad eléctrica en las regiones interfaciales.

Los perfiles de concentraciones iónicas en el estado de equilibrio muestran que, en ambas interfases, se produce una acumulación de iones inertes y una eliminación de especies electroactivas, debido al proceso de carga que tiene lugar en ambos electrodos. Al igual que ocurre en las células consideradas en los apartados anteriores, las concentraciones iónicas en el centro de la célula ($c_1(\xi=0)=0.1605$, $c_2(\xi=0)=0.9815$, $c_3(\xi=0)=0.2202$) difieren ligeramente de las concentraciones en el estado inicial dadas por la ecuación 4.22, debido al pequeño espesor de la célula.

Finalmente, la Figura 4.22 muestra los resultados obtenidos para la evolución temporal de la densidad superficial de carga almacenada en la doble capa eléctrica para $\phi^0=0$, $\alpha=0.5$ y diferentes valores de la constante de velocidad

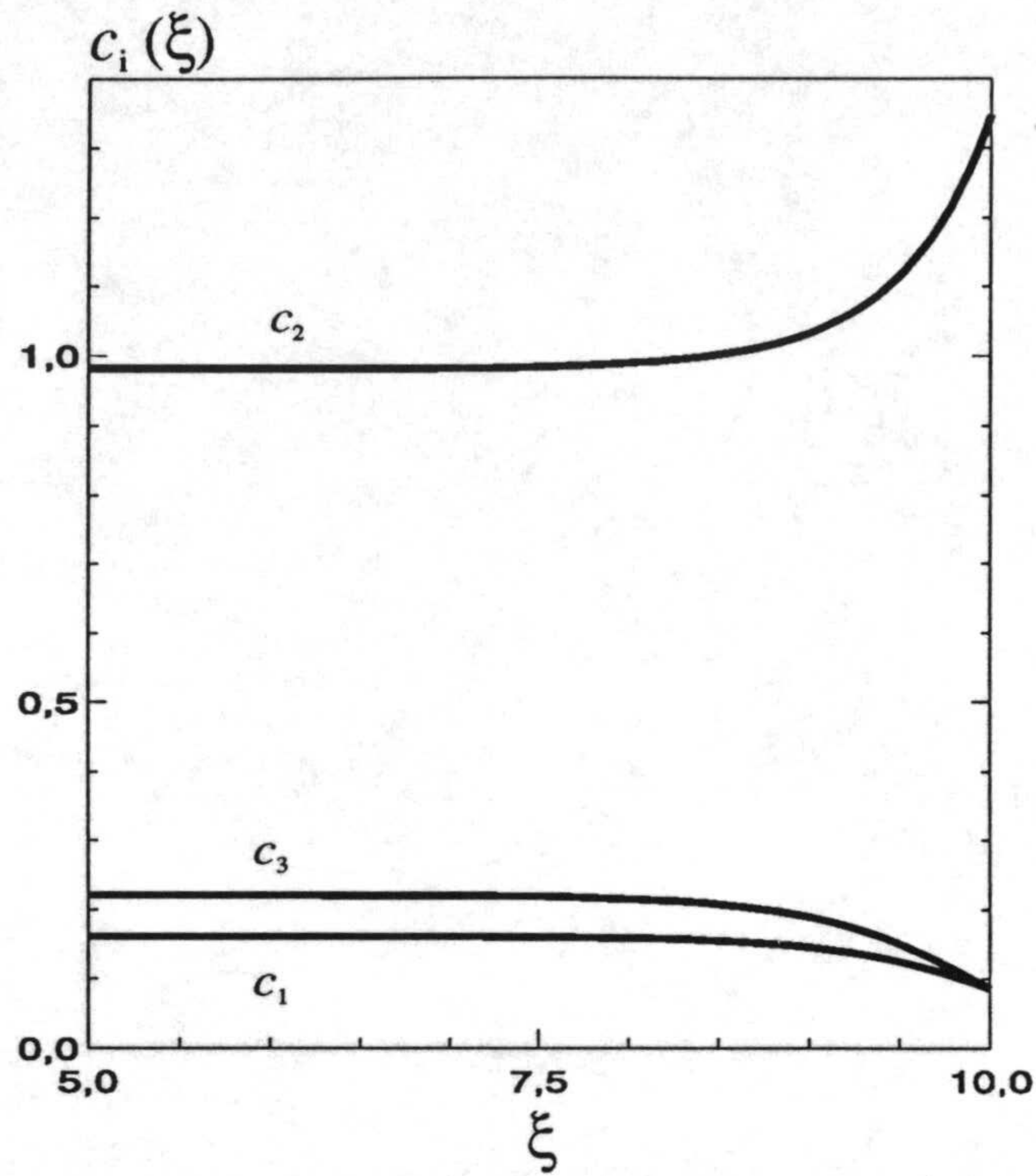


Figura 4.21.- Perfiles de concentraciones iónicas en estado estacionario.

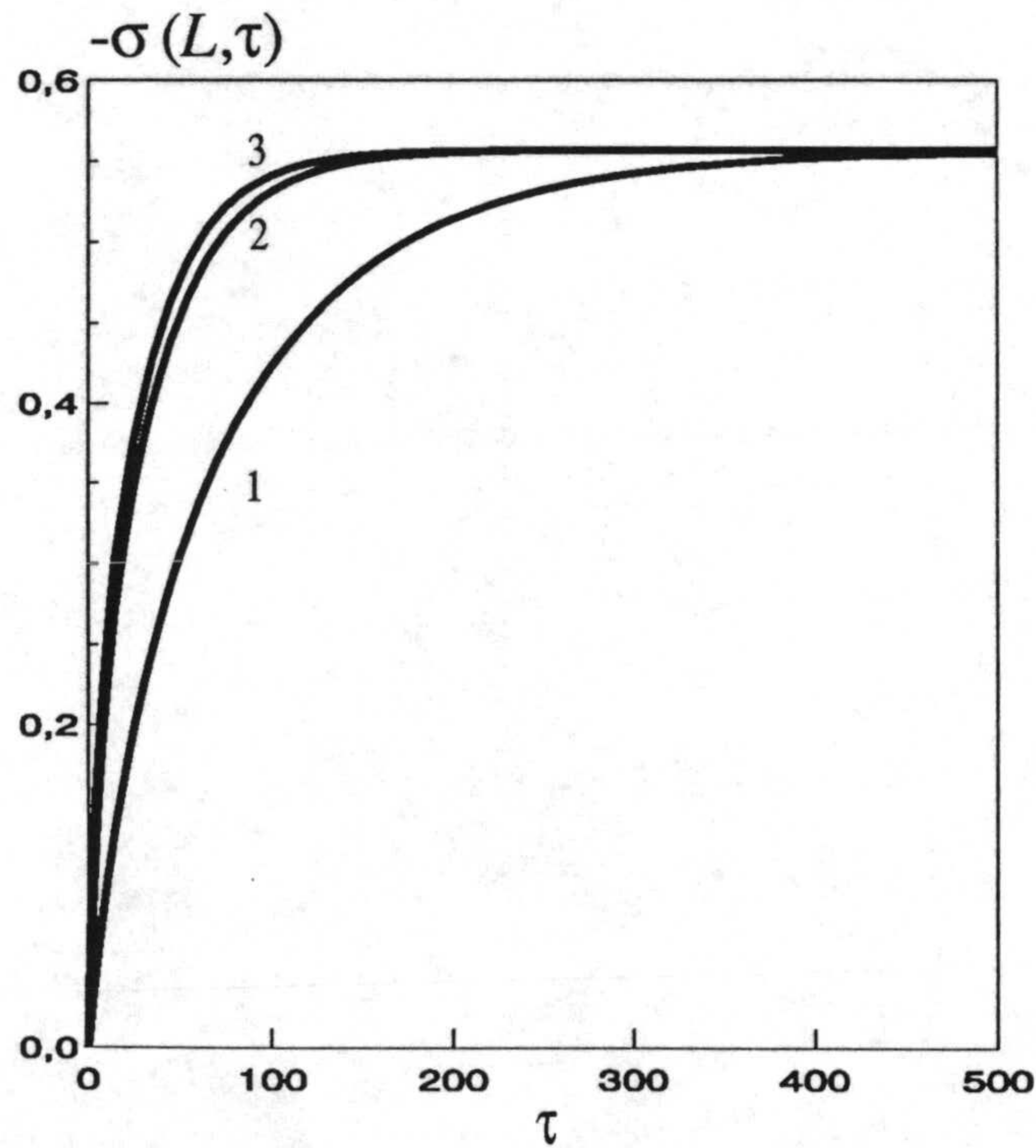


Figura 4.22.- Evolución temporal de la densidad superficial de carga para las constantes de velocidad estándar: (1) $k^0=0.1$, (2) $k^0=1$, (3) $k^0=10^6$.

estándar, k^0 . En ella se observa que, cuando $k^0=1$, el comportamiento del sistema es prácticamente similar al que tiene con reacciones de electrodo reversibles ($k^0=10^6$). Para una constante de velocidad estándar de un orden de magnitud inferior, $k^0=0.1$, la resistencia que los electrodos ofrecen a la transferencia de carga se hace patente y el tiempo requerido para alcanzar el estado de equilibrio aumenta considerablemente.

IV.4.2.- Respuesta Transitoria.

En este apartado estudiaremos la respuesta transitoria de una célula electroquímica con electrodos redox a una perturbación de potencial eléctrico externamente aplicada, en torno al estado de equilibrio obtenido en el apartado anterior, de la forma:

$$\phi(\tau) = \phi_a (1 - e^{-b\tau}) \quad (4.25)$$

donde ϕ_a es la amplitud de la perturbación eléctrica y $1/b$ es el tiempo adimensional característico para el establecimiento de dicha perturbación.

En estas condiciones, el modelo en red del sistema es el mostrado en la Figura 3.6 con el interruptor en la posición-a, el subcircuito-a y las condiciones iniciales para las concentraciones iónicas y potencial eléctrico dadas por los perfiles de equilibrio obtenidos en el caso anterior (Figuras 4.19 y 4.21).

Las simulaciones se han realizado para el siguiente conjunto de parámetros: $\phi_a=2$, $b=10^{-3}$, $D_1=D_2=D_3=1$, $2L=20$, $k^0=1$, $\phi^0=0$ y $\alpha=0.5$, y los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 4.23-4.26.

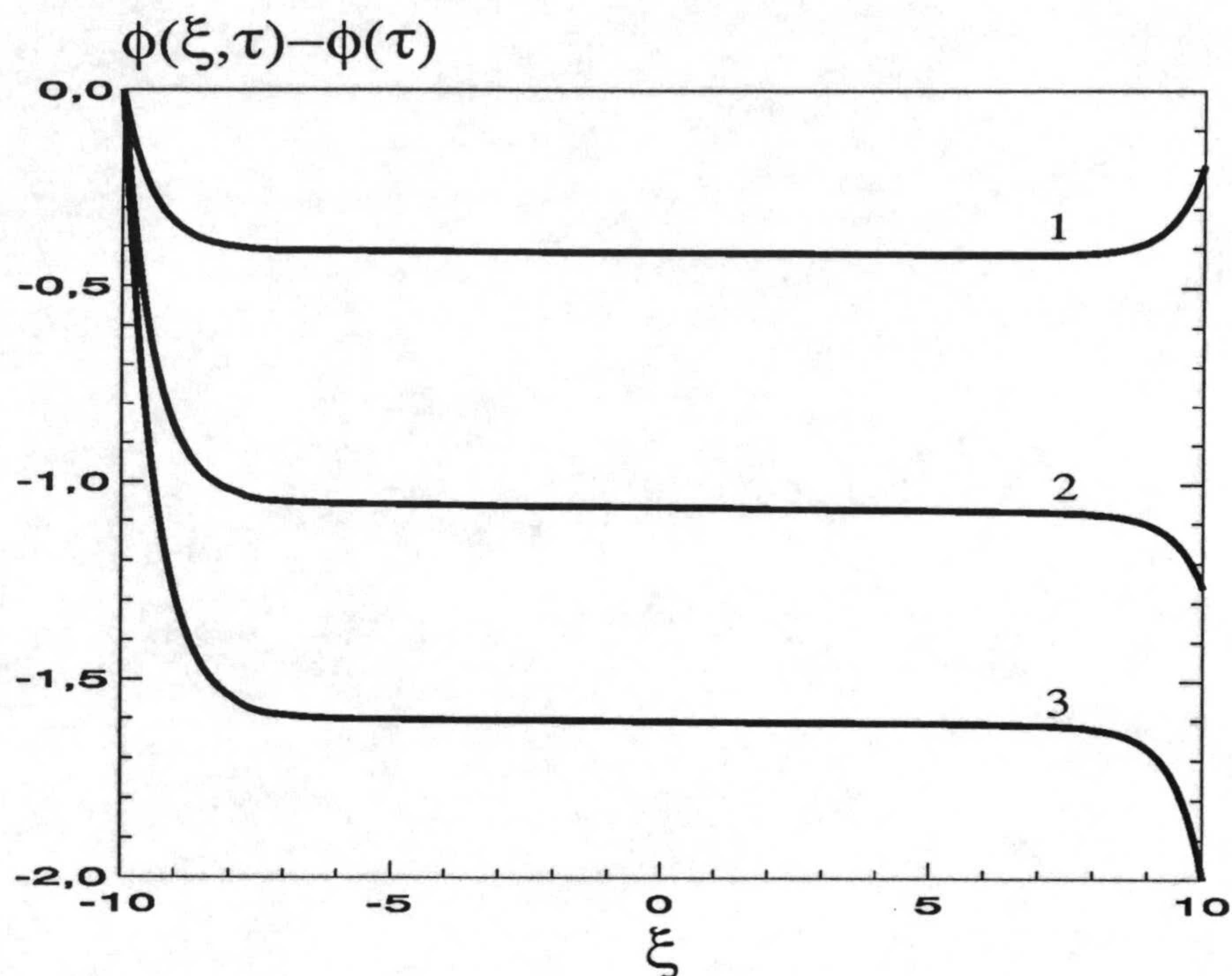


Figura 4.23.- Perfiles de potencial eléctrico para los tiempos: (1) $\tau=10^2$, (2) $\tau=10^3$, (3) $\tau=10^4$.

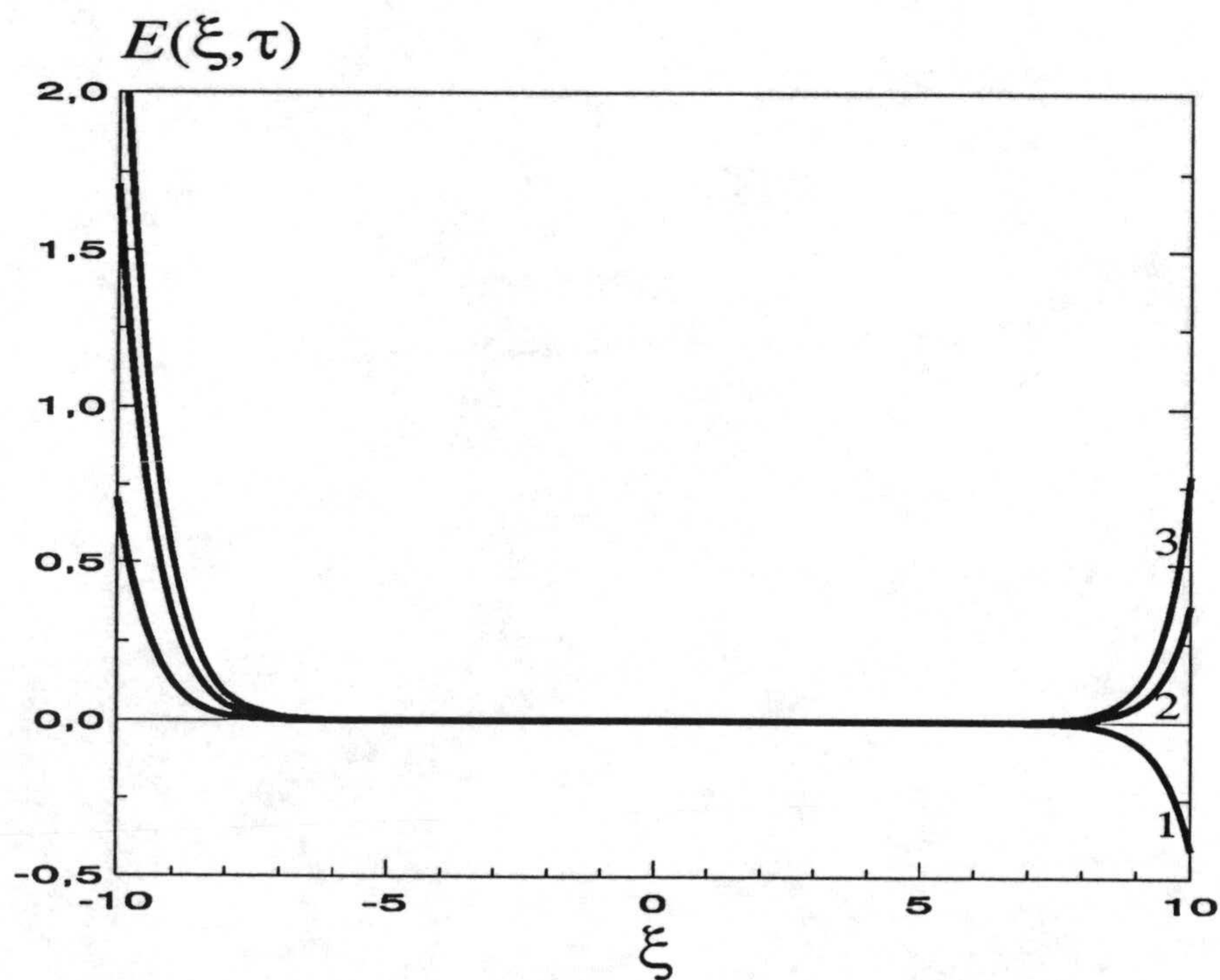


Figura 4.24.- Perfiles de campo eléctrico para los tiempos: (1) $\tau=10^2$, (2) $\tau=10^3$, (3) $\tau=10^4$. El valor máximo de E para $\tau=10^4$ es $E(-L)=2.59$.

UNIVERSIDAD DE GRANADA
 13 FEB. 1996
 COMISION DE DOCTORADO

La Figura 4.23 muestra la evolución temporal del perfil de potencial eléctrico, observándose que alcanza, en torno a 10^4 unidades de tiempo, un perfil de estado estacionario totalmente asimétrico respecto del centro de la célula, debido, en principio, tanto al paso de una corriente eléctrica, $I \approx 0.0033$, como a la asimetría existente en los números de carga de los iones. El pequeño valor de la corriente eléctrica, junto con el también pequeño valor de la resistencia de la disolución de electrólito debido a los altos números de carga de los iones, hacen que la caída de potencial en el volumen de la célula, que es la que mantiene la corriente eléctrica en estado estacionario, sea muy pequeña y no sea apreciable en esa figura.

En la Figura 4.24 se han representado los perfiles de campo eléctrico a lo largo de la célula y en el transcurso del tiempo. En esta figura se observa que el perfil de campo eléctrico en la interfase derecha invierte el signo para tiempos comparables a $1/b = 10^3$, que es el tiempo característico de la perturbación externa. De esta forma, debido a la diferencia de potencial externamente impuesta, la densidad de carga eléctrica tiene diferente signo en ambas interfases electrodo/disolución de electrólito.

La Figura 4.25 muestra los perfiles de concentraciones iónicas correspondientes al estado estacionario. En esta figura, se aprecia una acumulación de iones positivos ($z_1=2$ y $z_3=3$), en la interfase derecha y de negativos ($z_2=-1$) en la izquierda. De esta forma, el espesor de la doble capa eléctrica es mayor en la interfase izquierda que en la derecha, puesto que, como hemos mencionado con anterioridad, dicho espesor es, en base al modelo clásico de Gouy-Chapman [21], inversamente proporcional al número de carga de los iones acumulados [21,22].

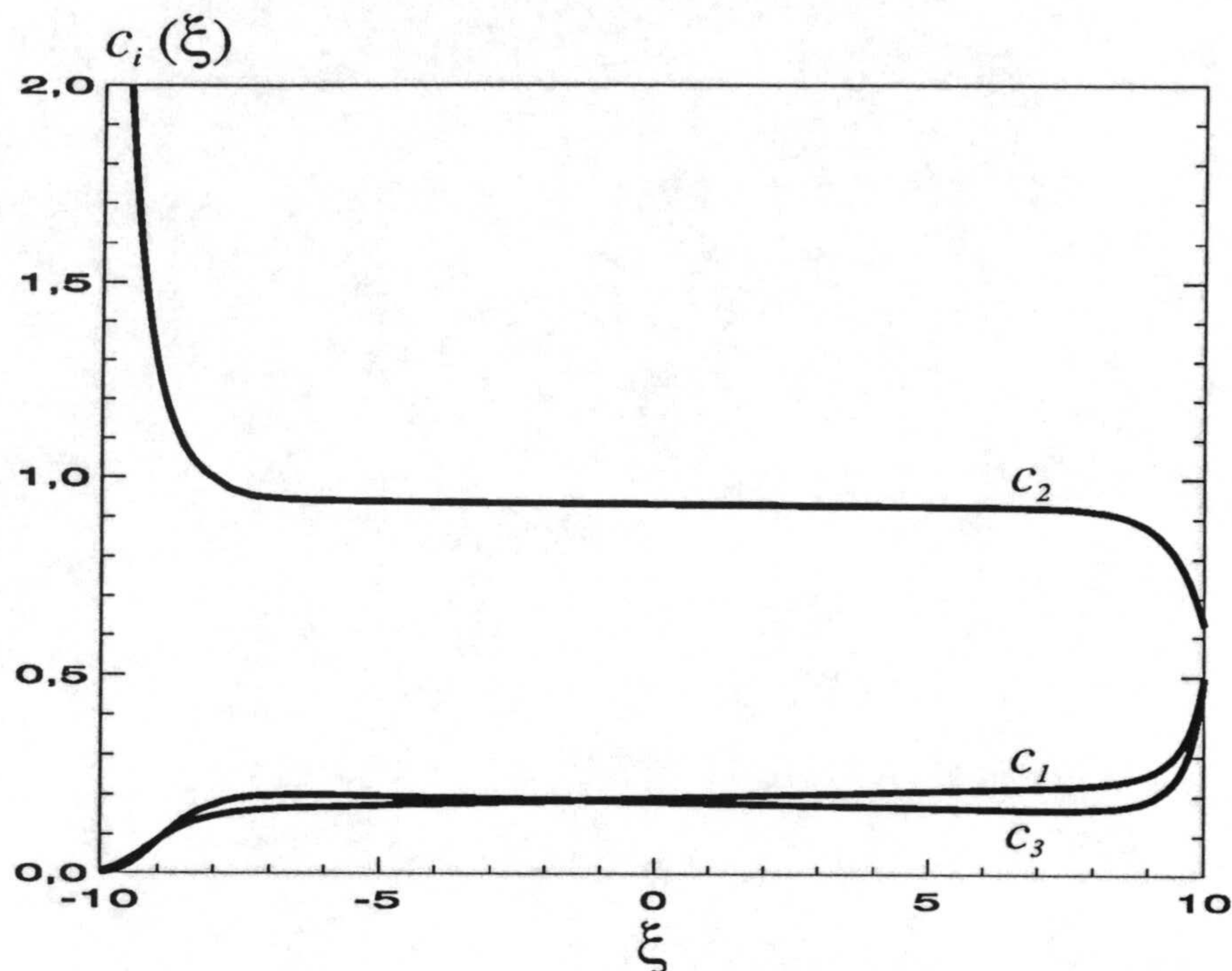


Figura 4.25.- Perfiles de concentraciones iónicas en estado estacionario. El valor máximo de c_2 es $c_2(-L)=4.67$.

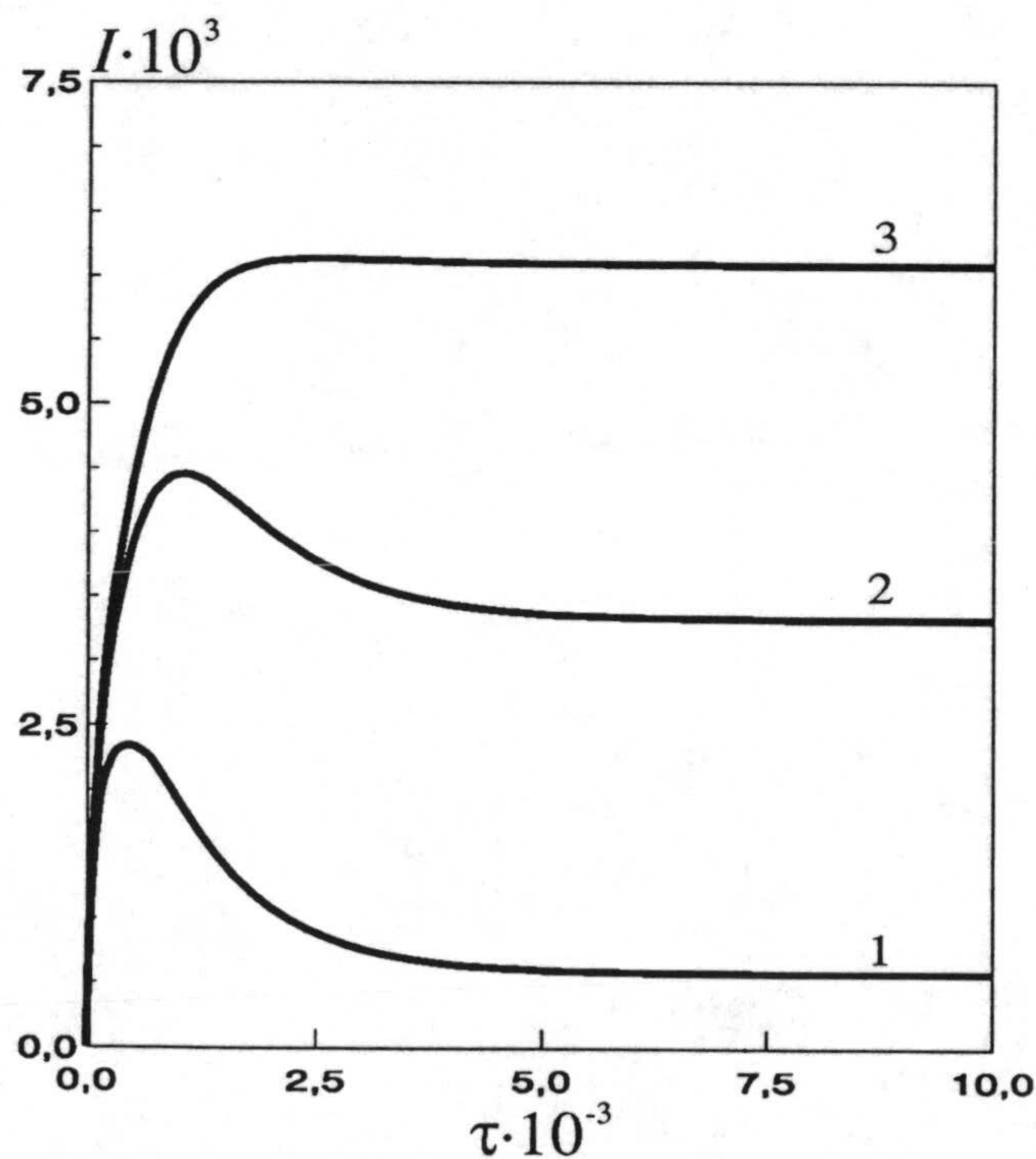


Figura 4.26.- Evolución temporal de la densidad de corriente eléctrica para las constantes de velocidad estándar: (1) $k^0=0.1$, (2) $k^0=1$, (3) $k^0=10^6$.

De nuevo, la diferencia de potencial interfacial es mayor en la interfase donde la región de carga espacial es más ancha, hecho éste que, debido al pequeño valor de la corriente eléctrica, puede atribuirse exclusivamente a los números de carga de los iones [17].

Finalmente, en la Figura 4.28 se ha representado la evolución temporal de la densidad de corriente eléctrica total para diferentes valores de la constante de velocidad estándar, k^0 , observándose que la corriente alcanza un valor máximo, para después disminuir hasta su valor en el estado estacionario, excepto en la situación de reacciones de electrodo reversibles ($k^0=10^6$). La existencia de dicho máximo puede ser atribuida, en consecuencia, a la resistencia que los electrodos ofrecen a la transferencia de carga electrónica entre la disolución y los electrodos.

IV.5.- REFERENCIAS.

- [1] D.D. Macdonald, *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum, NY, 1977.
- [2] H. Cohen, J.W. Cooley, *Biophys. J.*, 5 (1965) 145.
- [3] R.J. French, *Lect. Notes Biomath.*, 2 (1974) 50.
- [4] F.S. Stover, R.P. Buck, *Biophys. J.*, 16 (1976) 753.
- [5] J.H. Leckey, F.H. Horne, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 2504.
- [6] J. Garrido, S. Mafé, J. Pellicer, *J. Membr. Sci.*, 24 (1985) 7.
- [7] J. Horno, J. Castilla, C.F. González-Fernández, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 854.
- [8] M. Rudolph, *J. Electroanal. Chem.*, 375 (1994) 89.
- [9] D. Britz, *Digital Simulation in Electrochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1988.

-
- [10] M.D. Pritzker, *J. Electroanal. Chem.*, 296 (1990) 1.
- [11] D.R. Baker, M.W. Verbrugge, J. Newman, *J. Electroanal. Chem.*, 314 (1991) 23.
- [12] D.R. Baker, *Siam J. Appl. Math.*, 53 (1993) 419.
- [13] M.D. Pritzker, *J. Electroanal. Chem.*, 373 (1994) 39.
- [14] Y.I. Kharkats, A.V. Sokirko, F.H. Bark, *J. Electroanal. Chem.*, 379 (1994) 43.
- [15] T.R. Brumleve, R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 90 (1978) 1.
- [16] D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald, *J. Appl. Phys.*, 50 (1979) 291.
- [17] W.D. Murphy, J.A. Manzanares, S. Mafé, H. Reiss, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 9984.
- [18] E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, NY, 1948.
- [19] A.A. Moya, J. Horno, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 295.
- [20] A.A. Moya, A. Hayas, J. Horno, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 99 (1995) 1037.
- [21] J. O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum, NY, 1970.
- [22] R.P. Buck, *J. Membr. Sci.*, 17 (1984) 1.
- [23] R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 46 (1973) 1.
- [24] R.P. Buck, T.M. Nahir, R. Mäckel, H.-D. Liess, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 1611.
- [25] T.M. Nahir, R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 341 (1992) 1.
- [26] T.M. Nahir, R.P. Buck, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 12363.
- [27] R.P. Buck, M.B. Mădăraș, R. Mäckel, *J. Electroanal. Chem.*, 362 (1993) 33.
- [28] R.P. Buck, M.B. Mădăraș, R. Mäckel, *J. Electroanal. Chem.*, 366 (1994) 55.

-
- [29] R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 210 (1986) 1.
- [30] R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 271 (1989) 1.
- [31] R.P. Buck, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1609.
- [32] R.P. Buck, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 1837.
- [33] S. Mafé, J. Pellicer, V.M. Aguilera, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 497.
- [34] S. Mafé, V.M. Aguilera, J. Pellicer, *J. Membr. Sci.*, 36 (1988) 6045.
- [35] S. Mafé, J.A. Manzanares, J. Pellicer, *J. Electroanal. Chem.*, 241 (1988) 57.
- [36] D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald, R.P. Buck, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 1368.
- [37] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamental and Applications*, Wiley, NY, 1980.
- [38] A.A. Moya, J. Castilla, J. Horno, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 1292.

V.- SIMULACIÓN E INTERPRETACIÓN DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS.

V.1.- Introducción.

V.2.- Interpretación clásica de impedancias.

V.2.1.- Células con electrodos idealmente polarizables.

V.2.2.- Célula simétrica clásica.

V.2.3.- Célula asimétrica clásica.

V.2.4.- Células con electrodos redox.

V.3.- Estudio de impedancias mediante el método de redes.

V.3.1.- Impedancia de células con electrodos idealmente polarizables.

V.3.2.- Impedancia de la célula simétrica clásica: a) corriente eléctrica controlada externamente, b) potencial eléctrico controlado externamente.

V.3.3.- Impedancia de la célula asimétrica clásica.

V.3.4.- Impedancia de células con electrodos redox: a) corriente eléctrica controlada externamente, b) potencial eléctrico controlado externamente.

V.4.- Referencias.

V.1.- INTRODUCCIÓN.

El análisis de la respuesta de un sistema electroquímico a una perturbación eléctrica de pequeña señal alterna, es una de las técnicas más potentes para caracterizar los fenómenos de transporte iónico en dichos sistemas [1]. La determinación de la impedancia de un sistema y su representación gráfica en un diagrama de Nyquist, permite, conocido el modelo teórico que gobierna la respuesta, la identificación inmediata de los parámetros físicos y químicos que describen el sistema, así como la velocidad de los procesos que tienen lugar en él.

La naturaleza de las ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson que gobiernan los procesos de transporte iónico en la disolución de electrólito de una célula electroquímica es tal que su solución analítica para la impedancia sólo ha podido obtenerse para el caso simple de un sistema binario en un estado de equilibrio de banda plana [2,3]. Las soluciones analíticas para otros estados de equilibrio más generales y para sistemas multiiónicos son casi imposibles de obtener, motivando el desarrollo de técnicas numéricas para su tratamiento. Brumleve y Buck [4] desarrollaron un procedimiento numérico, satisfactoriamente aplicado al estudio de las propiedades del transporte iónico a través de membranas [5-7], para obtener la solución de estado estacionario y transitoria del sistema de ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson. Mediante la transformada de Fourier de la evolución temporal del potencial eléctrico en respuesta a un escalón de corriente eléctrica de pequeña amplitud externamente impuesto, obtienen la impedancia de un sistema electroquímico en torno a cualquier estado estacionario. Sin embargo, en este método la diferencia de potencial a través del sistema no puede controlarse

externamente puesto que se utilizan las concentraciones iónicas y el campo eléctrico como variables independientes. Por otra parte, mediante la solución numérica de las ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson linealizadas, Franceschetti y Macdonald [8] desarrollaron un método para determinar la respuesta en frecuencia de un sistema electroquímico que permite el control de la diferencia de potencial a través del sistema. Sin embargo, el método es únicamente aplicable a aquellas situaciones donde el estado estacionario puede determinarse de forma analítica.

La interpretación clásica de la impedancia de un sistema electroquímico se realiza normalmente apoyándose en un circuito eléctrico que presente la misma respuesta en frecuencia [1]. Este procedimiento requiere lógicamente relacionar los elementos del circuito eléctrico equivalente con los parámetros físico-químicos que describen el sistema y, a ser posible, las constantes de tiempo de este circuito con los tiempos característicos de los procesos que allí tienen lugar. Debido a la complejidad matemática de las ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson, la interpretación de las impedancias asociadas a procesos de difusión-migración en células electroquímicas sólo ha sido posible, en términos generales, para sistemas binarios, en condiciones de equilibrio de banda plana y células de longitudes mucho mayores que la longitud de Debye característica de la disolución de electrólito [1]. Para otras condiciones diferentes, Franceschetti y Macdonald [9-15] desarrollaron una serie de circuitos eléctricos equivalentes cuya impedancia reproduce *aproximadamente* los resultados obtenidos analítica o numéricamente. Aunque en la actualidad tales circuitos equivalentes son ampliamente utilizados para la identificación de impedancias experimentales mediante programas de ajuste por mínimos cuadrados [16-19], su uso es, no obstante, ambiguo ya que,

teóricamente, existe un conjunto infinito de circuitos equivalentes cuya impedancia reproduce la de un proceso dado, además del hecho de utilizar elementos de circuitos con parámetros localizados para describir sistemas que inevitablemente están distribuidos en el espacio [20-22], por lo que algunos autores sugieren la utilización de métodos alternativos [23-26]. Por otra parte, Brumleve y Buck [27] mostraron que un circuito eléctrico equivalente en líneas de transmisión, previamente obtenido por Barker [28], corresponde *exactamente* a las ecuaciones linealizadas de Nernst-Planck y Poisson. Sin embargo, esto es únicamente cierto bajo condiciones de equilibrio y la respuesta en frecuencia de este tipo de línea de transmisión sólo ha podido obtenerse para la electrodifusión de un sistema binario en un estado de equilibrio de banda plana.

Esta falta de generalidad en la simulación e interpretación de la impedancia electroquímica motiva, precisamente, el objetivo de este capítulo de presentar el método de redes como un método alternativo para determinar la respuesta de pequeña señal alterna en el dominio de la frecuencia de un sistema electroquímico en torno a cualquier estado estacionario, controlando tanto la corriente eléctrica como la diferencia de potencial a través del sistema. La propia naturaleza del método, que como ya hemos visto consiste en la representación en red de un sistema y en su posterior simulación, permite proponer un circuito eléctrico apropiado para interpretar la impedancia del sistema [29].

En este capítulo se consideran los mismos sistemas electroquímicos descritos en el capítulo III, mostrándose, en primer lugar, las soluciones analíticas existentes en la bibliografía para sus impedancias, así como los circuitos eléctricos equivalentes usados para su interpretación. En segundo lugar, se simulan los

modelos en red de estos sistemas en diferentes condiciones experimentales, con lo que se pretende mostrar la utilidad del método de redes para analizar las diferentes formas de impedancia normalmente encontradas en el análisis de sistemas electroquímicos [30,31].

V.2.- INTERPRETACIÓN CLÁSICA DE IMPEDANCIAS.

En este apartado se describen, para cada uno de los sistemas considerados en esta memoria, los circuitos eléctricos equivalentes normalmente utilizados en la interpretación de sus impedancias. Estos circuitos eléctricos [12] proceden, como indicamos en el apartado anterior, de la solución analítica de las ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson linealizadas, para el caso de sistemas binarios en estados de equilibrio de banda plana y con longitudes mucho mayores que la longitud de Debye característica de la disolución de electrólito.

V.2.1.- Células con Electrodos Idealmente Polarizables.

La impedancia de la célula electroquímica con electrodos idealmente polarizables descrita en el apartado III.3.1, cuando su longitud es mucho mayor que la longitud de Debye característica de la disolución de electrólito y con dos iones en un estado de equilibrio de banda plana, caracterizado por las concentraciones iónicas c_{iDC} , constantes a lo largo de la célula, se representa como suma de dos impedancias:

$$Z(j\omega) = Z_1(j\omega) + Z_{2c}(j\omega) \quad (5.1)$$

La impedancia en el régimen de altas frecuencias, Z_1 , viene dada por [1]:

$$Z_1(j\omega) = \frac{R_\infty}{1 + j\omega R_\infty C_g} \quad (5.2)$$

donde R_∞ (en unidades de $l_o RT/D_o c_o F^2$) es la resistencia de la disolución:

$$R_\infty = \frac{2L}{\sum z_i^2 D_i c_{iDC}(\xi)} \quad (5.3)$$

y C_g (en unidades de $F^2 c_o l_o / RT$) la capacidad geométrica del sistema:

$$C_g = \frac{\epsilon}{2L} \quad (5.4)$$

El equivalente eléctrico de esta impedancia es un circuito R_∞ - C_g en paralelo, y al representarla en un diagrama de Nyquist aparece como un semicírculo centrado en la posición $R_\infty/2$ sobre el eje real, de radio $R_\infty/2$ y frecuencia angular de pico, ω_1 , dada por:

$$\omega_1 = \frac{1}{R_\infty C_g} \quad (5.5)$$

La impedancia en el régimen de bajas frecuencias, Z_{2C} , es [1]:

$$Z_{2C}(j\omega) = \frac{1}{j\omega C_{DCE-}} + \frac{1}{j\omega C_{DCE+}} = \frac{1}{j\omega C_{DCE}} \quad (5.6)$$

donde C_{DCE-} y C_{DCE+} son las capacidades de las dobles capas eléctricas en las interfases izquierda y derecha, respectivamente, y vienen dadas, de acuerdo con la aproximación de Debye-Hückel en la teoría clásica de Gouy-Chapman [32], por:

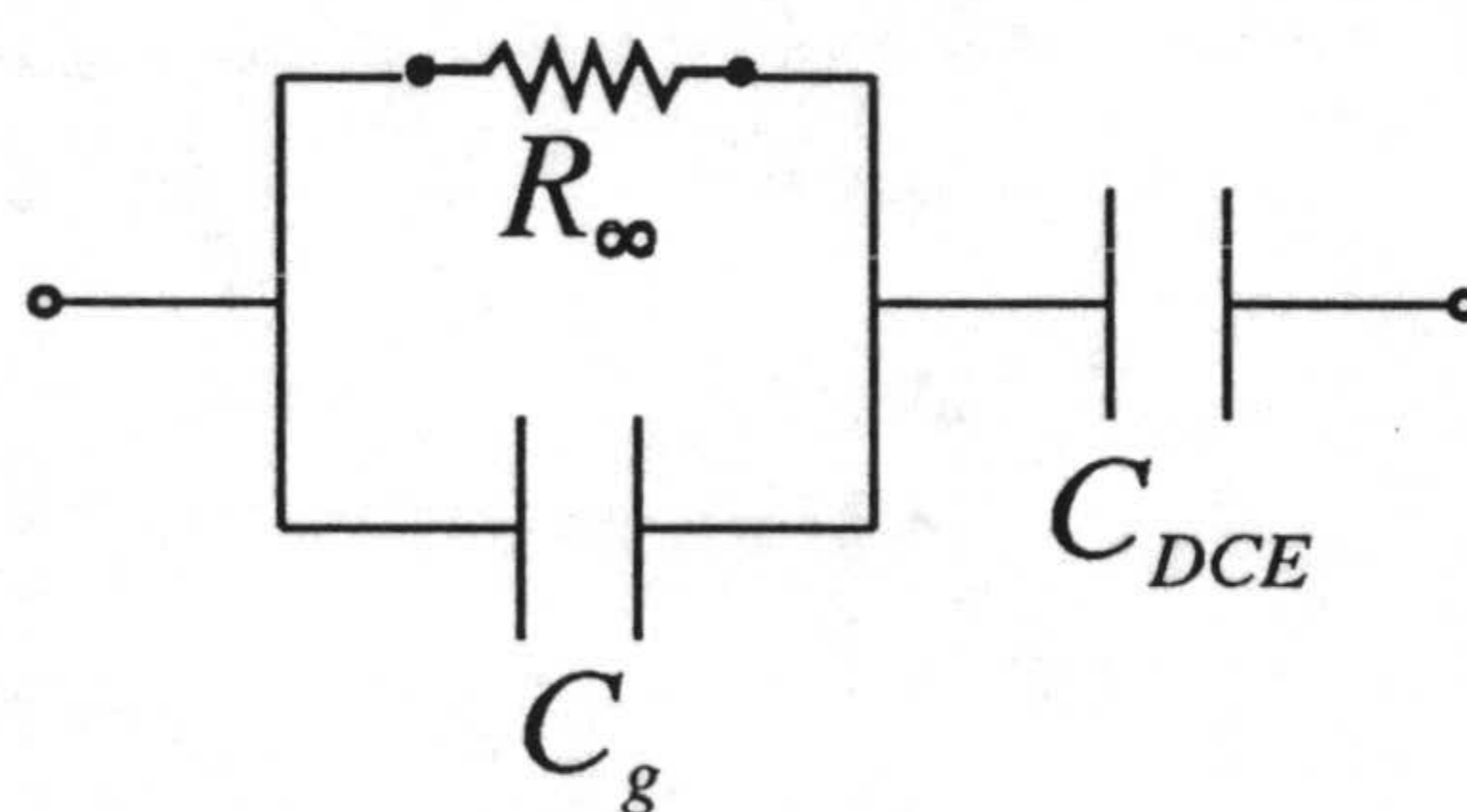
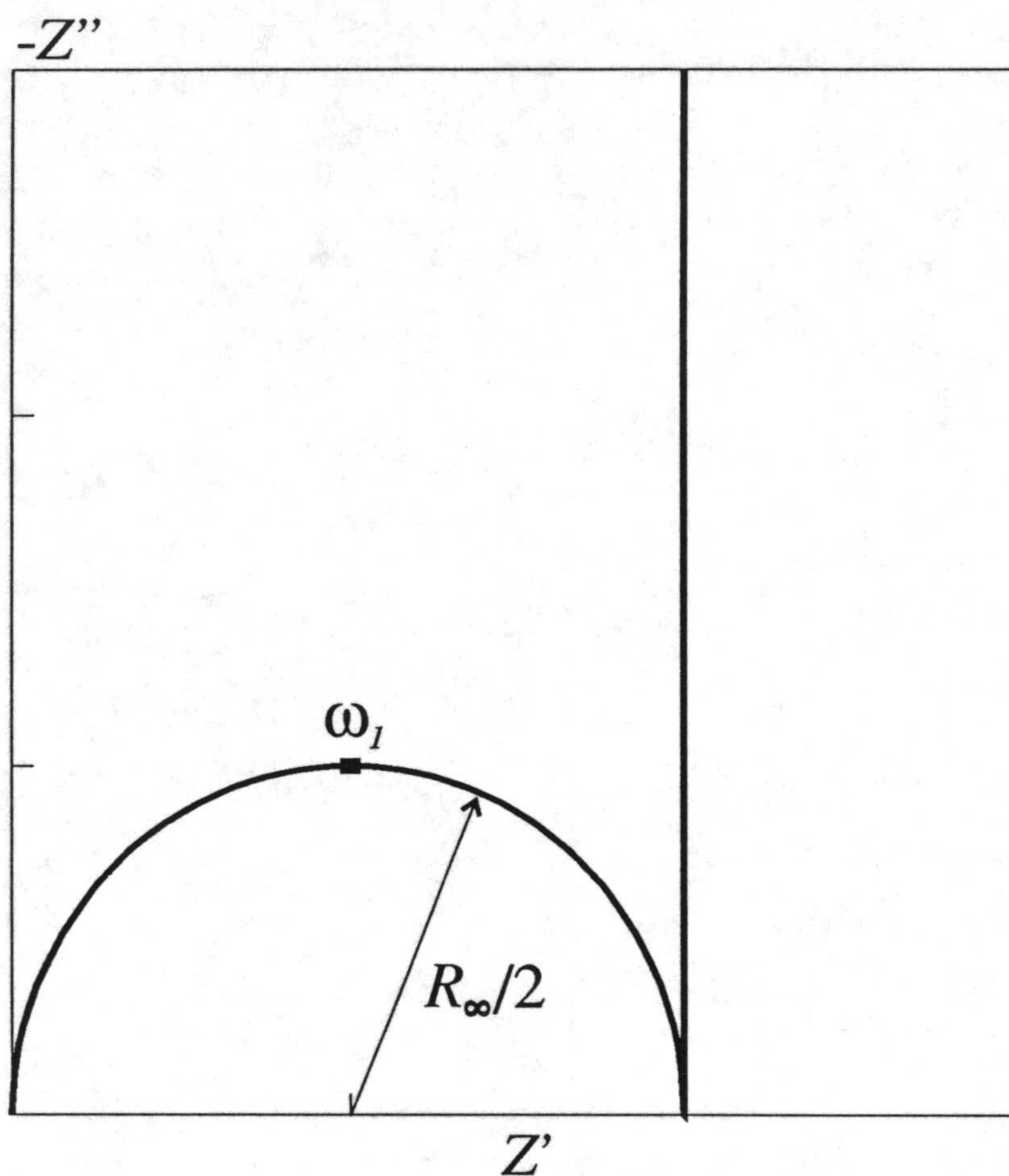


Figura 5.1.- Diagrama de Nyquist de la impedancia característica de una célula electroquímica con electrodos idealmente polarizables y circuito eléctrico equivalente.

$$C_{DCE\pm} = \sqrt{\epsilon \sum z_i^2 c_{iDC}(\xi = \pm L)} \quad (5.7)$$

El equivalente eléctrico de esta impedancia es un condensador de capacidad C_{DCE} , obtenido de la asociación en serie de los condensadores de capacidades C_{DCE-} y C_{DCE+} , y al representarla en un diagrama de Nyquist aparece como una línea vertical que corta al eje real en la posición R_{∞} .

En la Figura 5.1 se ha representado el diagrama de Nyquist de la impedancia característica de una célula electroquímica con electrodos idealmente polarizables, junto con el circuito eléctrico equivalente normalmente usado en su descripción. El semicírculo de altas frecuencias se asocia entonces con la carga de la capacidad geométrica, C_g , en paralelo con la resistencia de la disolución, R_{∞} , y corresponde al proceso de conducción de electricidad en la disolución de electrólito con constante de tiempo $\tau_{\infty} = 1/\omega_l = R_{\infty} C_g$, mientras que la línea vertical de bajas frecuencias se asocia con la carga de la capacidad total de las dobles capas eléctricas, C_{DCE} [33].

V.2.2.- Célula Simétrica Clásica.

La impedancia de la célula simétrica clásica descrita en el apartado III.3.2, en un estado de equilibrio de banda plana y con una longitud mucho mayor que la longitud de Debye, se representa como suma de tres impedancias:

$$Z(j\omega) = Z_1(j\omega) + Z_{2R}(j\omega) + Z_{3R}(j\omega) \quad (5.8)$$

La impedancia de este sistema en el régimen de altas frecuencias, Z_1 , viene

dada, al igual que en el sistema anterior, por la ecuación 5.2.

La impedancia en el régimen de frecuencias intermedias, Z_{2R} , viene dada por [1]:

$$Z_{2R}(j\omega) = \frac{R_{\theta-}}{1 + j\omega R_{\theta-} C_{DCE-}} + \frac{R_{\theta+}}{1 + j\omega R_{\theta+} C_{DCE+}} \quad (5.9)$$

donde $R_{\theta-}$ y $R_{\theta+}$ son las resistencias interfaciales en las interfases izquierda y derecha, respectivamente, y vienen dadas por:

$$R_{\theta\pm} = \frac{1}{z_1^2 k_{1\pm} c_{1DC}(\xi = \pm L)} \quad (5.10)$$

Cuando $k_{I-} = k_{I+}$ se tiene que $R_{\theta-} = R_{\theta+} = R_{\theta}$ y, puesto que en un estado de equilibrio de banda plana $C_{DCE-} = C_{DCE+} = 2C_{DCE}$, la impedancia Z_{2R} dada por la ecuación 5.9 se reduce a:

$$Z_{2R}(j\omega) = \frac{2R_{\theta}}{1 + j\omega 2R_{\theta} C_{DCE}} \quad (5.11)$$

cuyo equivalente eléctrico es un circuito $2R_{\theta} - C_{DCE}$ en paralelo, y al representarla en un diagrama de Nyquist aparece como un semicírculo centrado en la posición $R_{\infty} + R_{\theta}$ sobre el eje real, de radio R_{θ} y frecuencia angular de pico, ω_2 , dada por:

$$\omega_2 = \frac{1}{2R_{\theta} C_{DCE}} \quad (5.12)$$

La impedancia de la célula simétrica clásica en el régimen de bajas frecuencias, Z_{3R} , es [1]:

$$Z_{3R}(j\omega) = R_d \frac{\tanh(\sqrt{j\Lambda})}{\sqrt{j\Lambda}} \quad (5.13)$$

donde:

$$R_d = \frac{D_2}{D_1} R_\infty \quad (5.14)$$

y

$$\Lambda = \frac{\omega(D_1 + D_2)}{2D_1 D_2} L^2 \quad (5.15)$$

Esta impedancia aparece en el diagrama de Nyquist como una línea de 45 grados de pendiente a altas frecuencias y un semicírculo a bajas frecuencias, con frecuencia angular de pico, ω_3 , dada aproximadamente por:

$$\omega_3 = 2.53 \frac{2D_1 D_2}{(D_1 + D_2)L^2} \quad (5.16)$$

y su equivalente eléctrico es una línea de transmisión con impedancia de carga nula.

Finalmente, la resistencia en continua del sistema, R_{DC} , es decir, la impedancia en el límite de frecuencia nula, viene dada por [1]:

$$R_{DC} = \frac{2L}{z_1^2 D_1 C_{1DC}(\xi)} + R_{\theta-} + R_{\theta+} \quad (5.17)$$

En la Figura 5.2 se ha representado el diagrama de Nyquist de la impedancia característica de la célula simétrica clásica, junto con el circuito

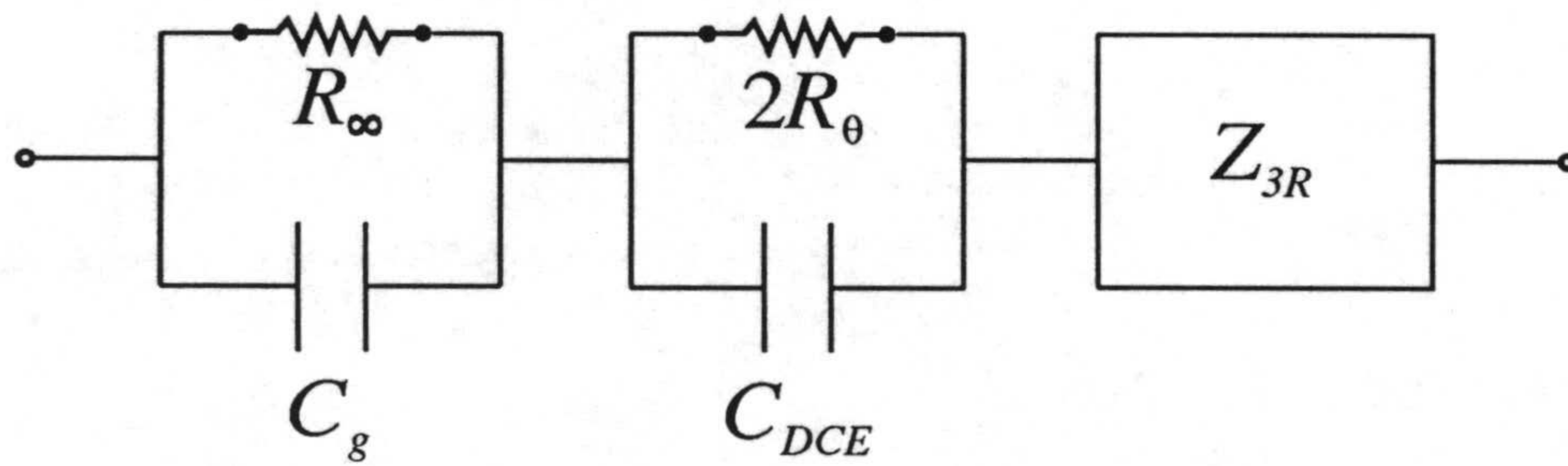
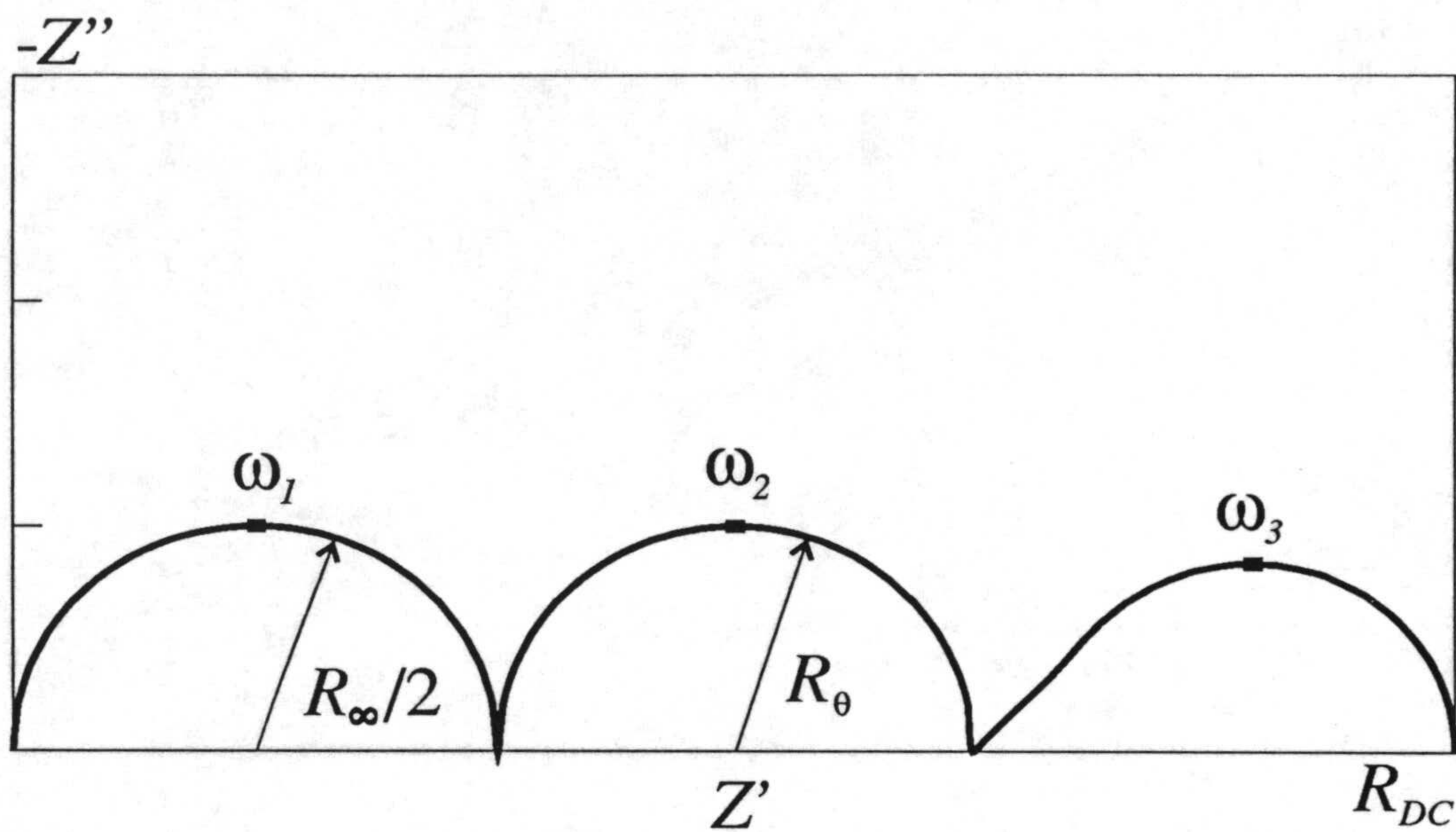


Figura 5.2.- Diagrama de Nyquist de la impedancia característica de una célula simétrica clásica y circuito eléctrico equivalente.

eléctrico equivalente normalmente usado en su descripción. El semicírculo de frecuencias intermedias se asocia entonces con la carga de la capacidad total de las dobles capas eléctricas, C_{DCE} , en paralelo con las resistencia interfacial total, $2R_\theta$, y corresponde al proceso de transferencia de carga entre la disolución y los electrodos con constante de tiempo $\tau_\theta = 1/\omega_2 = 2R_\theta C_{DCE}$. La región de bajas frecuencias es la impedancia difusional Z_{3R} y corresponde al proceso de difusión de las especies iónicas presentes en la disolución [34-37]. Como el equivalente eléctrico de esta impedancia no presenta una única constante de tiempo, la frecuencia angular de pico ω_3 no está directamente relacionada con ningún tiempo característico del proceso de difusión.

V.2.3.- Célula Asimétrica Clásica.

La impedancia de la célula asimétrica clásica descrita en el apartado III.3.3, en un estado de equilibrio de banda plana y con una longitud mucho mayor que la longitud de Debye característica de la disolución de electrólito, se representa como suma de tres impedancias:

$$Z(j\omega) = Z_1(j\omega) + Z_{2R}(j\omega) + Z_{3C}(j\omega) \quad (5.18)$$

Al igual que en la célula simétrica clásica, la impedancia en el régimen de bajas frecuencias, Z_1 , viene dada por la ecuación 5.2, mientras que la impedancia en el régimen de frecuencias intermedias, Z_{2R} , viene dada por la ecuación 5.9 con la resistencia interfacial R_θ dada ahora por:

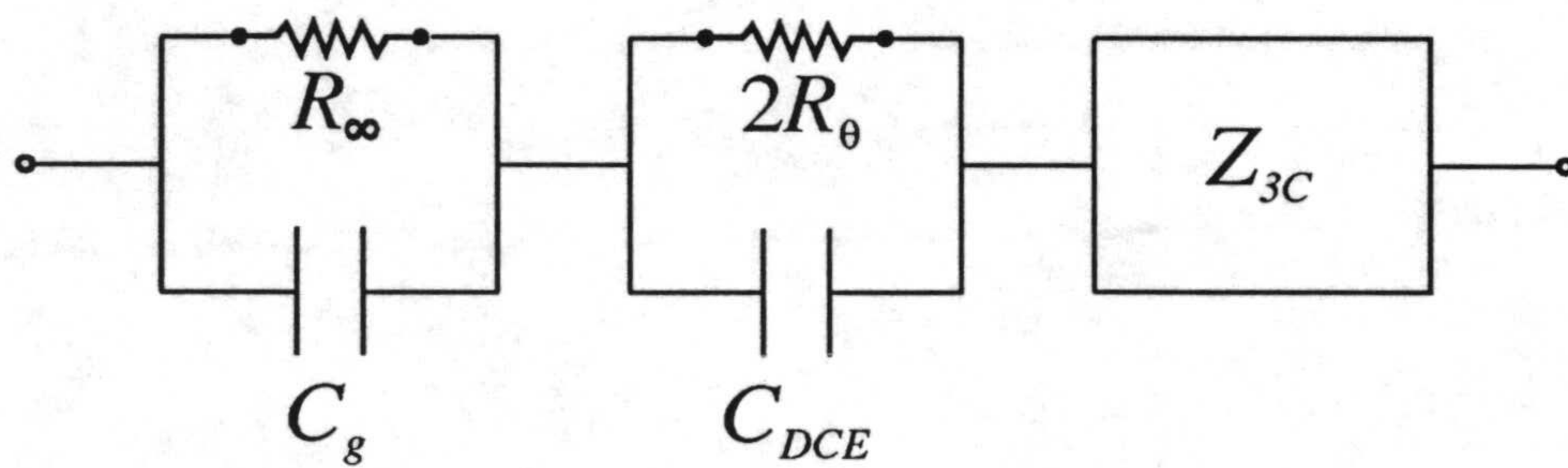
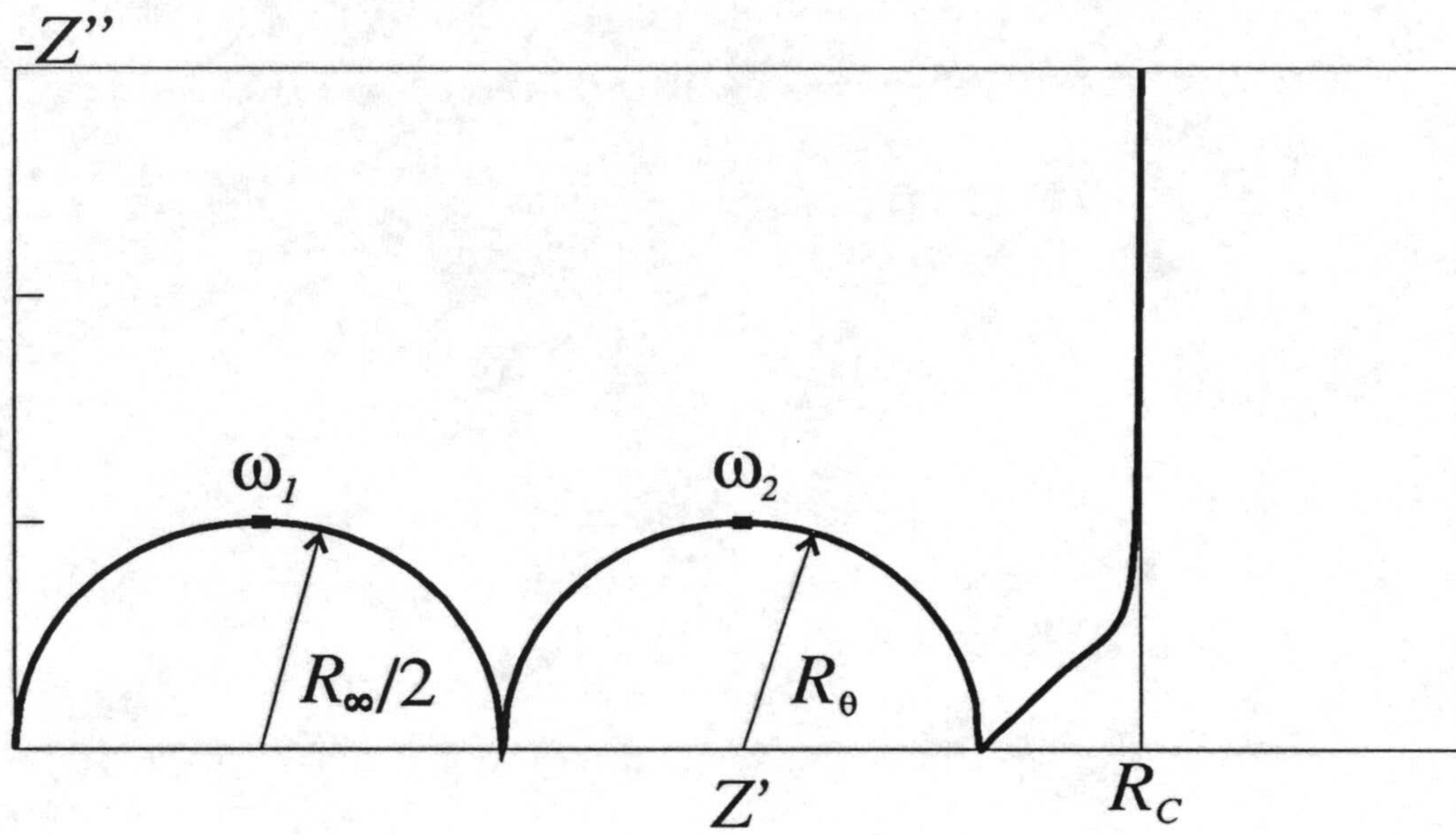


Figura 5.3.- Diagrama de Nyquist de la impedancia característica de una célula asimétrica clásica y circuito eléctrico equivalente.

$$R_{\theta-} = \frac{1}{z_2^2 k_2 C_{2DC}(\xi = -L)} \quad (5.19)$$

La impedancia de la célula asimétrica clásica en el régimen de bajas frecuencias, Z_{3C} , cuando los dos iones tienen el mismo coeficiente de difusión, es [1]:

$$Z_{3C}(j\omega) = R_d \frac{\coth(\sqrt{j\Lambda})}{\sqrt{j\Lambda}} \quad (5.20)$$

donde R_d y Λ vienen dados por las ecuaciones 5.14 y 5.15, respectivamente. El equivalente eléctrico de esta impedancia es una línea de transmisión con impedancia de carga infinita, y al representarla en un diagrama de Nyquist aparece como una línea de 45 grados de pendiente a altas frecuencias y una línea vertical a bajas frecuencias cuya prolongación corta al eje real en la posición $R_C = R_{\infty} + R_{\theta-} + R_{\theta+} + R_d/3$.

En la Figura 5.3 se ha representado el diagrama de Nyquist de la impedancia característica de la célula asimétrica clásica, junto con el circuito eléctrico equivalente normalmente usado en su descripción. La región de bajas frecuencias es la impedancia difusional Z_{3C} correspondiente al proceso de difusión de las especies iónicas presentes en la disolución [38-42].

V.2.4.- Célula con Electrodo Redox.

A diferencia de los sistemas considerados anteriormente, para la célula

electroquímica con tres iones y electrodos redox descrita en el apartado III.3.4, no existe, a nuestro entender, ningún estudio teórico acerca de su impedancia. Sin embargo, y en base a los estudios realizados para células con electrodos redox cuando el transporte de materia está controlado exclusivamente por difusión [43,44], se puede establecer que las resistencias interfaciales, $R_{\theta\pm}$, vienen dadas por:

$$R_{\theta\pm} = \frac{1}{n^2 k^0 c_{1DC}(\xi = \pm L)} \quad (5.21)$$

y la resistencia en continua del sistema, R_{DC} , por:

$$R_{DC} = \frac{2L}{n^2 D_1 c_{1DC}(\xi)} + \frac{2L}{n^2 D_3 c_{3DC}(\xi)} + R_{\theta-} + R_{\theta+} \quad (5.22)$$

V.3.- ESTUDIO DE IMPEDANCIAS MEDIANTE EL MÉTODO DE REDES.

El estudio de la impedancia de un sistema electroquímico mediante el método de redes conlleva la elaboración del modelo en red para dicho sistema y su posterior simulación en el programa PSPICE. El modelo en red proporciona de esta forma un circuito eléctrico equivalente cuya impedancia reproduce *exactamente* la del sistema, independientemente de los valores de los parámetros que lo caracterizan y de las condiciones experimentales. La comparación de los resultados de la simulación con PSPICE de los modelos en red de las diferentes células consideradas en esta memoria, con la impedancia de los circuitos eléctricos equivalentes descritos en el apartado anterior, así como la obtención e interpretación de las impedancias de ciertos sistemas complejos y aún no tratados

con los métodos clásicos, mostrará la utilidad del método de redes en el estudio de impedancias electroquímicas.

V.3.1.- Impedancia de Células con Electrodo Idealmente Polarizables.

En este apartado, consideraremos los mismos sistemas electroquímicos cuyas respuestas transitorias hemos estudiado en el capítulo anterior (apartado IV.2), es decir, un sistema constituido por dos especies iónicas ($m=2$) de cargas $z_1=1$ y $z_2=-1$, y otro constituido por tres especies iónicas ($m=3$) de cargas $z_1=1$, $z_2=2$ y $z_3=-1$, cada uno de ellos situado en una célula de longitud $2L$ con dos electrodos idealmente polarizables en las posiciones $\xi=-L$ y $\xi=L$. Se supone que ambos sistemas se encuentran inicialmente en un estado de equilibrio de banda plana caracterizado por los mismos perfiles de concentraciones iónicas y de potencial eléctrico que los usados en el estudio de la respuesta transitoria (ecuaciones 4.1 y 4.2 para el sistema binario y ecuaciones 4.9 y 4.10 para el sistema ternario), y analizamos sus respuestas a una perturbación de potencial eléctrico externamente aplicada de la forma:

$$\phi(\tau) = \phi_{DC} + \phi_0 e^{j\omega\tau} \quad (5.23)$$

donde ϕ_{DC} es el potencial de polarización, ϕ_0 la amplitud de la señal alterna, ω la frecuencia angular, que viene dada por $\omega=2\pi f$, donde f es la frecuencia, y $j=(-1)^{1/2}$ la unidad imaginaria.

Los modelos en red de estos sistemas son casos particulares del mostrado en la Figura 3.3 con el interruptor en la posición-a, el subcircuito-a y dos flujos iónicos para el sistema binario ($m=2$), y tres para el ternario ($m=3$), los cuales

reproducimos en las Figuras 5.4.a y 5.5.a, respectivamente, a fin de facilitar la lectura de los comentarios que a continuación damos. La simulación de estos modelos con los valores adecuados para los parámetros del sistema, nos permitirá analizar las características de la impedancia de células electroquímicas con electrodos idealmente polarizables. Para ello, el programa PSPICE utiliza el principio de superposición, es decir, en primer lugar se determina el estado estacionario del sistema usando la componente continua de las fuentes independientes, en segundo lugar se linealizan los elementos del modelo en red en torno al estado estacionario anteriormente determinado y, en último lugar, se analiza la red lineal resultante usando la componente alterna de las fuentes independientes. De esta forma, bajo condiciones de pequeña señal, cada una de las variables que intervienen en la descripción del problema pueden expresarse como suma de un término de estado estacionario y de un término dependiente del tiempo. En particular, la corriente eléctrica a través de la célula, I , puede expresarse del siguiente modo:

$$I(\tau) = I_{DC} + I_0 e^{j\omega\tau} \quad (5.24)$$

donde I_0 es la amplitud compleja de la corriente alterna resultante, e I_{DC} la componente continua de dicha corriente, que en este caso es nula puesto que todos los iones están completamente bloqueados en los electrodos. La impedancia electroquímica, Z , viene dada entonces por:

$$Z(j\omega) = \frac{\phi_0}{I_0} = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (5.25)$$

donde Z' y Z'' son sus partes real e imaginaria, respectivamente.

En relación con la determinación de la impedancia de un sistema mediante

el método de redes, hemos de destacar que la impedancia es la función que relaciona la señal alterna de entrada con la de salida pero, dada la linealidad del sistema, es independiente de la amplitud de la señal de entrada, por lo que no se especificará ningún valor concreto para dicha amplitud. Además, la impedancia que se obtiene al perturbar el sistema con un potencial eléctrico alterno es la misma que la que se obtiene al perturbarlo con una corriente eléctrica alterna, de forma que para el análisis en alterna, una vez determinado el estado estacionario, el modelo en red con el interruptor en la posición-a y el subcircuito-a es equivalente al modelo en red con el interruptor en la posición-b y el subcircuito-b (Figura 3.3).

En el diagrama de Nyquist de la Figura 5.4.b se muestran los resultados de la simulación obtenidos para la impedancia de un sistema binario con $D_1=D_2=1$ y $2L=20$, bajo diferentes condiciones de polarización externa, $\phi_{DC}=0, 5$ y 10 , resultados éstos que coinciden con los obtenidos previamente por Franceschetti y Macdonald [8]. El diagrama correspondiente a la situación de equilibrio de banda plana ($\phi_{DC}=0$) muestra una línea vertical a bajas frecuencias y un semicírculo incompleto a altas frecuencias. Comparando con el diagrama mostrado en la Figura 5.1 correspondiente a una célula de mayor longitud, la región semicircular presenta la misma frecuencia de pico (ecuación 5.5), pero se observa una disminución del ancho del diagrama debido a que los dos procesos que describen su respuesta no están perfectamente separados en el dominio del tiempo y el diagrama de Nyquist resultante procede de la superposición de los arcos asociados a cada uno de ellos.

En esta figura puede apreciarse también que al aumentar el potencial de

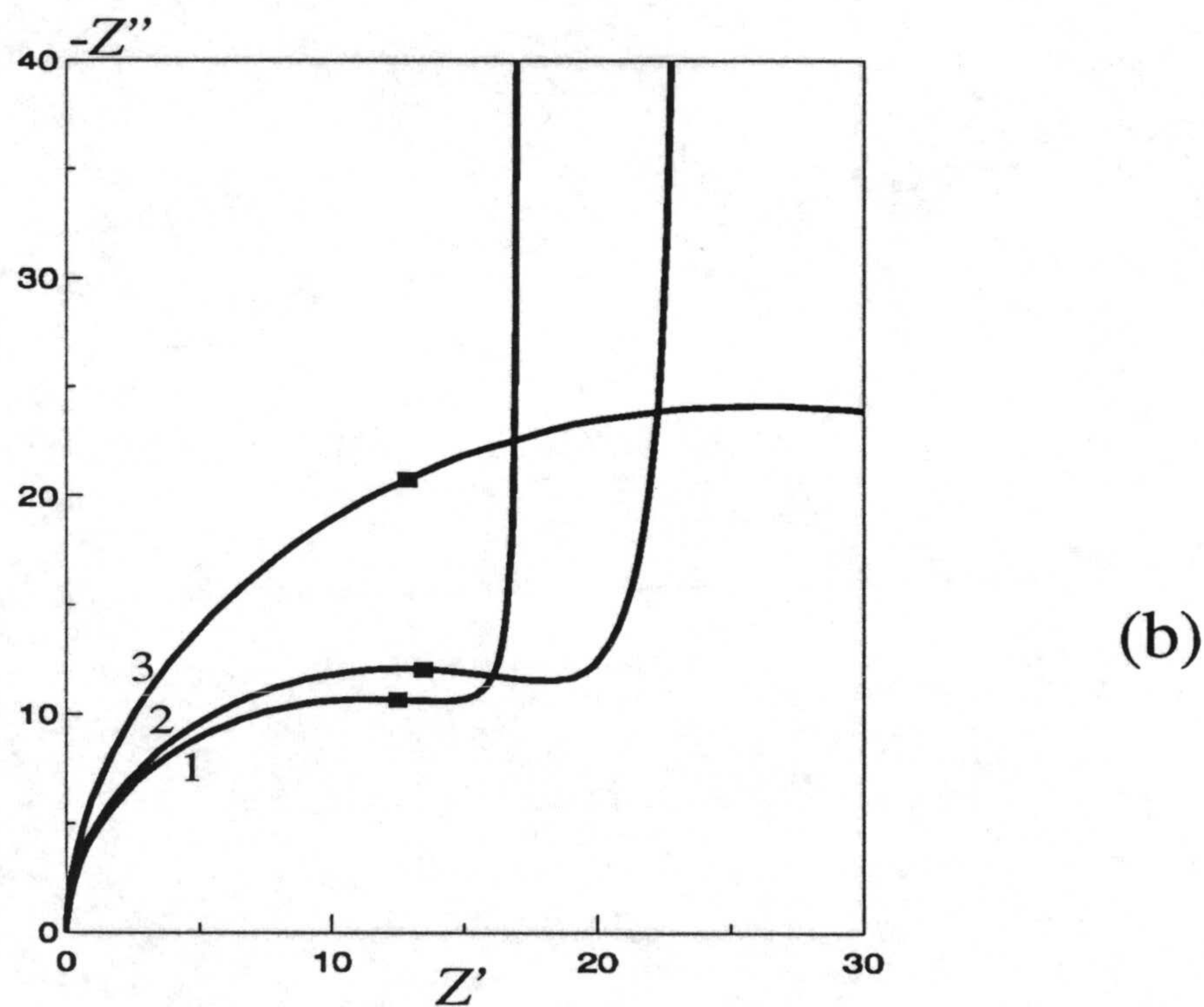
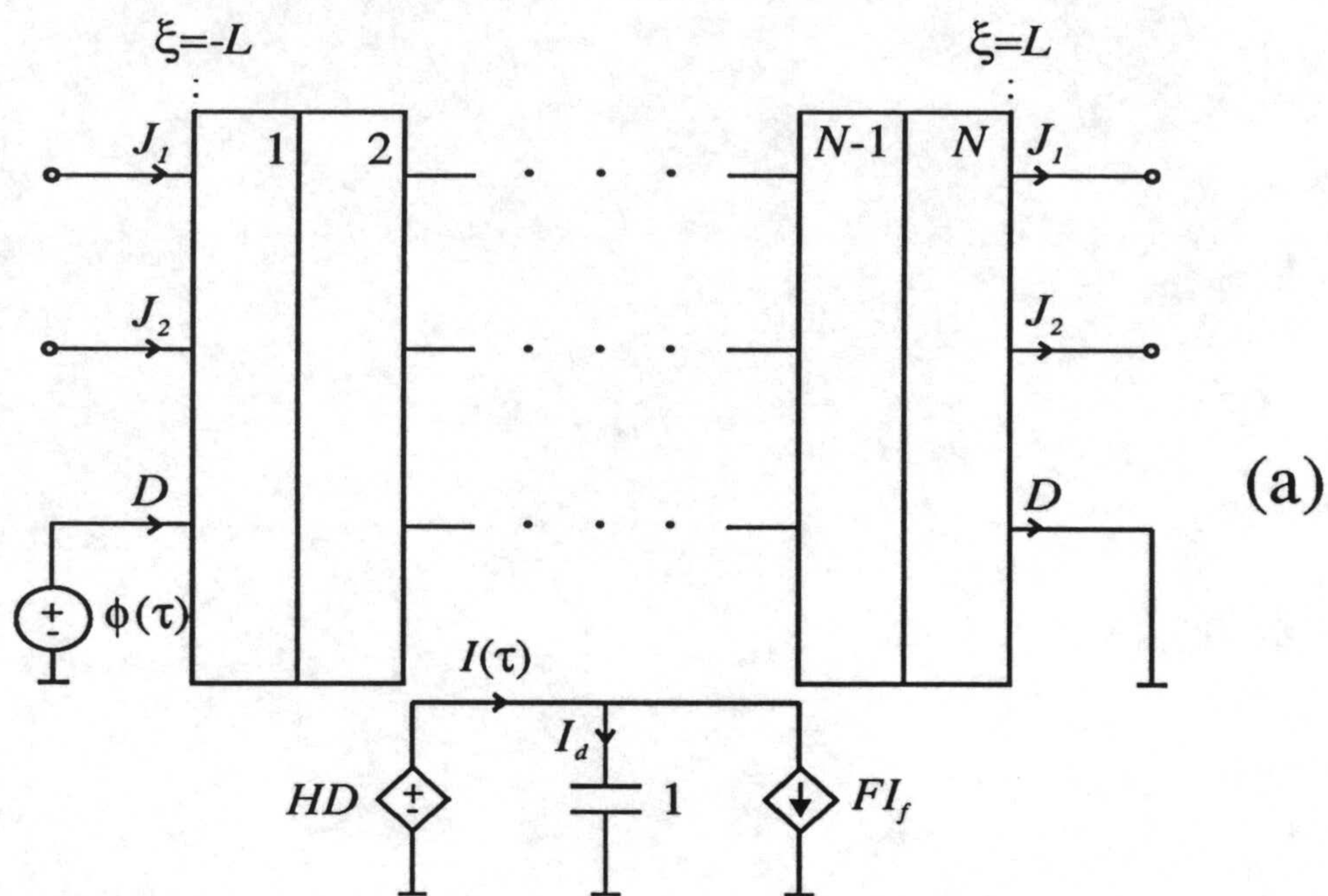


Figura 5.4.- (a) Modelo en red para una célula con dos iones bloqueados en los electrodos. (b) Diagrama de Nyquist de la impedancia de la red mostrada en (a) con $2L=20$ y los potenciales de polarización: (1) $\phi_{DC}=0$, (2) $\phi_{DC}=5$, (3) $\phi_{DC}=10$. Los puntos marcados son para $f_1=0.1$.

polarización aumenta el radio de la región semicircular y disminuye su frecuencia de pico, hecho este último que se deduce del desplazamiento hacia la izquierda observado en la frecuencia de referencia $f_l=0.1$ representada en la Figura 5.4.b. Este comportamiento es debido al solapamiento entre las dobles capas eléctricas que tiene lugar en el estado estacionario de una célula polarizada de longitud comparable a la longitud de Debye [45]. Así, conforme aumenta el valor del potencial de polarización, ϕ_{DC} , disminuyen las concentraciones iónicas estacionarias en el volumen de la célula, aumenta la resistencia de la disolución R_∞ (ecuación 5.3) y, por tanto, aumenta el radio de la región semicircular del diagrama de impedancia, $R_\infty/2$, y disminuye su frecuencia de pico (ecuación 5.5).

Por otra parte, en la Figura 5.5.b se muestran los resultados obtenidos para la impedancia de diferentes sistemas ternarios con $D_1=D_2=D_3=1$ y longitudes $2L=10, 20$ y $2 \cdot 10^4$, en ausencia de polarización externa, $\phi_{DC}=0$. Estos diagramas, que muestran el efecto de la longitud de la célula sobre la impedancia, presentan una región semicircular a altas frecuencias y una línea vertical a bajas frecuencias.

La impedancia obtenida para el sistema de mayor longitud, $2L=2 \cdot 10^4$, coincide con la solución analítica existente para sistemas binarios, hecho éste que nos permite generalizar a un sistema ternario la interpretación de la impedancia de una célula electroquímica con electrodos idealmente polarizables mediante el circuito eléctrico mostrado en la Figura 5.1 [46]. Así, el semicírculo de altas frecuencias se asocia con la carga de la capacidad geométrica, $C_g=5 \cdot 10^{-5}$, en paralelo con la resistencia de la disolución, $R_\infty=8000$, con frecuencia de pico $f_l=0.4$ correspondiente al proceso de conducción de electricidad en la disolución de electrólito, mientras que la línea vertical de bajas frecuencias se asocia con la

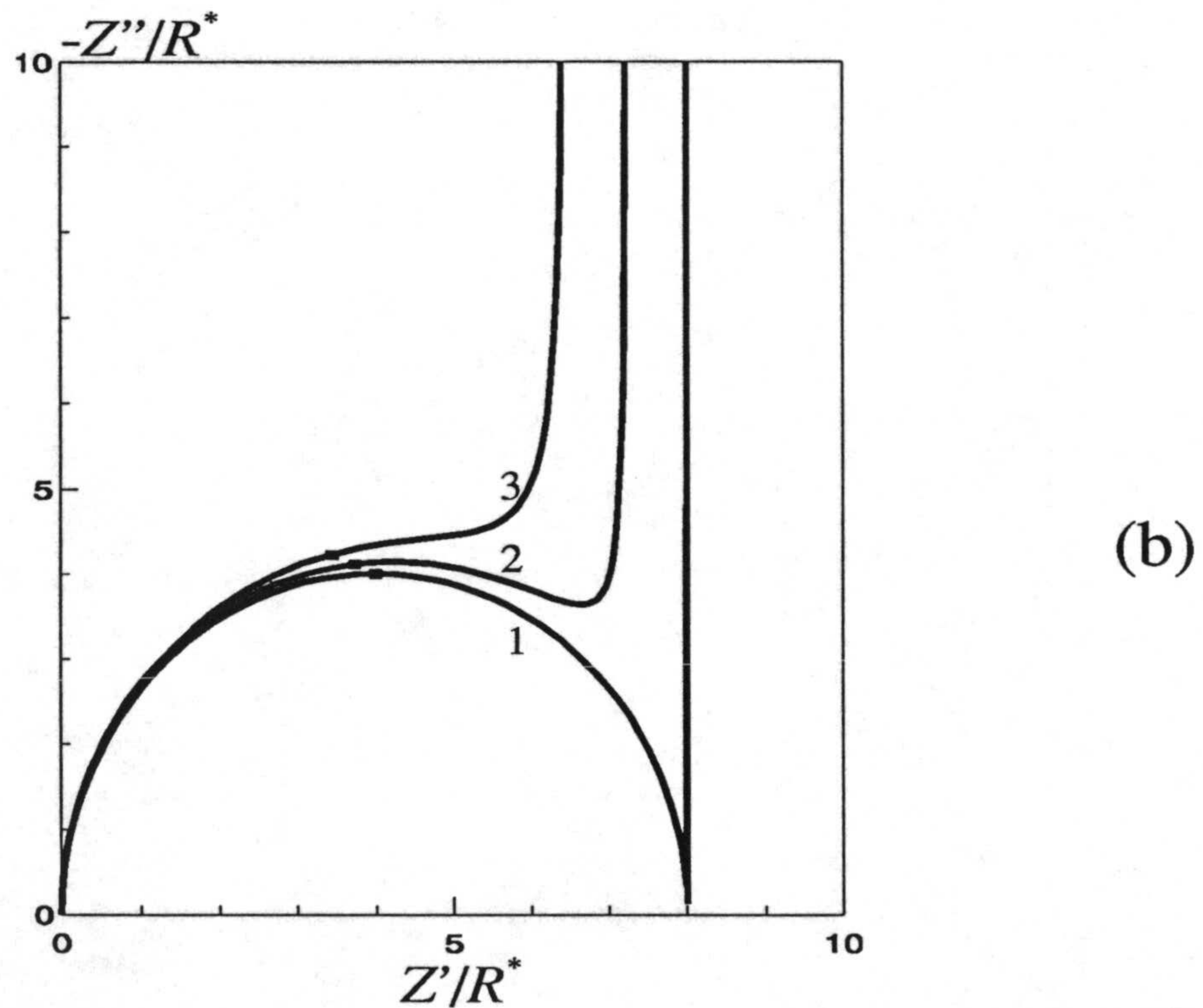
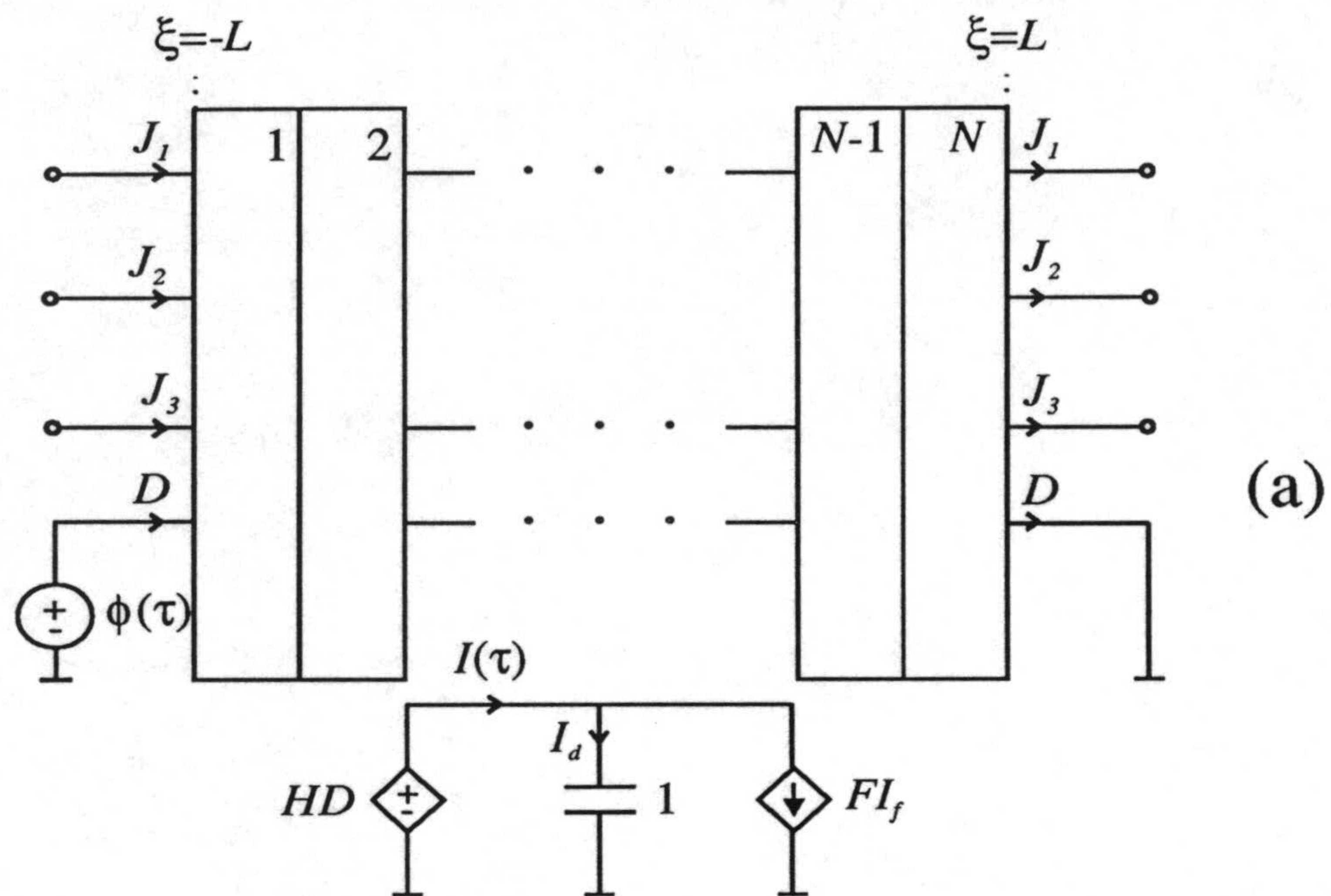


Figura 5.5.- (a) Modelo en red para una célula con tres iones bloqueados en los electrodos. (b) Diagrama de Nyquist de la impedancia de la red mostrada en (a) para las longitudes: (1) $2L=2 \cdot 10^4$, (2) $2L=20$, (3) $2L=10$. Los puntos marcados son para $2\pi f_1 = 1/R_\infty C_g$. En esta figura, $R^* = L/10$.

carga de la capacidad total de las dobles capas eléctricas en las interfases electrodo/disolución de electrólito, $C_{DCE}=0.79$. En base a esta interpretación, podemos establecer la siguiente relación entre el circuito de la Figura 5.1 y el modelo en red de la Figura 5.5.a:

- La resistencia de la disolución, R_{∞} , es la función de transferencia de las ramas del modelo en red constituidas por las fuentes controladas $GJ_{eik}(\pm)$, que representan las contribuciones eléctricas a los flujos iónicos.

- La capacidad geométrica, C_g , es la función de transferencia de la rama del modelo en red constituida por las monpuertas resistivas r_{pk} , que modelan la relación constitutiva del medio.

- La capacidad total de las dobles capas eléctricas, C_{DCE} , es la función de transferencia de todas las fuentes controladas GJ_{pk} del modelo en red, que representan la densidad de carga eléctrica almacenada en la célula.

- La adecuada interconexión entre los anteriores elementos se establece a través del subcircuito del modelo, según el cual la fuente controlada FI_f aparece en paralelo con una monpuerta capacitiva de capacidad unidad, que acopla R_{∞} en paralelo con C_g , y el conjunto en serie con C_{DCE} .

Los resultados obtenidos para las células de longitudes comparables a la longitud de Debye ($2L=10$ y $2L=20$), muestran una disminución del ancho del diagrama de impedancias debido al solapamiento temporal de los procesos de transporte que tienen lugar en el sistema.

Finalmente, en la Figura 5.6 se muestran los resultados obtenidos para la impedancia de un sistema ternario con $D_1=D_2=D_3=1$ y $2L=10$, bajo diferentes condiciones de polarización externa, $\phi_{DC}=0, \pm 2$ y ± 4 . En esta figura se observa

que al aumentar el valor absoluto del potencial de polarización, $|\phi_{DC}|$, aumenta el radio de la región semicircular y disminuye su frecuencia de pico, debido, al igual que en el sistema binario, al solapamiento que se produce entre las dobles capas eléctricas en estado estacionario y cuyos efectos (disminución de las concentraciones iónicas en el volumen de la célula) aumentan con $|\phi_{DC}|$. Asimismo,

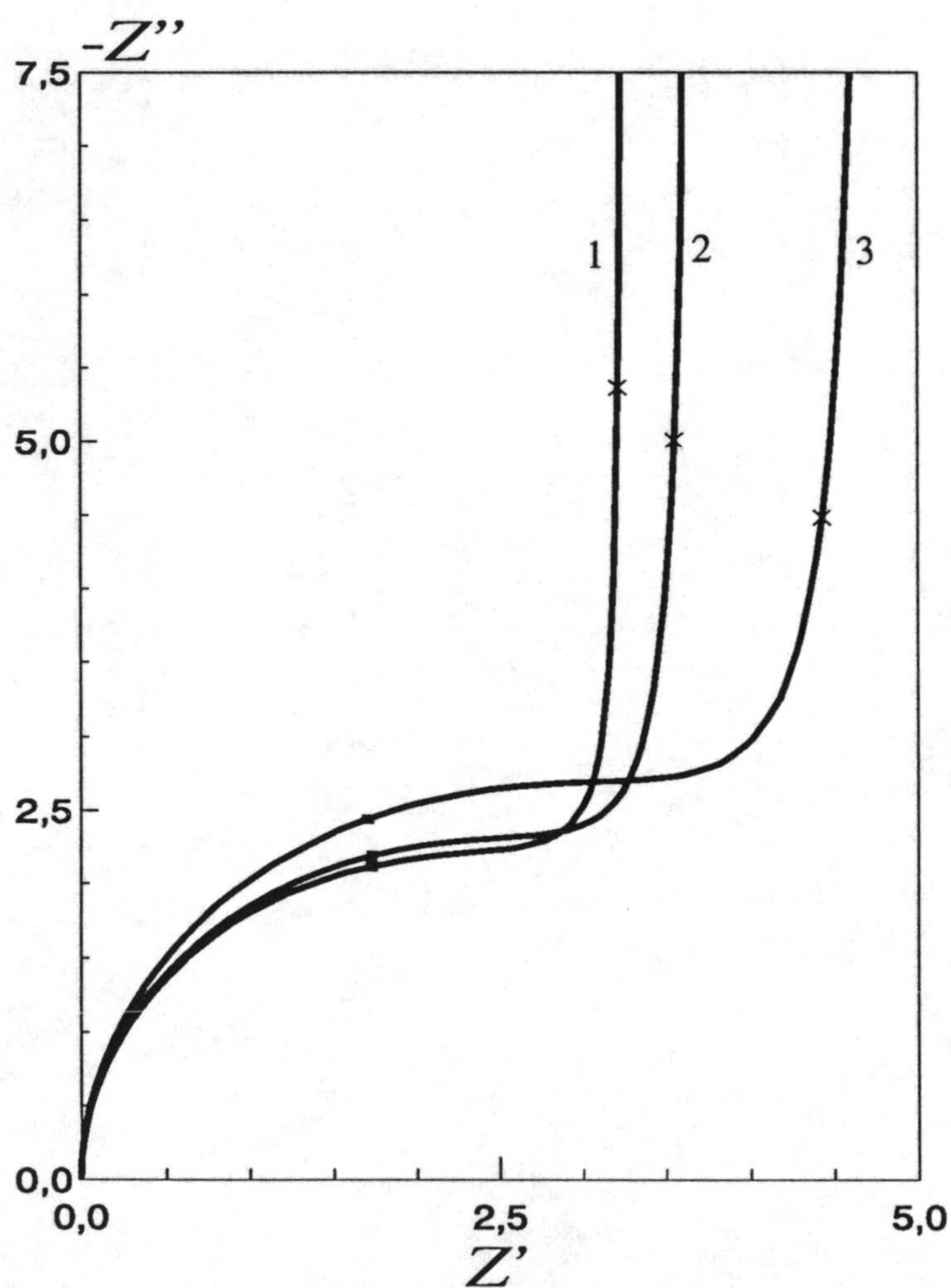


Figura 5.6.- Diagrama de Nyquist de la impedancia de una célula con tres iones bloqueados en los electrodos de longitud $2L=10$, para los potenciales de polarización: (1) $\phi_{DC}=0$, (2) $\phi_{DC}=\pm 2$, (3) $\phi_{DC}=\pm 4$. Los puntos marcados son (\blacksquare) para $f_1=0.4$ y (x) para $f_2=0.04$.

en esta figura se observa que el valor de la parte imaginaria de la impedancia correspondiente a la frecuencia de referencia $f_2=0.04$, disminuye al aumentar el valor absoluto del potencial de polarización, comportamiento éste que refleja un aumento de la capacidad total de las dobles capas eléctricas con $|\phi_{DC}|$ en el intervalo de potenciales considerado [46], como era de esperar en base a la teoría clásica de Gouy-Chapman [32].

V.3.2.- Impedancia de la Célula Simétrica Clásica.

a) *Corriente Eléctrica Controlada Externamente.*

Siguiendo con el esquema que hemos trazado en la realización de esta memoria, pasamos ahora a considerar el caso de la célula simétrica clásica descrita en el apartado IV.3.1. Al igual que allí, se supone que el sistema se encuentra inicialmente en un estado de equilibrio de banda plana caracterizado por los perfiles de concentraciones iónicas y potencial eléctrico dados por las ecuaciones 4.14 y 4.15, respectivamente, y analizamos su respuesta a una perturbación de corriente eléctrica externamente aplicada de la forma:

$$I(\tau) = I_{DC} + I_0 e^{j\omega\tau} \quad (5.26)$$

donde I_{DC} es la corriente eléctrica de polarización e I_0 la amplitud de la corriente alterna de entrada.

El modelo en red de este sistema es el de la Figura 3.4 con el interruptor en la posición-b y el subcircuito-b, y que también mostramos en la Figura 5.7.a. La simulación de este modelo con los valores adecuados para los parámetros del

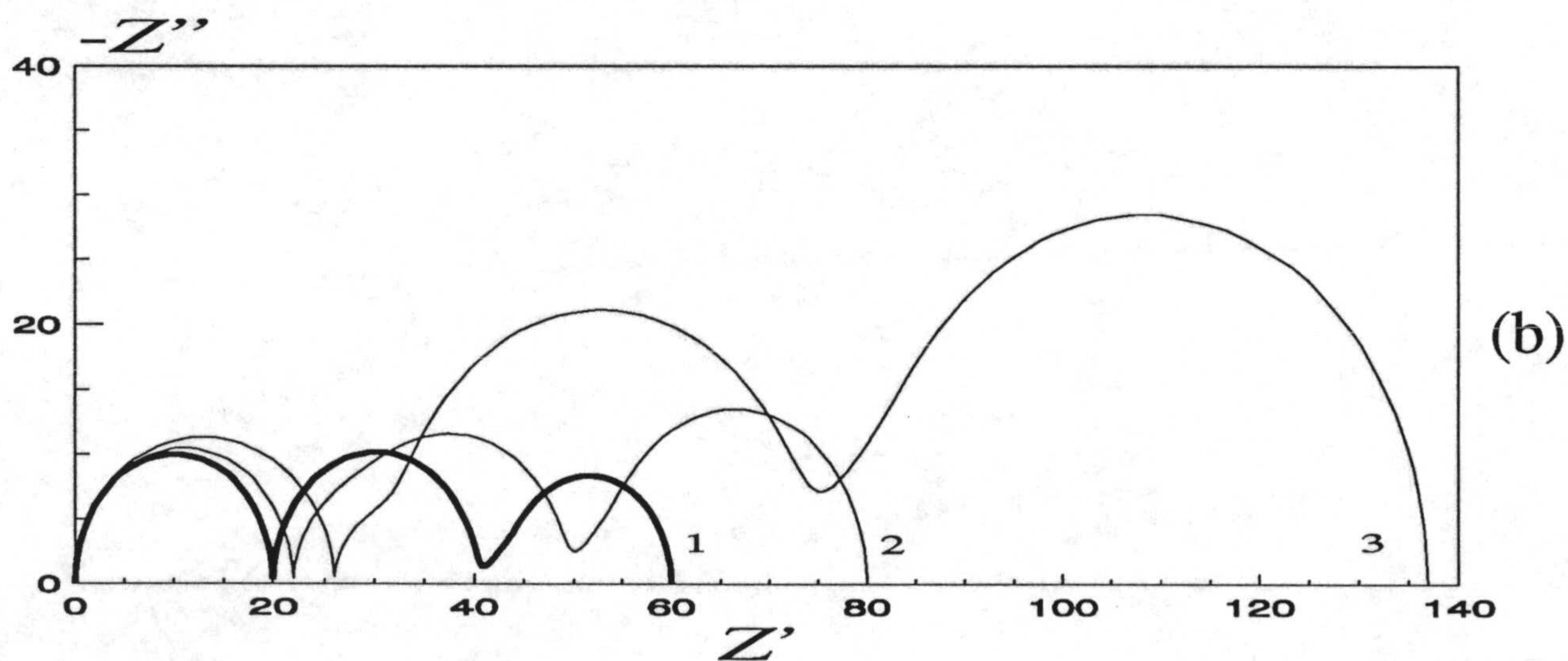
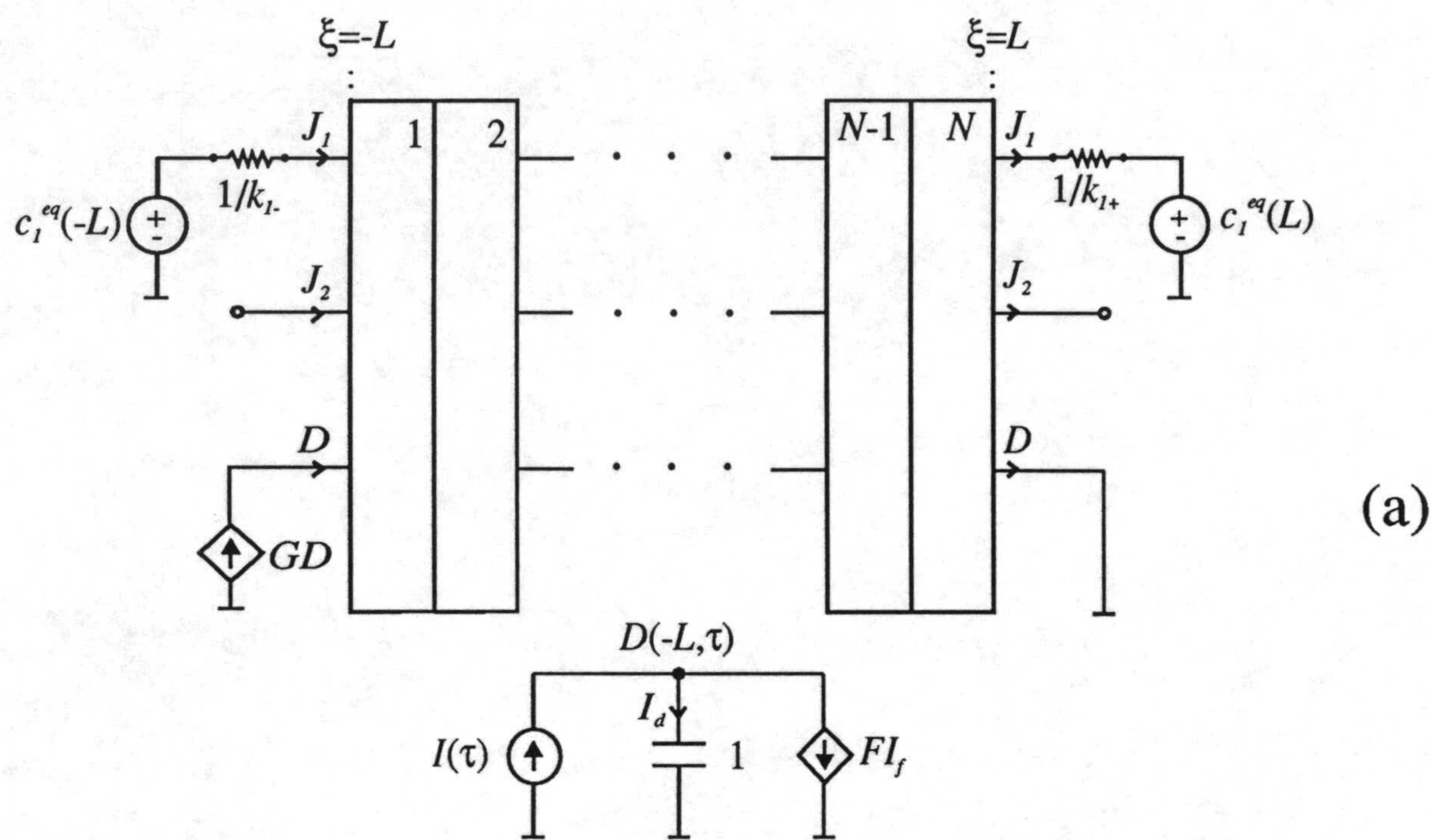


Figura 5.7.- (a) Modelo en red para la célula simétrica clásica en condiciones de corriente eléctrica controlada. (b) Diagrama de Nyquist de la impedancia de la red mostrada en (a) con $2L=2 \cdot 10^4$ e $I_{DC}=0$ (1), ± 0.05 (2) y ± 0.075 (3).

sistema, nos permitirá analizar las características de la impedancia de la célula simétrica clásica en condiciones de corriente controlada. En este caso, la diferencia de potencial a través de la célula puede expresarse del siguiente modo:

$$\phi(-L, \tau) = \phi_{DC}(-L) + \phi_0(-L) e^{j\omega\tau} \quad (5.27)$$

donde $\phi_0(-L)$ es la amplitud compleja de la componente alterna del potencial resultante, y $\phi_{DC}(-L)$ es la componente de estado estacionario de dicho potencial. La impedancia del sistema vendrá entonces dada por:

$$Z(j\omega) = \frac{\phi_0(-L)}{I_0} = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (5.28)$$

En la Figura 5.7.b se muestran, en un diagrama de Nyquist, los resultados obtenidos para la impedancia de una célula simétrica clásica con $D_1=D_2=10^3$, $2L=2 \cdot 10^4$, $c_1^{eq}(-L)=c_1^{eq}(L)=0.5$ y $k_{1-}=k_{1+}=0.2$, bajo diferentes condiciones de polarización externa, $I_{DC}=0, \pm 0.05$ y ± 0.075 .

El diagrama correspondiente al estado de equilibrio de banda plana ($I_{DC}=0$), presenta tres regiones perfectamente diferenciadas y coincide con la solución analítica descrita en el apartado V.2.2 (Figura 5.2). El semicírculo que aparece en la región de altas frecuencias se asocia entonces con la carga de la capacidad geométrica, $C_g=5 \cdot 10^{-5}$, en paralelo con la resistencia de la disolución, $R_\infty=20$, con frecuencia de pico $f_1=160$ correspondiente al proceso de conducción de electricidad en la disolución de electrolito. El semicírculo de frecuencias intermedias se asocia con la carga de la capacidad total de las dobles capas eléctricas, $C_{DCE}=0.5$, en paralelo con la resistencia interfacial total, $2R_\theta=20$, con frecuencia de pico $f_2=0.016$ correspondiente al proceso de transferencia de carga

entre la disolución y los electrodos. La región de bajas frecuencias es la impedancia difusional dada por la ecuación 5.13 y corresponde al proceso de difusión de las dos especies iónicas presentes en la disolución. El ancho y la frecuencia de pico de esta región difusional son $R_d=20$ y $f_3=4\cdot 10^{-6}$, respectivamente, y la resistencia en continua del sistema es $R_{DC}=60$. En base a esta interpretación, podemos establecer que los elementos eléctricos $R_{\theta_{\pm}}$, Z_{3R} y R_{DC} , que además de R_{∞} , C_g y C_{DCE} se utilizan para describir la impedancia de la célula simétrica clásica, presentan la siguiente relación con los elementos del modelo en red de la Figura 5.7.a:

- Las resistencias interfaciales R_{θ_-} y R_{θ_+} son las funciones de transferencia de las monpuertas resistivas de resistencias $1/k_{I-}$ y $1/k_{I+}$, respectivamente.

- La impedancia difusional Z_{3R} es la función de transferencia de las ramas del modelo en red constituidas por los elementos R_{dik} y C_{dk} .

- La resistencia en continua, R_{DC} , es la función de transferencia de la rama del modelo en red correspondiente a la especie iónica electroactiva, dejando en circuito abierto todas las monpuertas capacitivas.

Los resultados obtenidos para la impedancia cuando $I_{DC}\neq 0$, muestran que el radio del semicírculo de altas frecuencias aumenta con el valor absoluto de la corriente de polarización y tiene una menor frecuencia de pico ($f_I=140$ para $|I_{DC}|=0.05$ y $f_I=100$ para $|I_{DC}|=0.075$). Este comportamiento se debe a un aumento de la resistencia de la disolución R_{∞} , originado por la disminución de las concentraciones iónicas estacionarias respecto de la situación inicial de banda plana en una de las mitades de la célula, ya que el estado estacionario de una célula simétrica clásica polarizada se caracteriza por la existencia de regiones de carga espacial en las interfases y por una variación lineal de los perfiles de

concentraciones iónicas en el volumen de la célula [4]. Asimismo, el tamaño del arco interfacial aumenta con el valor absoluto de la corriente de polarización y tiene una menor frecuencia de pico ($f_2=6\cdot 10^{-3}$ para $|I_{DC}|=0.05$ y $f_2=2\cdot 10^{-3}$ para $|I_{DC}|=0.075$), debido al aumento que se produce en una de las resistencias interfaciales originado por la disminución de la concentración estacionaria del catión en una de las interfases. Además, estos arcos interfaciales aparecen distorsionados puesto que los procesos de transferencia de carga entre la disolución y los electrodos son completamente diferentes en cada interfase, debido a la asimetría de las dobles capas eléctricas en el estado estacionario. Finalmente, el tamaño de la región difusional aumenta conforme aumenta el valor absoluto de la corriente de polarización, debido tanto al aumento de la resistencia de la disolución, R_∞ , como al aumento de las resistencias interfaciales $R_{\theta\pm}$, pero mantiene la misma forma y prácticamente la misma frecuencia de pico, $f_3=4\cdot 10^{-6}$.

b) *Potencial Eléctrico Controlado Externamente.*

Consideremos ahora la respuesta de la misma célula simétrica clásica a una diferencia de potencial eléctrico externamente aplicada dada por la ecuación 5.23. En este caso, el modelo en red del sistema es el mostrado en la Figura 3.4, con el interruptor en la posición-a y el subcircuito-a, tal y como se reproduce en la Figura 5.8.a.

En la Figura 5.8.b se muestran los resultados de la simulación obtenidos para la impedancia de la célula simétrica cuya respuesta transitoria se ha considerado en el apartado IV.3.1, es decir, $D_1=D_2=1$, $2L=20$, $c_1^{eq}(-L)=c_1^{eq}(L)=0.5$, $k_{1-}=k_{1+}=0.2$ y diferentes condiciones de polarización externa, $\phi_{DC}=0$ y 4.

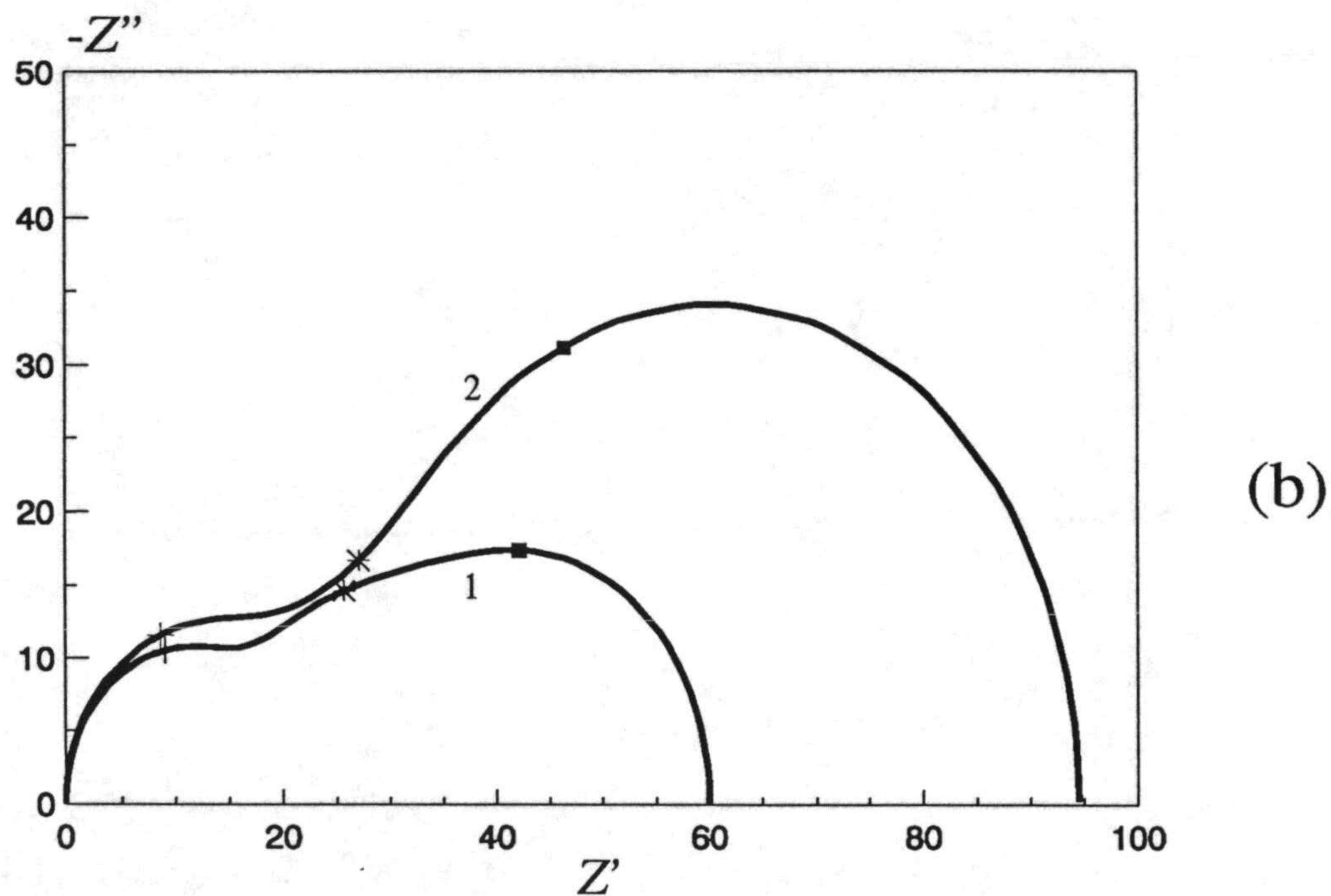
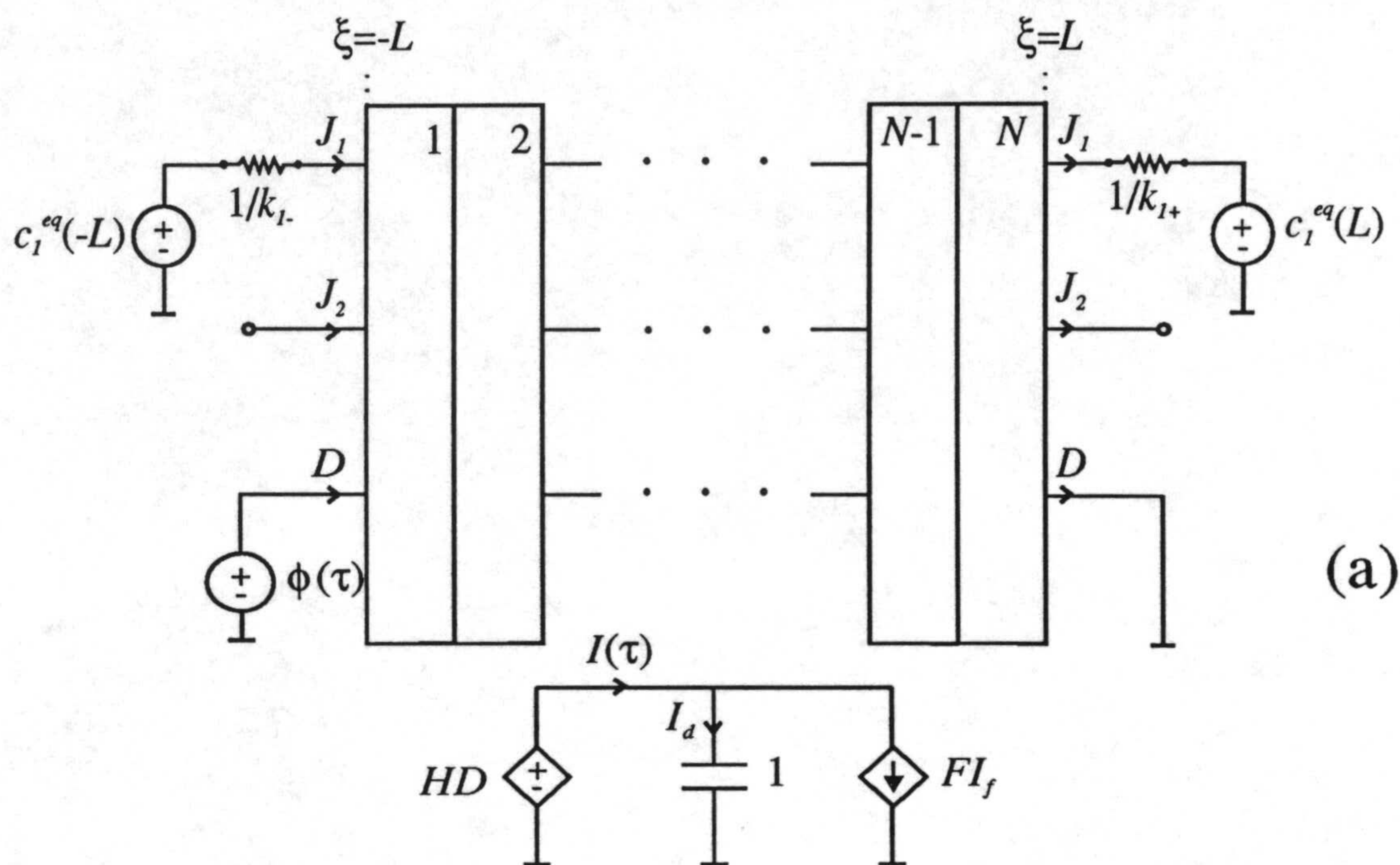


Figura 5.8.- (a) Modelo en red para la célula simétrica clásica en condiciones de potencial eléctrico controlado. (b) Diagrama de Nyquist de la impedancia de la red mostrada en (a) con $2L=20$ y $\phi_{DC}=0$ (1) y ± 4 (2). Los puntos marcados son (+) para $2\pi f_1=1/R_{\infty}C_g$, (*) para $2\pi f_2=1/2R_{\theta}C_{DCE}$ y (■) para $2\pi f_3=2.53D_1/L^2$.

En el diagrama correspondiente al estado de equilibrio de banda plana ($\phi_{DC}=0$), se pueden distinguir tres regiones cuyas frecuencias de pico o centrales obedecen las expresiones teóricas establecidas para una célula de mayor longitud, por lo que pueden asociarse a los mismos procesos. Sin embargo, debido al pequeño espesor de la célula, se produce un solapamiento temporal de estos procesos y el diagrama de Nyquist resultante procede de la superposición de los arcos asociados a cada uno de ellos. Por otra parte, el valor obtenido para la resistencia en continua del sistema, $R_{DC}=60$, coincide con el que se obtiene a partir de la ecuación 5.17, resultado éste que concuerda con los tratamientos analíticos al ser dicha ecuación válida para cualquier valor de la longitud de la célula [12].

En el diagrama correspondiente al sistema polarizado con $\phi_{DC}=4$, se observa, al igual que en el sistema de mayor longitud (Figura 5.7), un aumento del radio de la región semicircular de altas frecuencias, una disminución de su frecuencia de pico y un aumento de la resistencia en continua del sistema, R_{DC} , respecto de la situación de banda plana, debido tanto al aumento de la resistencia de la disolución, R_{∞} , como al aumento de las resistencias interfaciales, $R_{\theta_{\pm}}$. Sin embargo, a diferencia del resultado obtenido en el caso anterior, se observa un ligero desplazamiento hacia la izquierda de la frecuencia de pico de la región difusional, f_3 . Este hecho se debe a que el aumento que se produce en las resistencias interfaciales es tal, que los arcos interfacial y difusional aparecen completamente superpuestos y, por tanto, la región de bajas frecuencias no corresponde a un proceso simple con una frecuencia de pico perfectamente definida.

V.3.3.- Impedancia de la Célula Asimétrica Clásica.

Pasamos ahora a analizar la impedancia electroquímica de la célula asimétrica clásica cuya respuesta transitoria hemos estudiado en el apartado IV.3.2. Se supone que el sistema se encuentra inicialmente en un estado de equilibrio de banda plana caracterizado por los perfiles de concentraciones iónicas y potencial eléctrico dados por las ecuaciones 4.17 y 4.18, respectivamente, y analizamos su respuesta a una perturbación de potencial eléctrico externamente aplicada dada por la ecuación 5.23.

El modelo en red del sistema corresponde al de la Figura 3.5, con el interruptor en la posición-a y el subcircuito-a, y que mostramos nuevamente en la Figura 5.9.a. En la Figura 5.9.b se muestran los resultados obtenidos de la simulación con PSPICE de este modelo en red con los valores de los parámetros: $D_1=D_2=10^3$, $2L=2\cdot 10^4$, $c_1^{eq}(L)=c_2^{eq}(-L)=0.5$ y $k_{2-}=k_{1+}=0.2$, bajo diferentes condiciones de polarización externa, $\phi_{DC}=0$ y ± 2 .

El diagrama de impedancia en el plano complejo correspondiente al estado de equilibrio de banda plana ($\phi_{DC}=0$), presenta tres regiones perfectamente diferenciadas y coincide con la solución analítica descrita en el apartado V.2.3. El semicírculo de altas frecuencias se asocia con la carga de la capacidad geométrica, $C_g=5\cdot 10^{-5}$, en paralelo con la resistencia de la disolución, $R_\infty=20$, con frecuencia de pico $f_l=160$ correspondiente al proceso de conducción de electricidad en la disolución de electrolito. El semicírculo de frecuencias intermedias se asocia con la carga de la capacidad total de las dobles capas eléctricas, $C_{DCE}=0.5$, en paralelo con la resistencia interfacial total, $2R_\theta=20$, con

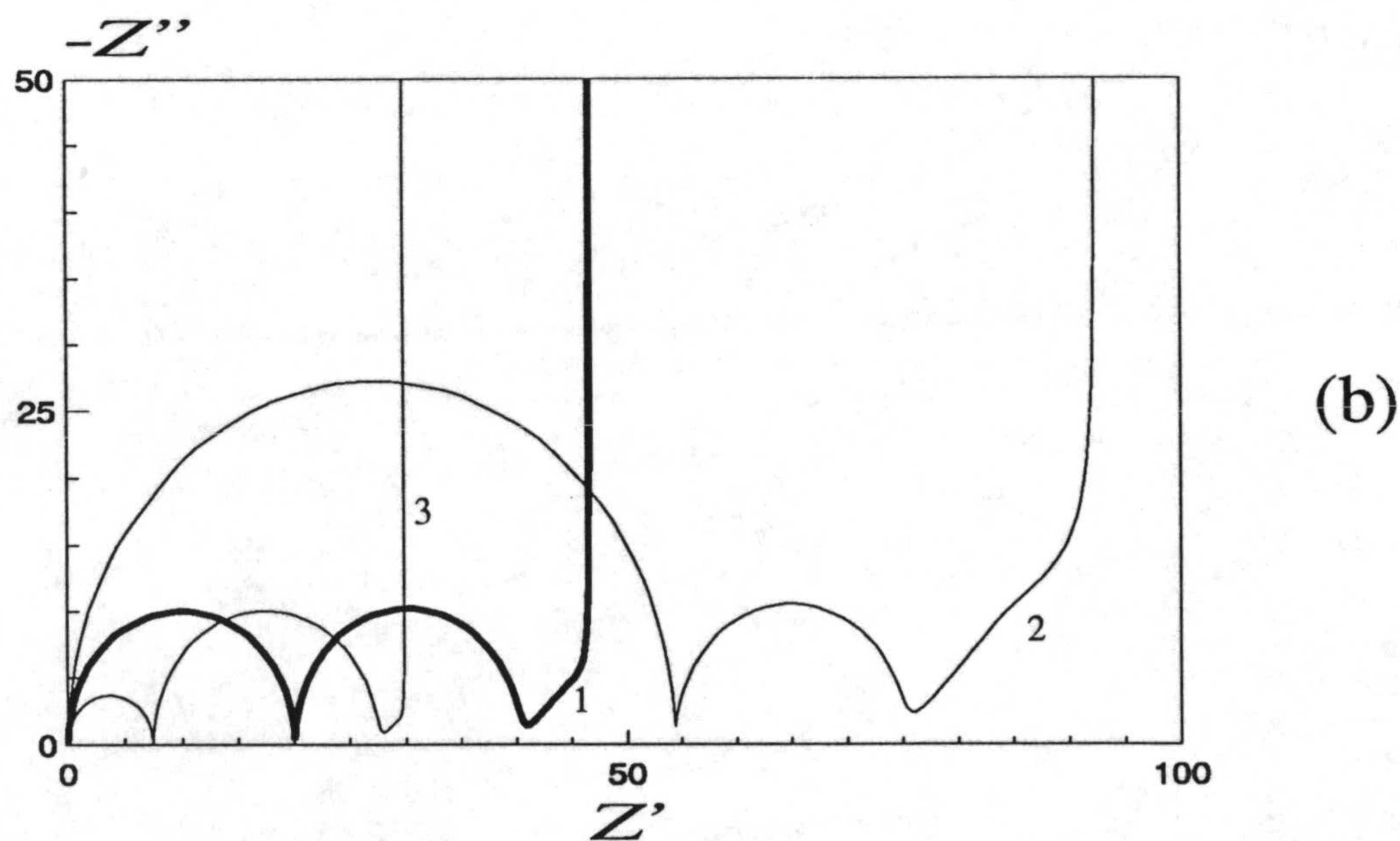
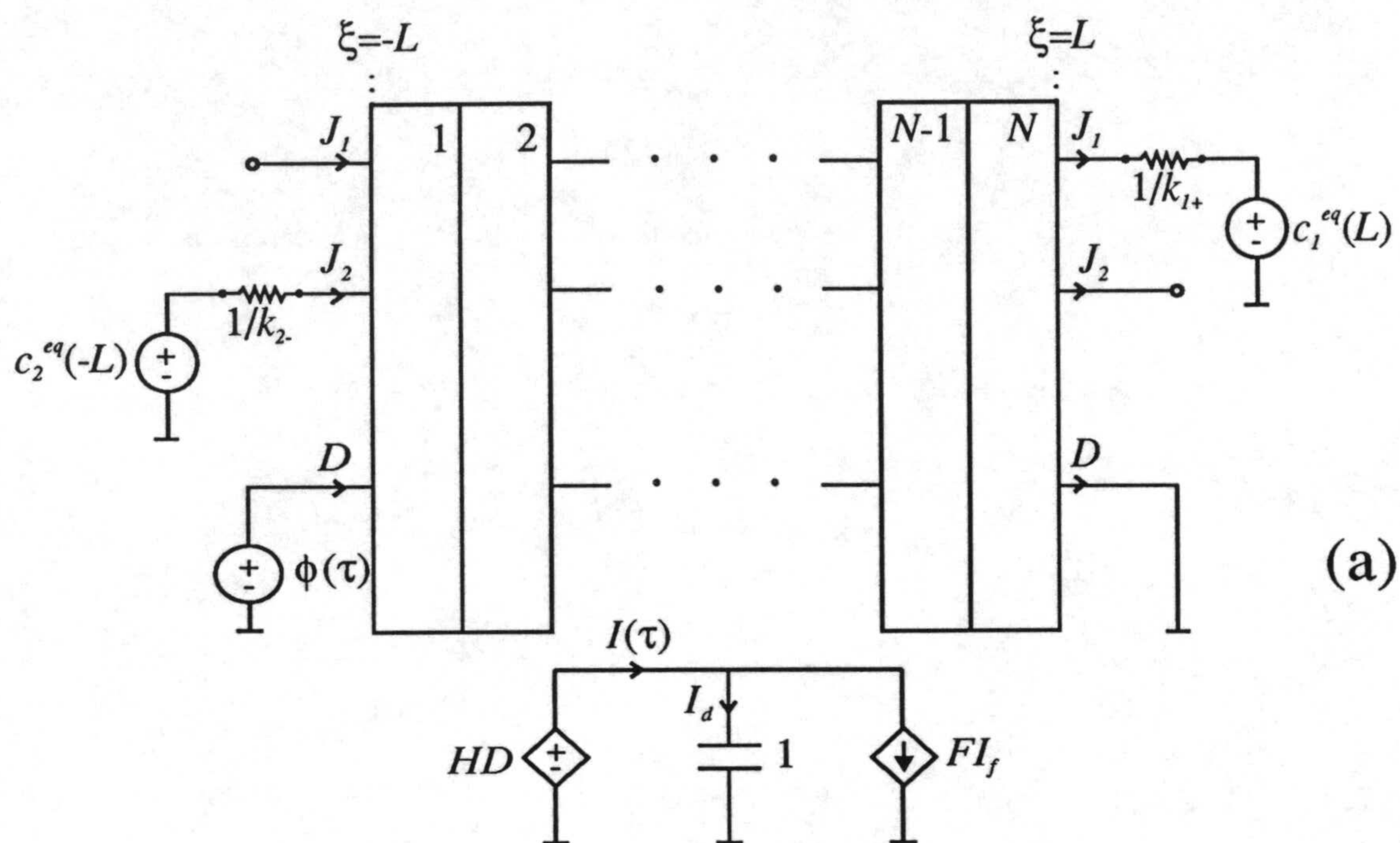


Figura 5.9.- (a) Modelo en red para la célula asimétrica clásica. (b) Diagrama de Nyquist de la impedancia de la red mostrada en (a) con $2L=2 \cdot 10^4$ y $\phi_{DC}=0$ (1), 2 (2) y -2 (3).

frecuencia de pico $f_2=0.016$ correspondiente al proceso de transferencia de carga entre la disolución y los electrodos. La región de bajas frecuencias es la impedancia difusional dada por la ecuación 5.20, su ancho es $R_\infty/3$ y, como corresponde al proceso de difusión de las dos especies iónicas presentes en la disolución, está representada en el modelo en red de la Figura 5.9.a mediante la función de transferencia de las ramas constituidas por los elementos R_{dik} y C_{dk} .

En la Figura 5.9.b se observa que las características de los diagramas de impedancia correspondientes a células asimétricas polarizadas ($|\phi_{DC}| \neq 0$), dependen del signo del potencial eléctrico, hecho éste no observado en los restantes tipos de células electroquímicas considerados en esta memoria. Así, cuando el potencial de polarización es negativo ($\phi_{DC}=-2$), se produce una disminución del radio del semicírculo geométrico respecto de la situación de banda plana y un aumento de su frecuencia de pico ($f_1=400$), atribuible a un aumento de la resistencia de la disolución, R_∞ , originado por el aumento de las concentraciones iónicas estacionarias en el volumen de la disolución debido a los procesos de inyección de carga que tienen lugar en ambas interfases. Cuando el potencial de polarización es positivo ($\phi_{DC}=2$), se produce un aumento del radio del semicírculo geométrico respecto del caso de banda plana y una disminución de su frecuencia de pico ($f_1=60$), ya que ahora las concentraciones iónicas estacionarias en el volumen de la disolución disminuyen debido a los procesos de extracción de carga que tienen lugar en ambas interfases. Asimismo, los resultados obtenidos muestran que el radio del semicírculo interfacial no depende del potencial de polarización, mientras que su frecuencia de pico aumenta conforme aumenta dicho potencial ($f_2=8 \cdot 10^{-3}$ para $\phi_{DC}=-2$ y $f_2=2 \cdot 10^{-2}$ para $\phi_{DC}=2$). Este comportamiento refleja una disminución totalmente justificada [32] de la capacidad total de las dobles capas

eléctricas, C_{DCE} , al aumentar el potencial ϕ_{DC} , y una independencia de las resistencias interfaciales, $R_{\theta\pm}$, con el potencial de polarización, puesto que al no existir corriente eléctrica en estado estacionario, las concentraciones iónicas estacionarias de las especies electroactivas en las interfases son las mismas que las del estado inicial del sistema. Finalmente, en la Figura 5.9.b se observa que el tamaño de la región difusional aumenta con el potencial de polarización, ϕ_{DC} , debido al aumento de la resistencia de la disolución, R_{∞} , pero mantiene la misma forma, independientemente del valor de dicho potencial.

Por otra parte, en la Figura 5.10 se muestran los resultados obtenidos para la impedancia de la célula asimétrica cuya respuesta transitoria se ha considerado en el capítulo anterior, es decir, $D_1=D_2=1$, $2L=20$, $c_1^{eq}(L)=c_2^{eq}(-L)=0.5$, $k_2=k_{1+}=0.2$, y diferentes condiciones de polarización externa, $\phi_{DC}=0$ y ± 4 .

En el diagrama correspondiente al estado de equilibrio de banda plana ($\phi_{DC}=0$), se pueden distinguir tres regiones: una línea vertical a bajas frecuencias y dos regiones con tendencia semicircular, cuyas frecuencias de pico obedecen las expresiones teóricas establecidas para los semicírculos geométrico e interfacial en una célula de mayor longitud. Esta impedancia se interpreta de la misma forma que la impedancia de la Figura 5.9.b, pero, debido al pequeño espesor de la célula, los procesos que la definen no están perfectamente separados en el dominio del tiempo y el diagrama de Nyquist resultante procede de la superposición de los arcos asociados a cada uno de ellos.

Todos los resultados obtenidos para la impedancias correspondientes a sistemas polarizados muestran las mismas características que las encontradas para

una célula de mayor longitud. Sin embargo, para $\phi_{DC}=4$ las concentraciones iónicas del estado estacionario aumentan fuertemente respecto de la situación de banda plana y la impedancia refleja un comportamiento semejante al de una célula con electrodos idealmente polarizables en la región de altas frecuencias.

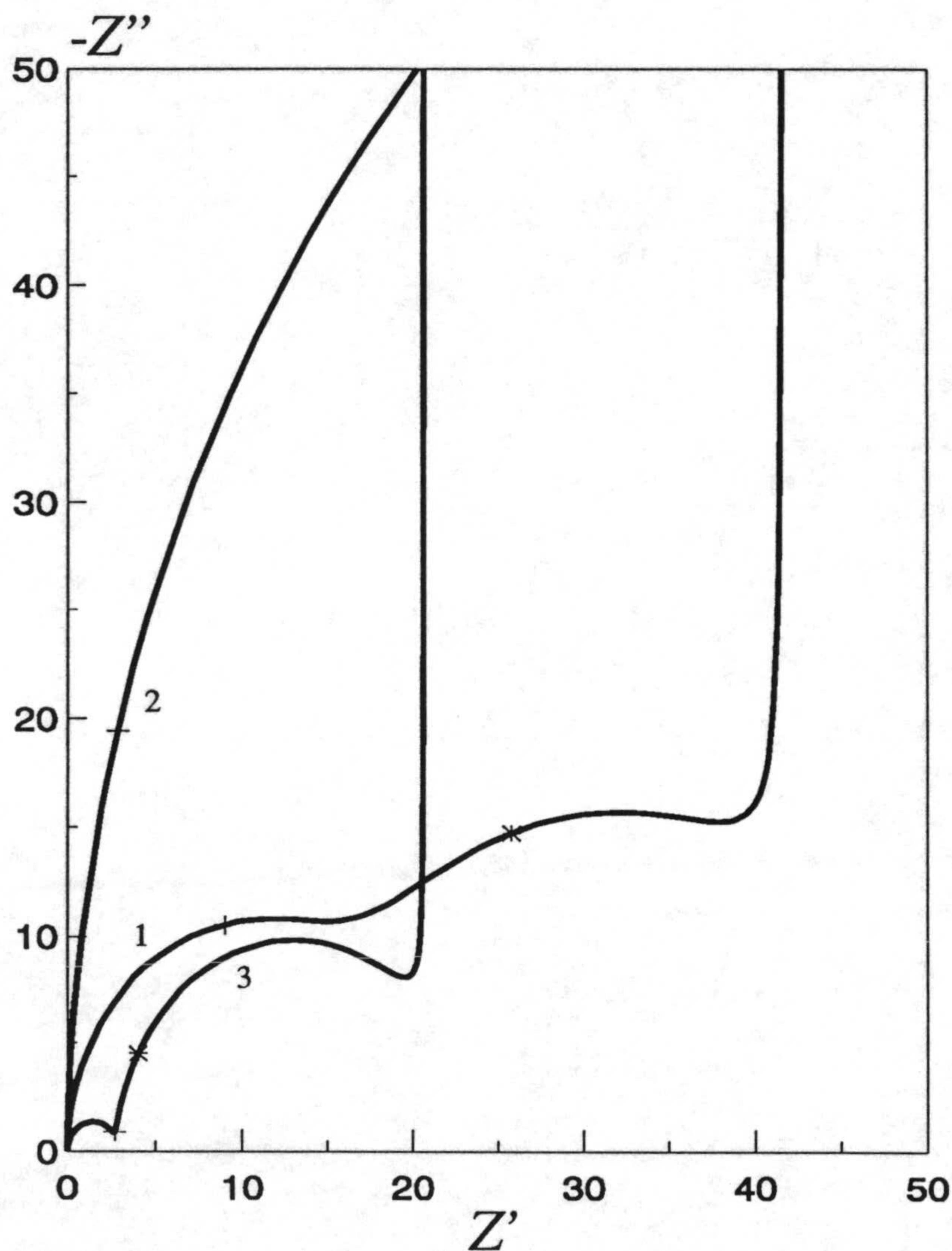


Figura 5.10.- Diagrama de Nyquist de la impedancia de una célula asimétrica clásica con $2L=20$ y $\phi_{DC}=0$ (1), 4 (2) y -4 (3). Los puntos marcados son (+) para $2\pi f_1=1/R_{\infty}C_g$ y (*) para $2\pi f_2=1/2R_{\theta}C_{DCE}$.

V.3.4.- Impedancia de Células con Electrodo Redox.

a) Corriente Eléctrica Controlada Externamente.

Para finalizar este capítulo, consideramos el caso de una célula electroquímica con electrodos redox constituida por tres especies iónicas ($m=3$) de cargas $z_1=2$, $z_2=-1$ y $z_3=3$ y de longitud $2L$. Se supone que el sistema se encuentra inicialmente en un estado de equilibrio de banda plana, caracterizado por los siguientes perfiles de concentraciones iónicas y de potencial eléctrico:

$-L \leq \xi \leq L$:

$$c_1^0(\xi) = 0.1, \quad c_2^0(\xi) = 0.5, \quad c_3^0(\xi) = 0.1 \quad (5.29)$$

$$\phi^0(\xi) = 0 \quad (5.30)$$

y analizamos su respuesta a una perturbación de corriente eléctrica externamente aplicada de la forma dada por la ecuación 5.26.

El modelo en red del sistema es el de la Figura 3.6 con el interruptor en la posición-b y el subcircuito-b, y que de nuevo mostramos en la Figura 5.11.a, tal y como se ha hecho en las anteriores células analizadas. La Figura 5.11.b muestra los resultados obtenidos para la impedancia por simulación con PSPICE de este modelo en red, con $D_1=D_2=D_3=10^4$, $2L=2 \cdot 10^4$, $k^0=0.5$, $\phi^0=0$ y $\alpha=0.5$, bajo diferentes condiciones de polarización externa, $I_{DC}=0$, ± 0.0025 y ± 0.005 .

El diagrama correspondiente al estado de equilibrio de banda plana ($I_{DC}=0$), presenta tres regiones perfectamente diferenciadas, cada una de las cuales puede

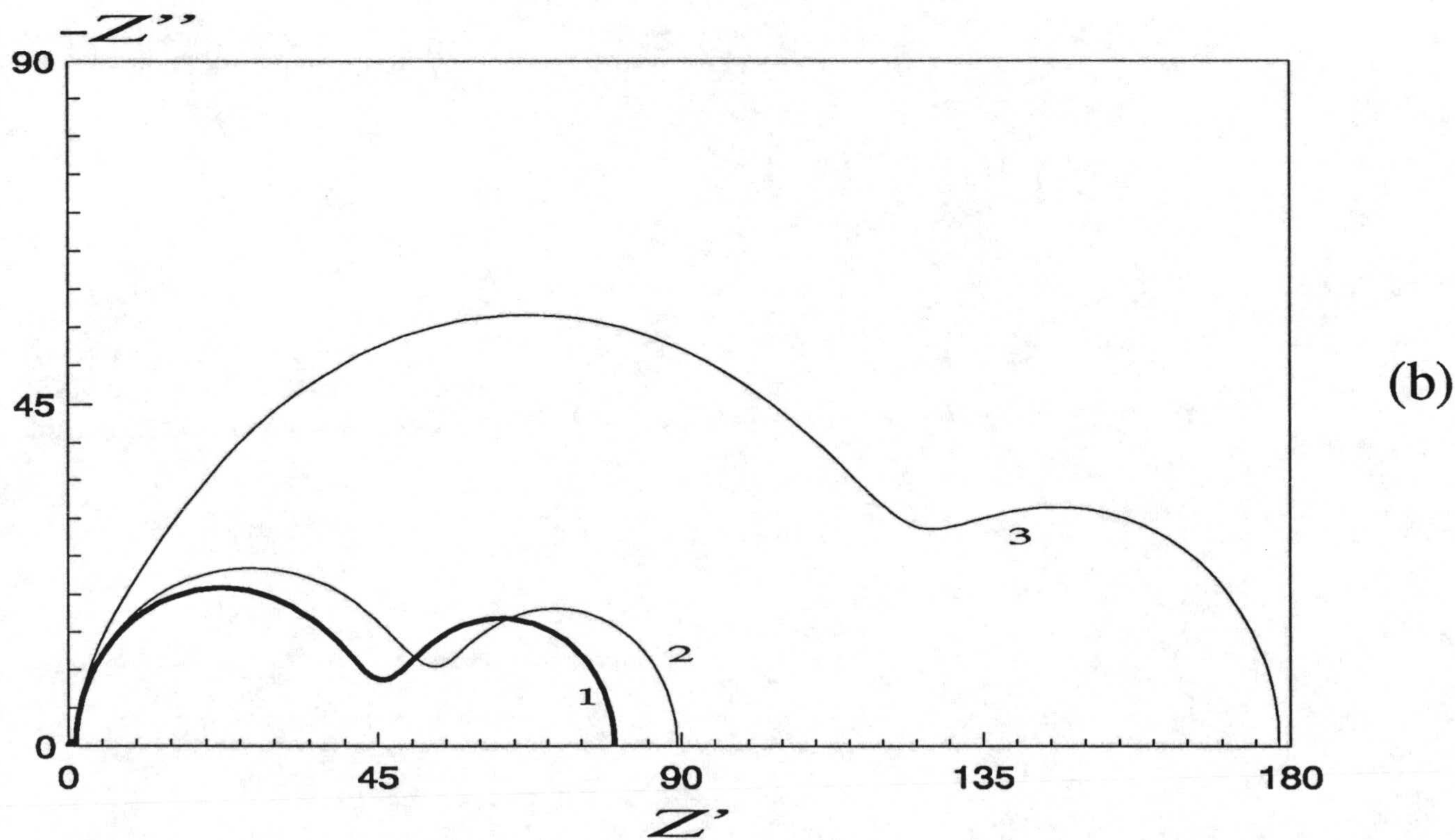
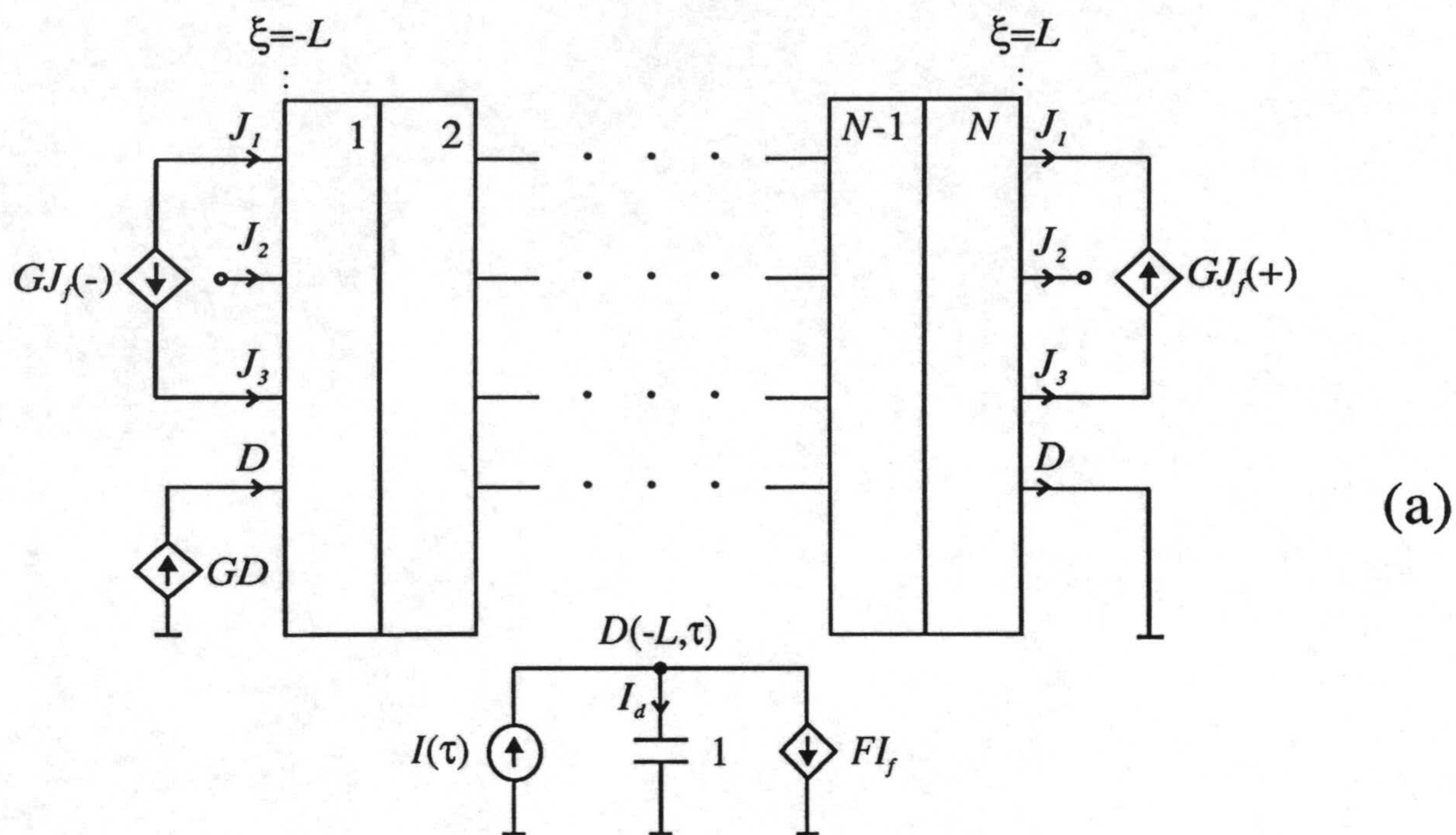


Figura 5.11.- (a) Modelo en red para una célula con electrodos redox en condiciones de corriente controlada. (b) Diagrama de Nyquist de la impedancia de la red mostrada en (a) con $2L=2 \cdot 10^4$ e $I_{DC}=0$ (1), ± 0.0025 (2) y ± 0.005 (3).

asociarse a un proceso simple [29]. Los resultados obtenidos en el régimen de altas frecuencias coinciden con la impedancia dada por la ecuación 5.2, de forma que podemos asociar el semicírculo de altas frecuencias con la carga de la capacidad geométrica, $C_g=5 \cdot 10^{-5}$, en paralelo con la resistencia de la disolución, $R_\infty=1.1$, con frecuencia de pico $f_1=3 \cdot 10^3$ correspondiente al proceso de conducción de electricidad en la disolución de electrólito. Los resultados obtenidos en el régimen de frecuencias intermedias se aproximan a la impedancia dada por la ecuación 5.9 con las resistencias interfaciales de la ecuación 5.21, de forma que podemos asociar el semicírculo de frecuencias intermedias con la carga de la capacidad total de las dobles capas eléctricas, $C_{DCE}=0.67$, en paralelo con la resistencia interfacial total, $2R_\theta=40$, con frecuencia de pico $f_2=6 \cdot 10^3$ correspondiente al proceso de transferencia de carga electrónica entre la disolución y los electrodos. La región de bajas frecuencias es entonces una impedancia difusional con frecuencia de pico $f_3=4 \cdot 10^{-5}$ correspondiente al proceso de difusión de las tres especies iónicas presentes en la disolución. Finalmente, el resultado obtenido para la resistencia en continua del sistema, $R_{DC}=80$, coincide con la solución analítica dada por la ecuación 5.22.

En base a estos resultados podemos establecer ahora que las resistencias interfaciales $R_{\theta-}$ y $R_{\theta+}$ son, respectivamente, las funciones de transferencia de las fuentes controladas $GJ_{\lambda(-)}$ y $GJ_{\lambda(+)}$ del modelo en red de la Figura 5.11.a, mientras que la resistencia en continua, R_{DC} , es la función de transferencia del subcircuito de dicho modelo formado por las ramas correspondientes a las especies electroactivas dejando en circuito abierto las monopuertas capacitivas.

Los diagramas de Nyquist de las impedancias correspondientes a células

polarizadas ($|I_{DC}| \neq 0$), muestran que el semicírculo geométrico es independiente del valor de la corriente de polarización, hecho éste debido a que la resistencia de la disolución, R_{∞} , se mantiene constante al variar dicha corriente, puesto que los perfiles de concentraciones iónicas estacionarias en el volumen de una célula redox polarizada coinciden con los perfiles del estado de equilibrio de banda plana [47]. Asimismo, en estos diagramas se observa, al igual que en la célula simétrica clásica, un aumento del tamaño del arco interfacial al aumentar el valor absoluto de la corriente de polarización, $|I_{DC}|$, debido a la disminución de las concentraciones iónicas interfaciales de las especies electroactivas en una de las interfases. Además, estos arcos aparecen también distorsionados puesto que los procesos de transferencia de carga electrónica entre la disolución y los electrodos son completamente diferentes en cada interfase, y sus frecuencias de pico son $f_2 = 4 \cdot 10^{-3}$ para $|I_{DC}| = 0.0025$ y $f_2 = 10^{-3}$ para $|I_{DC}| = 0.005$. También en este caso, los resultados obtenidos muestran que el tamaño de la región difusional aumenta con el valor absoluto de la corriente de polarización, debido ahora únicamente al aumento de las resistencias interfaciales, $R_{\theta_{\pm}}$, pero mantiene la misma forma y prácticamente la misma frecuencia de pico, $f_3 = 4 \cdot 10^{-5}$.

b) *Potencial Eléctrico Controlado Externamente.*

Finalmente, consideremos la célula electroquímica con electrodos redox cuyo estado de equilibrio y respuesta transitoria se estudió en el capítulo anterior (apartado IV.4). Se supone que el sistema se encuentra inicialmente en un estado electroneutro de no equilibrio, caracterizado por los perfiles de concentraciones iónicas y de potencial eléctrico dados por las ecuaciones 4.22 y 4.23, respectivamente. Una vez más, para caracterizar el transporte iónico en dicha

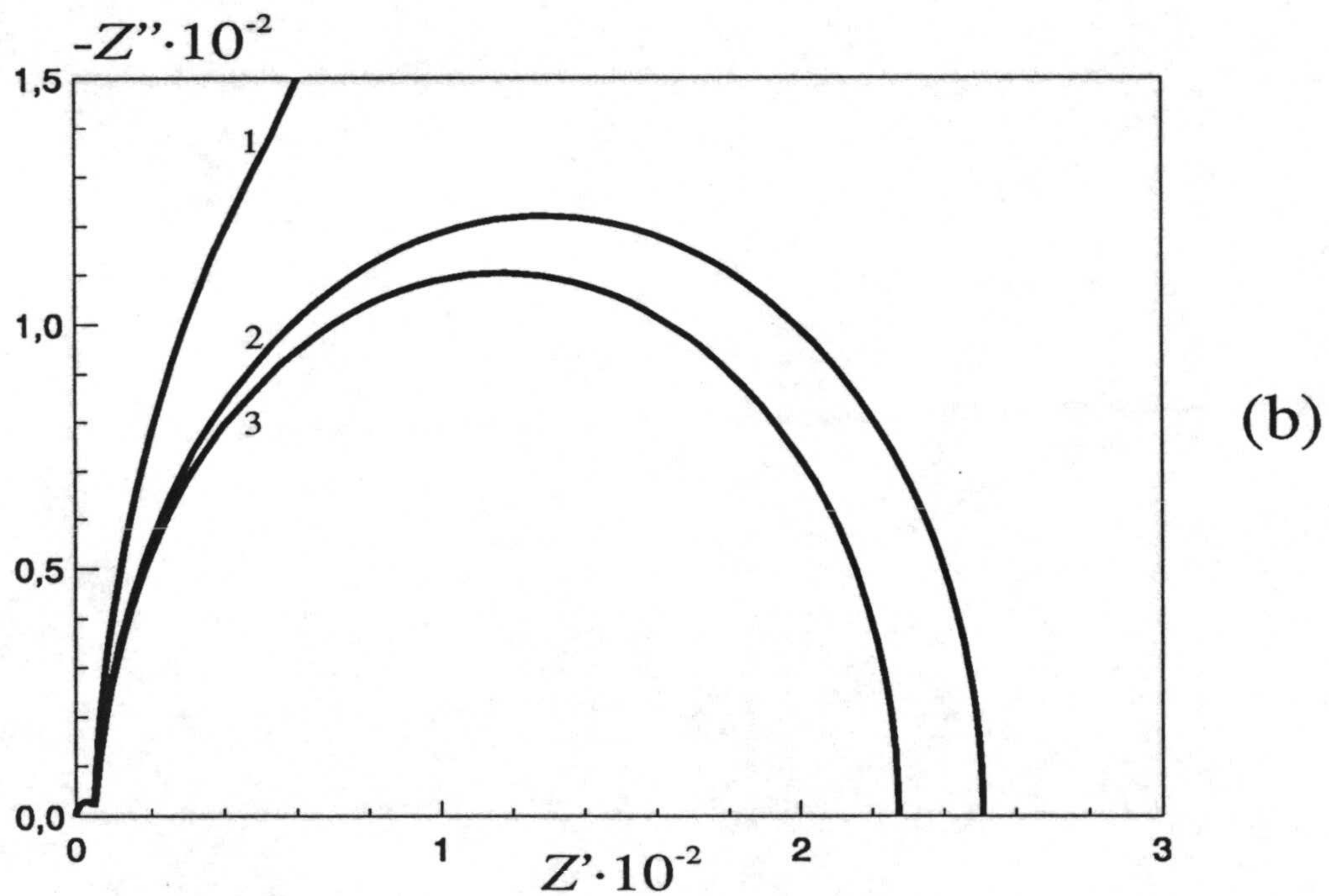
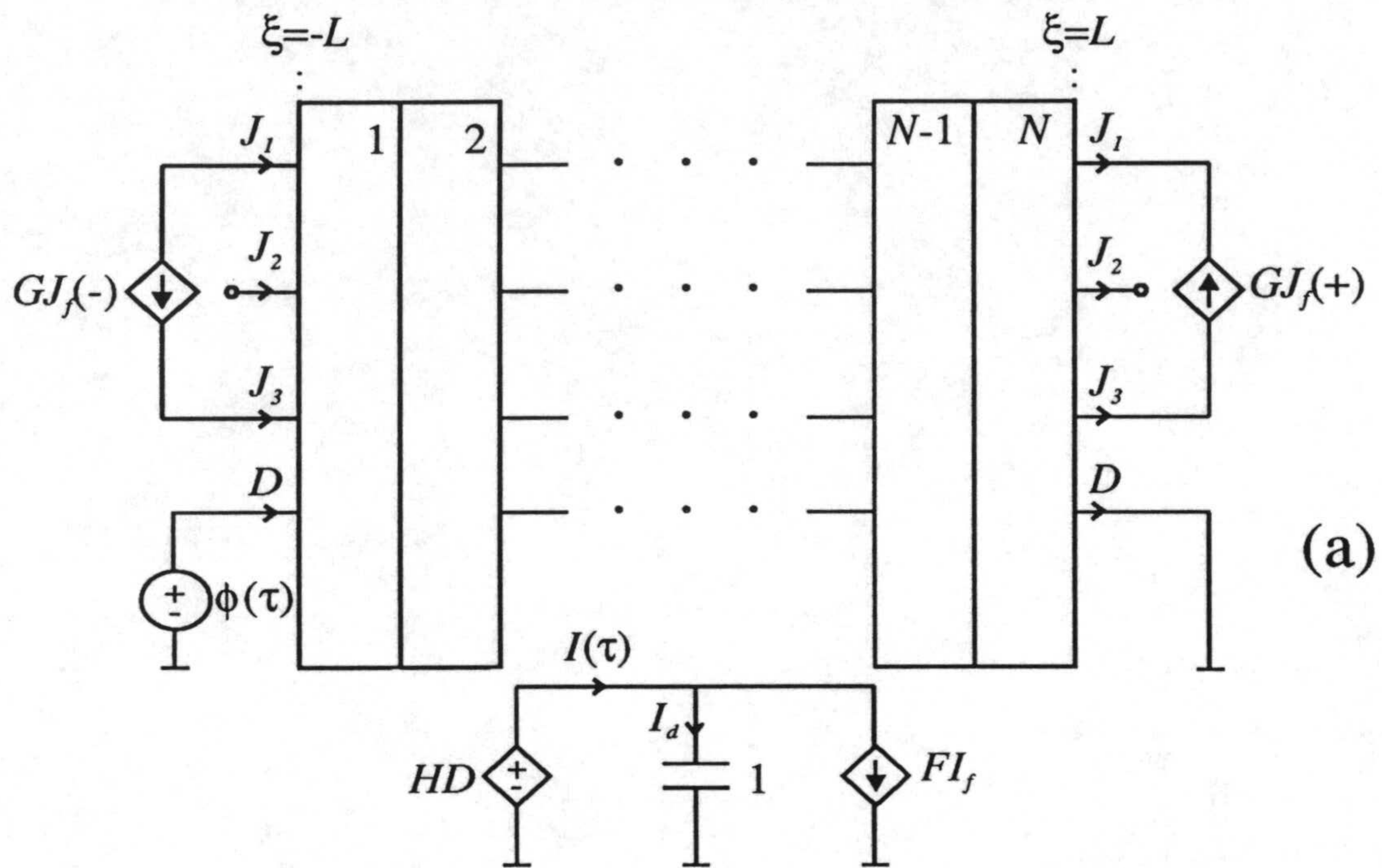


Figura 5.12.- (a) Modelo en red para una célula con electrodos redox en condiciones de potencial controlado. (b) Diagrama de Nyquist de la impedancia de la red mostrada en (a) con $2L=20$ y $k^0=0.1$ (1), 1 (2) y 10^6 (3).

célula, analizamos su respuesta a una perturbación de potencial eléctrico dada por la ecuación 5.23. En este caso, el modelo en red del sistema es el mostrado en la Figura 3.6, con el interruptor en la posición-a y el subcircuito-a, y que reproducimos en la Figura 5.12.a.

En la Figura 5.12.b se muestran los resultados obtenidos para la impedancia mediante la simulación con PSPICE de este modelo en red, con $D_1=D_2=D_3=1$, $2L=20$, $\alpha=0.5$, $\phi^0=0$, $\phi_{DC}=0$, y diferentes valores de la constante de velocidad estándar, k^0 . El diagrama de Nyquist obtenido para $k^0=1$ muestra dos semicírculos: un semicírculo geométrico con frecuencia de pico $f_1=0.5$, y otro semicírculo con frecuencia de pico $f_2=7 \cdot 10^{-4}$, que podemos asociar, debido al pequeño espesor de la célula, a la superposición de los arcos correspondientes a los procesos de transferencia de carga interfacial y difusional. A la vista de los diagramas de Nyquist representados en la Figura 5.12.b, podemos concluir, de nuevo, que el comportamiento del sistema para $k^0=1$ es prácticamente similar al comportamiento de un sistema con reacciones de electrodo reversibles ($k^0=10^6$). Asimismo, para una constante de velocidad estándar, k^0 , de un orden de magnitud inferior, $k^0=0.1$, comienza a observarse un comportamiento similar al de los electrodos idealmente polarizables debido a la gran resistencia que los electrodos oponen al paso de la corriente eléctrica, aunque para cualquier $k^0>0$ la curva de impedancia corta al eje real en el límite de frecuencia nula [48].

V.4.- REFERENCIAS.

- [1] J.R. Macdonald (Ed.), Impedance Spectroscopy, Wiley, NY, 1987.
- [2] J.R. Macdonald, J. Chem. Phys., 58 (1973) 4982.

-
- [3] J.R. Macdonald, *J. Chem. Phys.*, 60 (1974) 343.
- [4] T.R. Brumleve, R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 90 (1978) 1.
- [5] F.S. Stover, T.R. Brumleve, R.P. Buck, *Anal. Chim. Acta*, 109 (1979) 259.
- [6] F.S. Stover, R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 107 (1980) 165.
- [7] T.R. Brumleve, R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 126 (1981) 55.
- [8] D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.*, 100 (1979) 583.
- [9] J.R. Macdonald, *J. Chem. Phys.*, 61 (1974) 3977.
- [10] J.R. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.*, 53 (1974) 1.
- [11] J.R. Macdonald, D.R. Franceschetti, *J. Chem. Phys.*, 68 (1978) 1614.
- [12] D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.*, 82 (1977) 271.
- [13] D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.*, 87 (1978) 419.
- [14] J.R. Macdonald, D.R. Franceschetti, *J. Electroanal. Chem.*, 99 (1979) 283.
- [15] D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald, *Proc. Electrochem. Soc.*, 80-3, pp. 94-114, 1980.
- [16] J.R. Macdonald, J. Schoonman, A.P. Lehen, *J. Electroanal. Chem.*, 131 (1982) 77.
- [17] J.R. Macdonald, R.L. Hurt, *J. Electroanal. Chem.*, 200 (1986) 69.
- [18] J.R. Macdonald, D.R. Franceschetti, *J. Electroanal. Chem.*, 307 (1991) 1.
- [19] J.R. Macdonald, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 1883.
- [20] J.R. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.*, 223 (1987) 25.
- [21] J. R. Macdonald, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1483.
- [22] M.E. Orazem, P. Agarwal, L.H. Garcia-Rubio, *J. Electroanal. Chem.*, 378 (1994) 51.
- [23] R.H. Milocco, *J. Electroanal. Chem.*, 273 (1989) 243.
- [24] Z. Stoyanov, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1493.
- [25] P. Zoltowski, *J. Electroanal. Chem.*, 375 (1994) 45.

-
- [26] B.A. Boukamp, J.R. Macdonald, *Solid State Ionics*, 74 (1994) 85.
- [27] T.R. Brumleve, R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 126 (1981) 73.
- [28] G.C. Barker, *J. Electroanal. Chem.*, 41 (1973) 201.
- [29] J. Horno, A.A. Moya, C.F. González-Fernández, *J. Electroanal. Chem.*, en prensa.
- [30] R.P. Buck, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1609.
- [31] R.P. Buck, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 1837.
- [32] J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum, NY, 1970.
- [33] J.R. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 2274.
- [34] L. Llopis, F. Colom, *Proceedings of the Eight Meeting of the C.I.T.C.E.*, 1956, p. 414, Butterworths, London, 1958.
- [35] P. Drossbach, J. Schultz, *Electrochim. Acta*, 9 (1964) 1391.
- [36] E. Levart, D. Schuhmann, *J. Electroanal. Chem.*, 24 (1970) 41.
- [37] D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald, R.P. Buck, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 1368.
- [38] C. Ho, I.D. Raistrick, R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 343.
- [39] S.H. Glarum, J.H. Marshall, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 1467.
- [40] R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 210 (1986) 1.
- [41] R.P. Buck, M.B. Mădăraş, R. Mäckel, *J. Electroanal. Chem.*, 362 (1993) 33.
- [42] R.P. Buck, M.B. Mădăraş, R. Mäckel, *J. Electroanal. Chem.*, 366 (1994) 55.
- [43] J.H. Sluyters, *Rec. Trav. Chim.*, 82 (1963) 100.
- [44] D.R. Franceschetti, *J. Chem. Phys.*, 86 (1987) 6495.
- [45] A.A. Moya, J. Horno, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 295.
- [46] A.A. Moya, A. Hayas, J. Horno, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 99 (1995) 1037.

[47] W.D. Murphy, S. Mafé, J.A. Manzanares, H. Reiss, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 9983.

[48] A.A. Moya, J. Castilla, J. Horno, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 1292.

VI.- ESTUDIO DE LINEALIDAD EN LA RELACION CORRIENTE-POTENCIAL EN CÉLULAS ELECTROQUÍMICAS.

VI.1.- Introducción.

VI.2.- Estudio de linealidad en células con electrodos idealmente polarizables.

VI.2.1.- Efecto de la amplitud de la señal de entrada.

VI.2.2.- Efecto de la frecuencia.

VI.3.- Estudio comparativo de linealidad en células simétricas y asimétricas.

VI.3.1.- Efecto de la amplitud de la señal de entrada.

VI.3.2.- Efecto de la frecuencia.

VI.4.- Referencias.

VI.1.- INTRODUCCIÓN.

El análisis en el dominio de la frecuencia de la respuesta lineal de un sistema a una perturbación alterna de entrada es una técnica que proporciona, de una manera relativamente sencilla, información fundamental acerca de los procesos de transporte que tienen lugar en el sistema, especialmente cuando se trata de procesos de electrodifusión acoplados a reacciones heterogéneas en las interfases. La impedancia es la función que relaciona la respuesta del sistema con la señal de entrada y está correctamente definida si se cumple la condición de linealidad de la respuesta respecto de la perturbación [1].

Los sistemas electroquímicos son no lineales, y en la mayor parte de los estudios teóricos y experimentales sobre impedancia electroquímica se admite el comportamiento lineal del sistema dentro de las condiciones experimentales elegidas. La mayoría de los autores coinciden en señalar que el comportamiento del sistema es lineal si el potencial eléctrico de entrada o salida es mucho menor que el potencial térmico (RT/F), de forma que aplicando señales de entrada de amplitud suficientemente baja, se garantiza la ausencia de efectos no lineales [2,3]. Sin embargo, una señal de entrada de pequeña amplitud provoca una amplia dispersión de los resultados experimentales debido a la baja relación señal/ruido obtenida en la respuesta. El aumento de la amplitud de la señal de entrada lleva consigo una mejora de la relación señal/ruido, pero entonces decrece la linealidad del sistema investigado. De esta forma, la elección de la amplitud de la señal de entrada constituye un serio problema tanto desde el punto de vista teórico como experimental, lo que ha motivado el que numerosos autores hayan analizado el efecto de la no linealidad de un sistema electroquímico en relación con las

medidas de impedancia. Así, Urquidi-Macdonald y col. [4-6] utilizan las relaciones de Kramers-Kronig para probar la validez de los datos de impedancia obtenidos mediante diferentes técnicas experimentales. Lorenzo y col. [7] han investigado el efecto de la no linealidad de los procesos de electrodo con reacciones redox sobre un sistema electroquímico en condiciones de difusión semiinfinita, utilizando, mediante simulación digital, el análisis de Fourier de la respuesta transitoria del sistema a una perturbación eléctrica armónica. Popkirov y Schindler [8,9] han desarrollado un método para probar la validez de la impedancia de un sistema electroquímico, basado en perturbar al sistema con una suma de señales sinusoidales y comparar los espectros de Fourier de la perturbación y de la respuesta. Diard y col. [10] han investigado experimentalmente los efectos de las no linealidades de diferentes reacciones de electrodo sobre las medidas de impedancia con un analizador de respuesta en frecuencia. Darowicki [11-13] ha estudiado recientemente el efecto de la amplitud de una perturbación sinusoidal sobre el armónico fundamental de la respuesta para diferentes sistemas electroquímicos no lineales.

Sin embargo, todos estos estudios acerca de los efectos de la no linealidad de un sistema electroquímico en relación con las medidas de impedancia se refieren a procesos de electrodo no lineales acoplados a un proceso de *difusión* lineal para describir la transferencia de materia hacia el electrodo. La consideración de procesos de *electrodifusión* complica necesariamente este tipo de estudios desde el punto de vista teórico y, aunque el carácter no lineal del sistema de ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson es ampliamente reconocido [14,15] y ciertas propiedades eléctricas de un sistema sean directamente atribuidas a dicho carácter [16], no existen, a nuestro entender, estudios detallados en esta

dirección.

En este capítulo utilizamos el método de redes para investigar, en diferentes células electroquímicas en las que el transporte iónico está gobernado por el sistema de ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson, el valor umbral de la amplitud de la perturbación eléctrica aplicada, por encima del cual el comportamiento de dichos sistemas, dado por la relación entre el potencial eléctrico de entrada y la corriente eléctrica de salida, es no lineal. Para ello, se realiza una descomposición armónica, mediante una serie de Fourier, de la corriente eléctrica obtenida en respuesta a un potencial eléctrico armónico externamente aplicado. Teniendo en cuenta que la respuesta de un sistema lineal a una señal sinusoidal de entrada es también una señal sinusoidal de la misma frecuencia, las amplitudes de los armónicos de orden superior al fundamental, presentes en la descomposición espectral de dicha corriente eléctrica, dan información sobre la extensión del carácter no lineal de la respuesta.

Por otra parte, el estudio de la respuesta de un sistema electroquímico a una perturbación sinusoidal de cualquier amplitud, unido a un desarrollo en serie de Fourier de dicha respuesta, tiene interés no sólo para probar la validez de los datos de impedancia, sino también para caracterizar los procesos de transporte en esos sistemas mediante técnicas específicas basadas en la medida de la amplitud y la fase de los armónicos de orden superior al fundamental en dicha descomposición espectral [17,18]. De esta forma, el método de redes encontraría una aplicación inmediata en el estudio de reacciones químicas homogéneas donde la corriente asociada al segundo armónico proporciona más información sobre los parámetros cinéticos que la corriente fundamental [19-23].

En este capítulo, comenzaremos analizando el comportamiento lineal en una célula electroquímica con dos iones completamente bloqueados en los electrodos [24], para a continuación realizar un estudio comparativo de la linealidad en células simétricas y asimétricas cuyas respuestas transitorias y de pequeña señal alterna en el dominio de la frecuencia se han analizado en los capítulos anteriores.

VI.2.- ESTUDIO DE LINEALIDAD EN CÉLULAS CON ELECTRODOS IDEALMENTE POLARIZABLES.

Consideraremos nuevamente el sistema constituido por dos especies iónicas ($m=2$) de cargas $z_1=1$ y $z_2=-1$, en una célula electroquímica de longitud $2L$, con dos electrodos idealmente polarizables situados en $\xi=-L$ y $\xi=L$. Se supone que el sistema se encuentra inicialmente en un estado de equilibrio de banda plana, caracterizado por los siguientes perfiles de concentraciones iónicas y de potencial eléctrico:

$-L \leq \xi \leq L$:

$$c_i^0(\xi) = 0.5, \quad i = 1, 2 \quad (6.1)$$

$$\phi^0(\xi) = 0 \quad (6.2)$$

y analizamos su respuesta a una perturbación de potencial eléctrico externamente aplicada de la forma:

$$\phi(\tau) = \phi_{DC} + \phi_0 \text{sen}(2\pi f_0 \tau) \quad (6.3)$$

donde ϕ_{DC} es el potencial de polarización, ϕ_0 la amplitud de la señal sinusoidal de

entrada y f_0 su frecuencia, mediante la simulación con PSPICE del modelo en red, que para este sistema es un caso particular del mostrado en la Figura 3.3, con sólo dos flujos iónicos ($m=2$), el interruptor en la posición-a y el subcircuito-a.

Una vez alcanzado el estado estacionario, la corriente eléctrica, I , que atraviesa la célula en respuesta a un potencial eléctrico armónico externamente aplicado, es una señal periódica en el transcurso del tiempo y, por tanto, en cualquier intervalo de tiempo $[\tau, \tau+f_0^{-1}]$, admitirá un desarrollo en serie de Fourier de la forma [25]:

$$I(\tau) = b_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \text{sen}(2\pi n f_0 \tau) + b_n \text{cos}(2\pi n f_0 \tau) \quad (6.4)$$

donde b_0 , dado por:

$$b_0 = f_0 \int_{\tau}^{\tau+f_0^{-1}} I(\tau) d\tau \quad (6.5)$$

es la componente continua de la corriente eléctrica en el intervalo de tiempo considerado. En nuestro caso particular, $b_0=0$ dado que los iones están completamente bloqueados en los electrodos. Las componentes a_n y b_n vienen dadas por:

$$a_n = 2f_0 \int_{\tau}^{\tau+f_0^{-1}} I(\tau) \text{sen}(2\pi n f_0 \tau) d\tau \quad (6.6)$$

y

$$b_n = 2f_0 \int_{\tau}^{\tau+f_0^{-1}} I(\tau) \cos(2\pi n f_0 \tau) d\tau \quad (6.7)$$

y son la componente en fase y la componente en cuadratura del armónico de orden n , respectivamente.

La serie trigonométrica (ecuación 6.4) admite la siguiente otra representación compacta:

$$I(\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} d_n \text{sen}(2\pi n f_0 + \varphi_n) \quad (6.8)$$

donde d_n y φ_n son la amplitud y la fase del armónico de orden n , respectivamente, y están relacionados con las componentes en fase y en cuadratura del armónico correspondiente, mediante:

$$a_n = d_n \cos(\varphi_n) \quad (6.9)$$

y

$$b_n = d_n \text{sen}(\varphi_n) \quad (6.10)$$

La respuesta de un sistema lineal a una entrada armónica de frecuencia f_0 es también una señal armónica de frecuencia f_0 y, por tanto, el desarrollo en serie de Fourier de dicha respuesta sólo contiene términos distintos de cero en la frecuencia fundamental ($n=1$). De esta forma, la existencia de armónicos de orden superior al fundamental en la respuesta a una entrada armónica de un sistema cualquiera, indica la presencia de efectos no lineales en dicha respuesta y, por tanto, el carácter no lineal del sistema. Así pues, la cuantificación, por ejemplo,

de las componentes en fase y en cuadratura, a_n y b_n , de los armónicos de orden superior al armónico fundamental nos permitirá determinar el grado de distorsión no lineal presente en la respuesta de un sistema.

El método de redes puede fácilmente adaptarse para realizar este tipo de análisis espectral, puesto que el programa de simulación PSPICE permite realizar un análisis de Fourier de cualquier señal simultáneamente con un análisis transitorio. PSPICE puede proporcionar la amplitud y la fase de los 99 primeros armónicos presentes en una señal cualquiera, los cuales son obtenidos a partir del tratamiento de muestras de dicha señal recogidas con una frecuencia temporal previamente especificada en el listado de entrada del programa. Sin embargo, en virtud del teorema de muestreo de Shannon [25], que requiere que el tiempo entre dos muestras consecutivas sea como mínimo $(2f_m)^{-1}$ con f_m la frecuencia máxima de la señal, la precisión del análisis de Fourier para armónicos de alto orden requiere tiempos de muestreo extremadamente pequeños, que necesariamente extenderían en exceso el tiempo de simulación y que no son necesarios dentro del alcance de este trabajo.

Para el sistema considerado, se obtendrá entonces la corriente eléctrica estacionaria que sigue a la aplicación de un potencial eléctrico dado por la ecuación 6.3, y se analizará la amplitud y la fase de los seis primeros armónicos presentes en la descomposición espectral de dicha corriente, utilizando como frecuencia fundamental del análisis de Fourier la frecuencia de la señal sinusoidal de entrada. En particular, se realizará un estudio de la influencia de la amplitud de la señal alterna, ϕ_0 , y del potencial de polarización, ϕ_{DC} , sobre la linealidad del sistema y la influencia de la frecuencia f_0 sobre la linealidad del sistema no

polarizado.

VI.2.1.- Efecto de la Amplitud de la Señal de Entrada.

En la Figura 6.1 se han representado los espectros de Fourier de la corriente eléctrica obtenida como resultado de la simulación con PSPICE del modelo en red de este sistema (Figura 3.3) con $D_1=D_2=1$ y $2L=20$, en respuesta a un potencial eléctrico armónico de frecuencia $f_0=0.001$ y diferentes amplitudes de la señal sinusoidal de entrada, ϕ_0 , en ausencia de polarización externa, $\phi_{DC}=0$.

Los espectros de Fourier correspondientes a la amplitud $\phi_0=0.4$ (Figura 6.1.a), reflejan un comportamiento lineal del sistema puesto que no aparecen armónicos superiores al armónico fundamental con una amplitud apreciable. En esta situación, se observa que a_1/d_1 es prácticamente cero y b_1/d_1 muy próximo a la unidad, de forma que, utilizando las ecuaciones 6.9 y 6.10, la fase del armónico fundamental, ϕ_1 , es próxima a $\pi/2$ radianes. Este resultado coincide con los obtenidos para la impedancia electroquímica de este sistema en el régimen lineal de baja frecuencia (Figura 5.4), en la que para la frecuencia $f_0=0.001$ nos encontramos en la línea vertical del diagrama de Nyquist, línea que se caracteriza por la existencia de un desfase de $\pi/2$ radianes entre el potencial eléctrico de entrada y la corriente eléctrica de salida.

Los espectros de Fourier correspondientes a una amplitud de la señal sinusoidal de entrada de valor $\phi_0=4$ (Figura 6.1.b), muestran la ruptura de la relación lineal entre la corriente y el potencial eléctrico al aparecer un armónico de amplitud apreciable en la frecuencia $3f_0$.

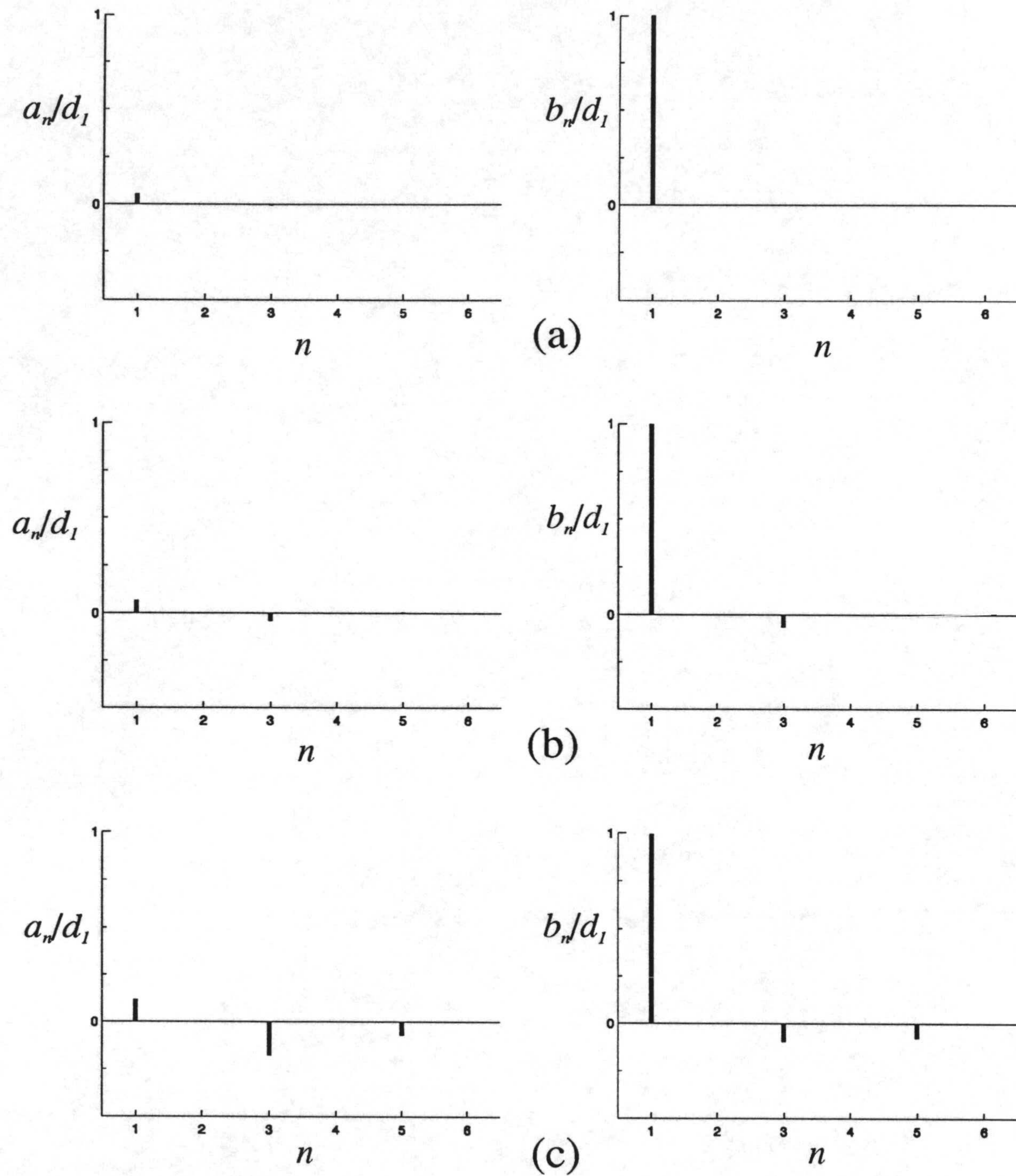


Figura 6.1.- Espectros de la corriente eléctrica en una célula electroquímica con dos iones completamente bloqueados en los electrodos para $\phi_{DC}=0$, $f_0=0.001$ y $\phi_0=0.4$ (a), 4 (b) y 10 (c).

Finalmente, los resultados obtenidos para $\phi_0=10$ (Figura 6.1.c), muestran un aumento considerable del grado de distorsión no lineal presente en la evolución temporal de la corriente eléctrica al aparecer armónicos de amplitudes apreciables en frecuencias que son múltiplos impares de la frecuencia fundamental, f_0 .

A partir de las ecuaciones 6.6 y 6.7 se encuentra que la ausencia de armónicos de orden par es característica de situaciones físicas en las cuales la corriente eléctrica, I , en un determinado instante de tiempo, τ , es la imagen especular de la corriente eléctrica en un instante de tiempo $\tau \pm (2f_0)^{-1}$, es decir,

$$I(\tau) = -I\left(\tau \pm \frac{1}{2f_0}\right) \quad (6.11)$$

tal y como ocurre en el sistema aquí considerado [26].

La pérdida de linealidad que se produce en este sistema al aumentar la amplitud del potencial sinusoidal de entrada se ha analizado más detalladamente evaluando las amplitudes del tercer y quinto armónico en relación a la amplitud del armónico fundamental. En la Figura 6.2 se muestran estas amplitudes relativas, d_3/d_1 y d_5/d_1 , en función de la amplitud del potencial sinusoidal aplicado, ϕ_0 . En esta figura se observa que la amplitud del tercer armónico tiene un valor superior al 1% de la amplitud del armónico fundamental para amplitudes del potencial sinusoidal aplicado, ϕ_0 , mayores que 1.5. De esta forma, para un margen de error establecido, este procedimiento permite encontrar un valor umbral de la amplitud del potencial eléctrico aplicado, tal que para amplitudes superiores al mismo, el comportamiento del sistema puede considerarse que es no lineal. Así pues, este potencial umbral como límite superior, junto con otro potencial umbral

como límite inferior, tal que para potenciales eléctricos superiores a este último se obtenga una adecuada relación señal/ruido, determina el intervalo de amplitudes del potencial de entrada que garantizan una óptima determinación experimental de la impedancia de un sistema.

Por otra parte, utilizando el mismo procedimiento, hemos analizado el efecto de la amplitud de la señal alterna, ϕ_0 , sobre el comportamiento lineal del sistema anterior bajo condiciones de polarización externa, y los resultados obtenidos para $\phi_{DC}=5$ y $f_0=0.001$ se muestran en la Figura 6.3.

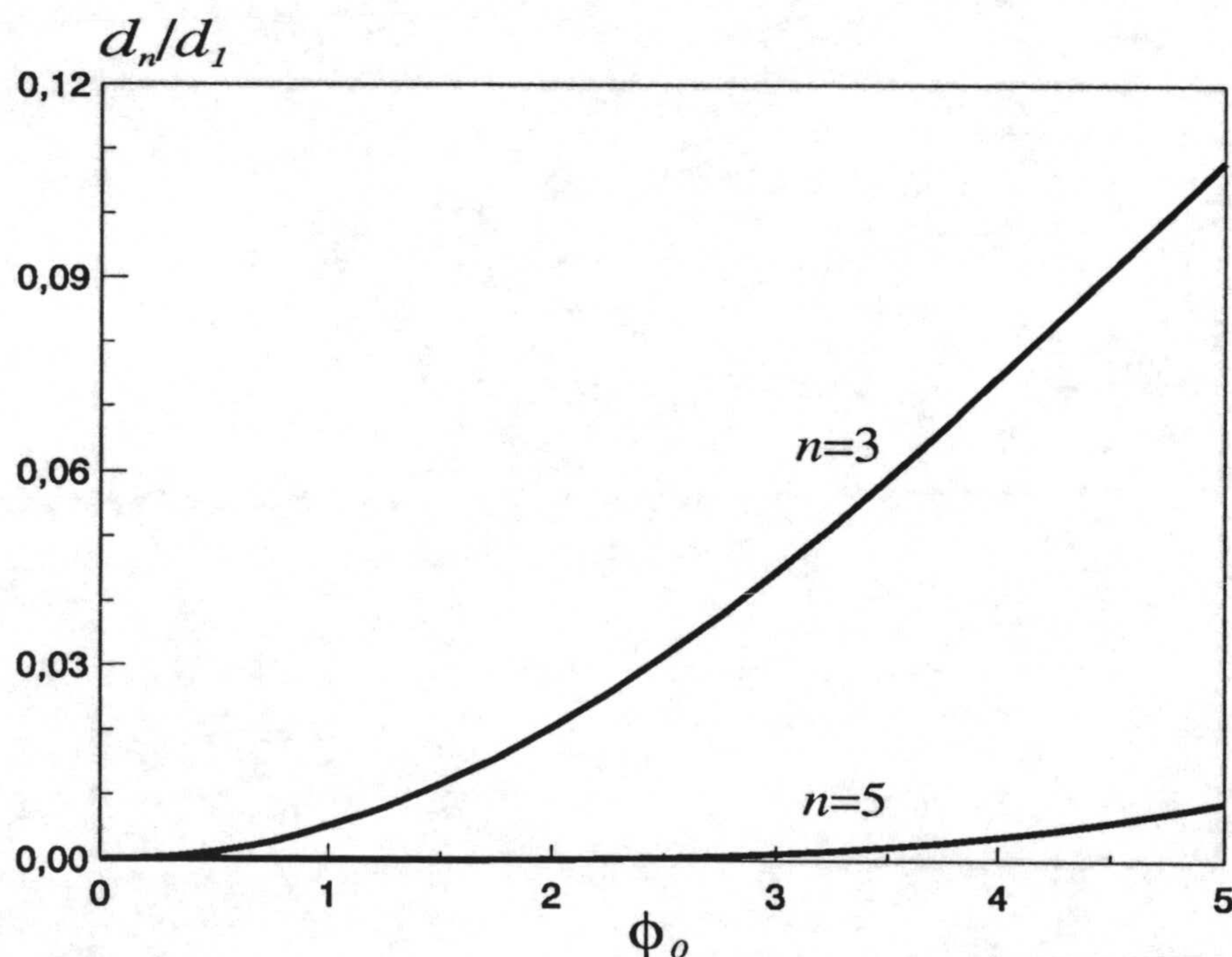


Figura 6.2.- Amplitud relativa del tercer ($n=3$) y quinto ($n=5$) armónico en función de ϕ_0 para $\phi_{DC}=0$ y $f_0=0.001$.

Los espectros de Fourier correspondientes a la amplitud $\phi_0=0.04$ (Figura 6.3.a), manifiestan que el sistema se comporta linealmente puesto que no aparecen armónicos superiores al fundamental de magnitud apreciable. Al igual que para el sistema no polarizado, la fase del armónico fundamental, ϕ_1 , es próxima a $\pi/2$ radianes, hecho éste que concuerda con los resultados mostrados en la Figura 5.4 para la impedancia del sistema, puesto que la polarización externa no tiene prácticamente ninguna influencia sobre la diferencia de fase de $\pi/2$ radianes existente entre el potencial eléctrico de entrada y la corriente eléctrica de salida en el régimen lineal de baja frecuencia.

En los espectros correspondientes a una amplitud de la componente sinusoidal del potencial aplicado de valor $\phi_0=0.4$ (Figura 6.3.b), se observa la presencia de un armónico de amplitud significativa en la frecuencia $2f_0$, que rompe la linealidad del sistema obtenida para menores amplitudes del potencial eléctrico.

Finalmente, los resultados obtenidos para $\phi_0=4$ (Figura 6.3.c) muestran un aumento considerable del grado de distorsión no lineal presente en la evolución temporal de la corriente eléctrica, apareciendo los armónicos de orden par que estaban ausentes en el sistema no polarizado. De esta forma, es la existencia de las dobles capas eléctricas en las interfases electrodo/disolución de electrolito, las cuales caracterizan el estado de equilibrio del sistema polarizado, la que rompe la simetría de rotación (ecuación 6.11) presente en la situación del estado de equilibrio de banda plana.

La pérdida de linealidad que se produce en este sistema polarizado al

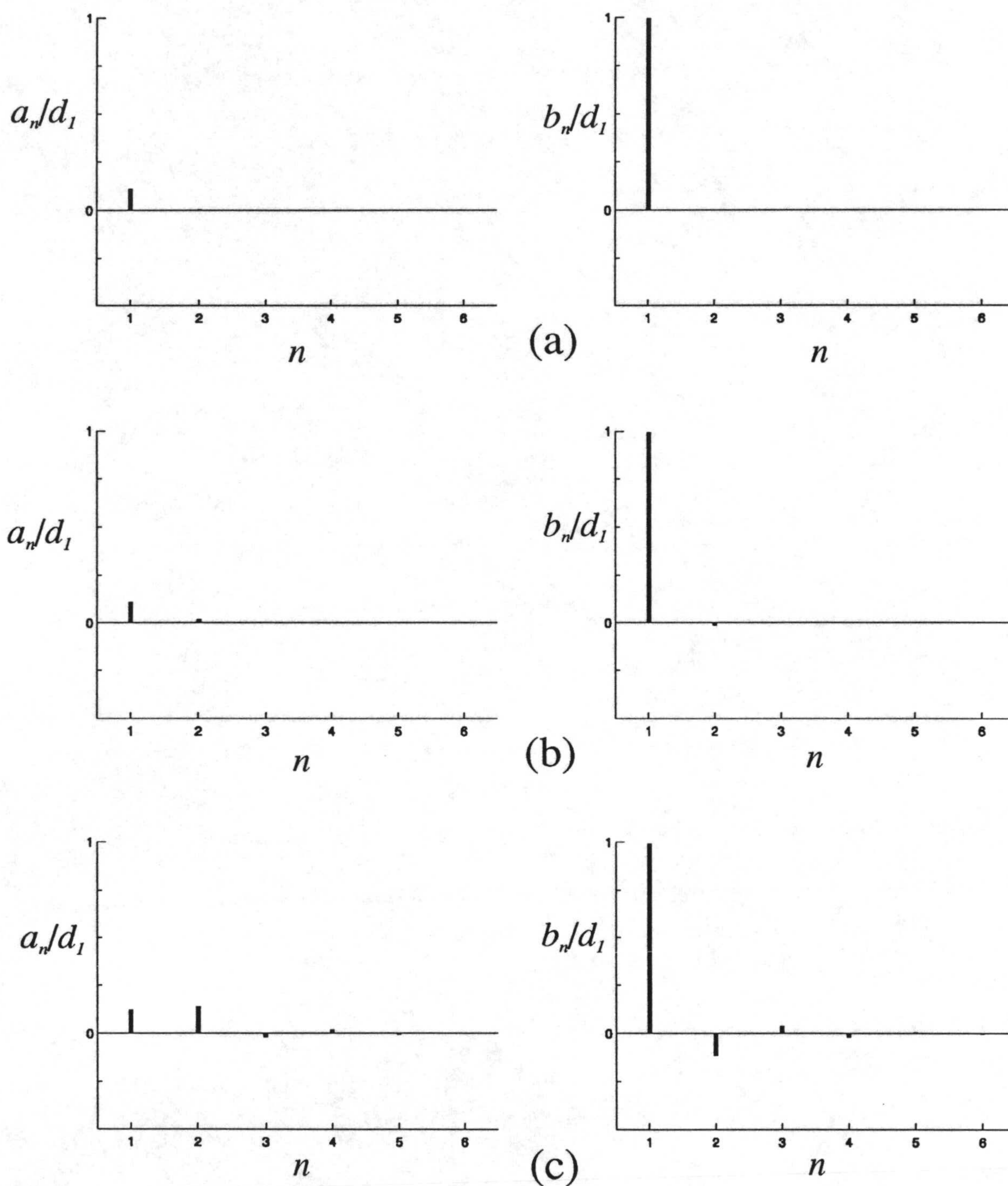


Figura 6.3.- Espectros de la corriente eléctrica en una célula electroquímica con dos iones completamente bloqueados en los electrodos para $\phi_{DC}=5$, $f_0=0.001$ y $\phi_0=0.04$ (a), 0.4 (b) y 4 (c).

aumentar la amplitud del potencial sinusoidal de entrada se ha analizado más detalladamente evaluando las amplitudes del segundo y tercer armónico en relación a la amplitud del armónico fundamental. En la Figura 6.4 se muestran estas amplitudes relativas, d_2/d_1 y d_3/d_1 , en función de la amplitud del potencial sinusoidal aplicado, ϕ_0 , observándose ahora que la amplitud del segundo armónico tiene un valor superior al 1% de la amplitud del armónico fundamental para amplitudes del potencial alterno, ϕ_0 , mayores que 0.2. Así pues, el análisis comparativo de las Figuras 6.2 y 6.4 muestra la gran importancia que tiene el potencial de polarización sobre el comportamiento lineal de una célula electroquímica con electrodos idealmente polarizables.

De una forma más concreta, podemos analizar la influencia del potencial de polarización sobre la linealidad del sistema, examinando la descomposición armónica de la corriente eléctrica para una amplitud y frecuencia fija de la señal alterna de entrada. Así, en la Figura 6.5 se muestran las amplitudes relativas del segundo y tercer armónico en relación al armónico fundamental, d_2/d_1 y d_3/d_1 , en función del potencial de polarización, ϕ_{DC} , para el caso particular de un potencial eléctrico sinusoidal de amplitud $\phi_0=1$ y frecuencia $f_0=0.001$. En esta figura, se observa que la amplitud del tercer armónico tiene una contribución similar a la corriente eléctrica para todos los valores considerados del potencial de polarización, ϕ_{DC} , mientras que la contribución de la amplitud del segundo armónico aumenta conforme aumenta el valor de dicho potencial, dando lugar de esta forma a un incremento del carácter no lineal del sistema.

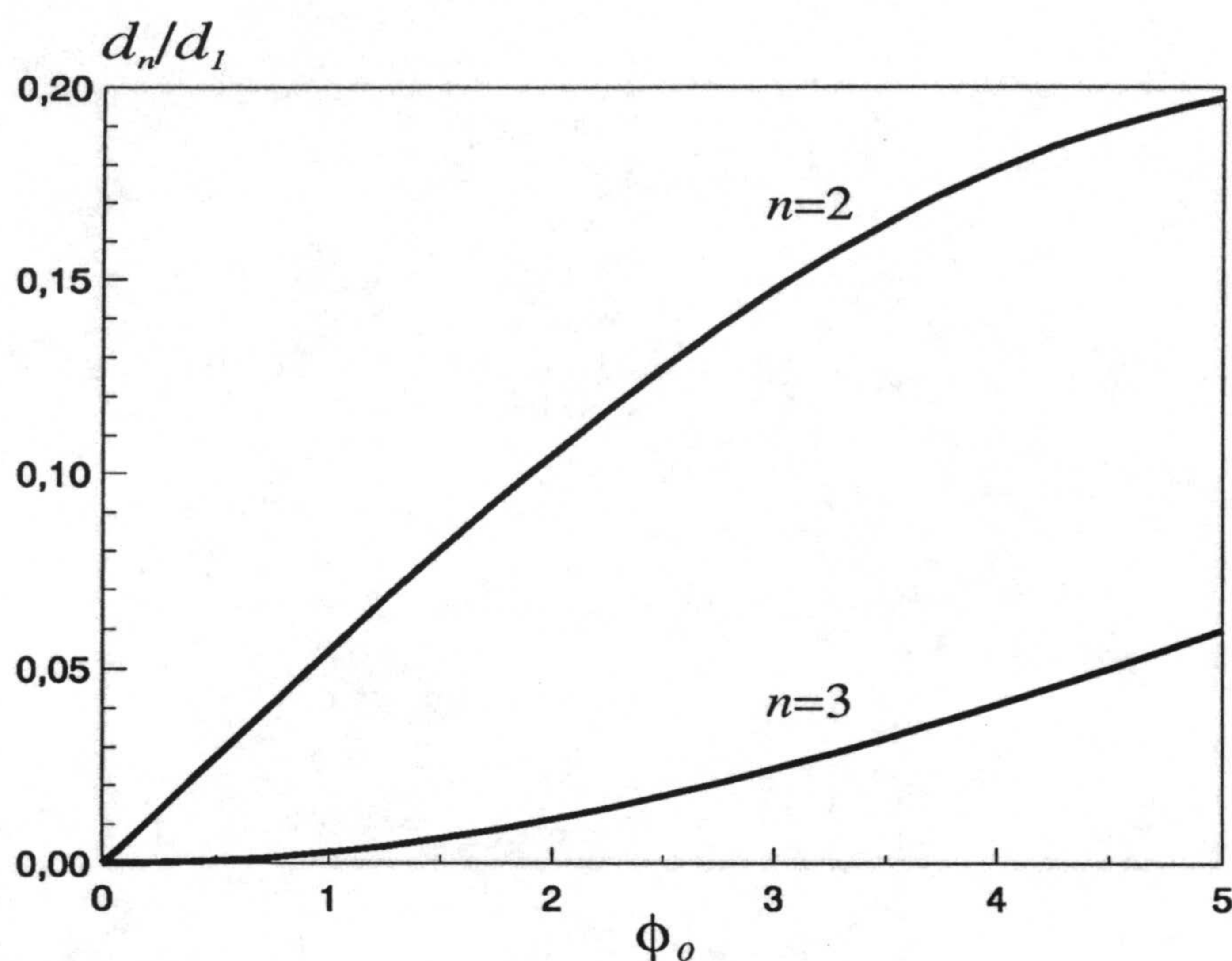


Figura 6.4.- Amplitud relativa del segundo ($n=2$) y tercer ($n=3$) armónico en función de ϕ_0 para $\phi_{DC}=5$ y $f_0=0.001$.

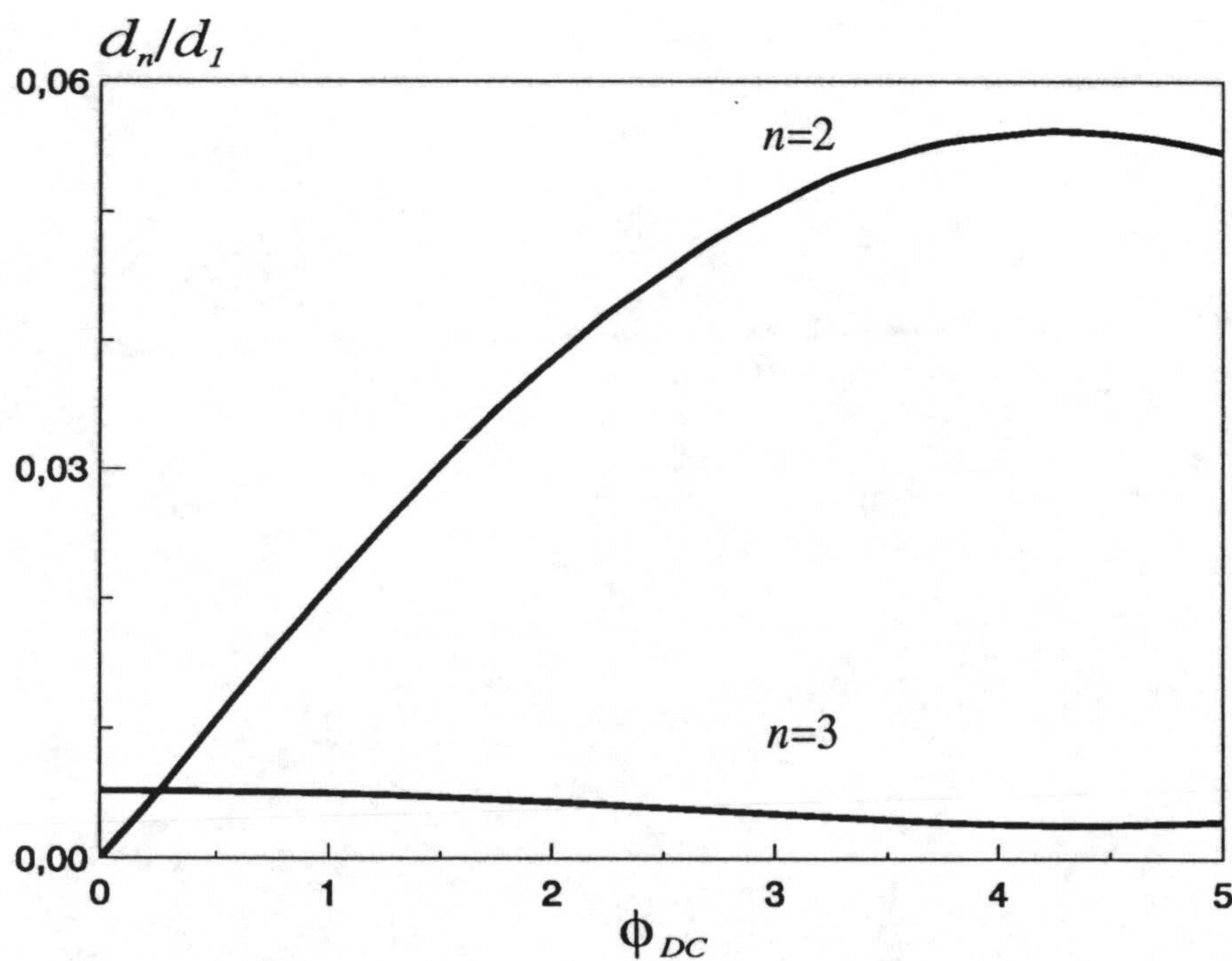


Figura 6.5.- Amplitudes relativas del segundo ($n=2$) y tercer ($n=3$) armónico en función de ϕ_{DC} para $\phi_0=1$ y $f_0=0.001$.

VI.2.2.- Efecto de la Frecuencia.

Para el mismo sistema considerado en el apartado anterior, y en ausencia de polarización externa, $\phi_{DC}=0$, procedemos a continuación a examinar el efecto de la frecuencia de la señal de entrada, f_0 , sobre la linealidad del sistema.

Así, la Figura 6.6 muestra la amplitud relativa del tercer armónico en relación a la amplitud del armónico fundamental, d_3/d_1 , en función de la frecuencia, f_0 , para diferentes valores de la amplitud del potencial sinusoidal aplicado, ϕ_0 .

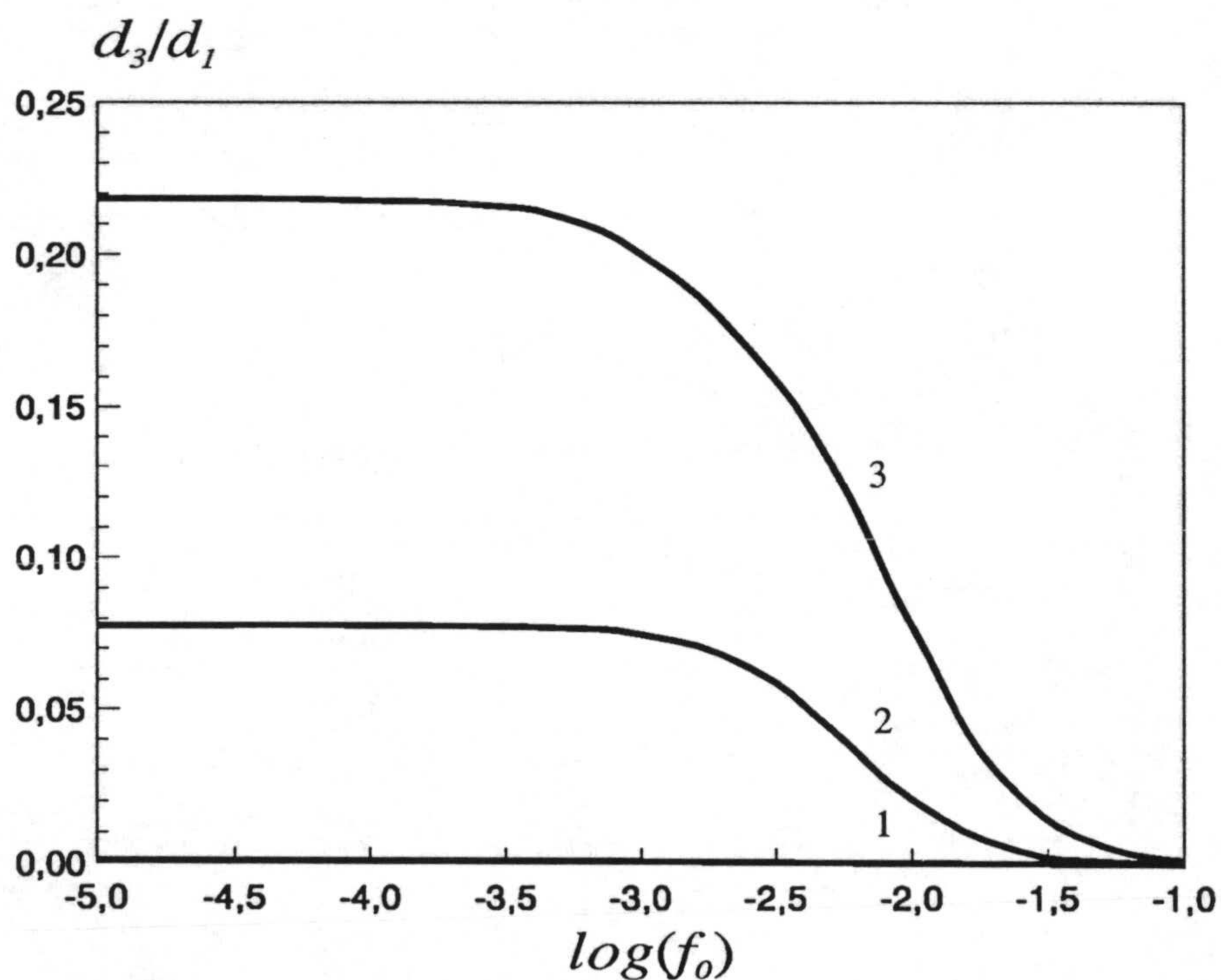


Figura 6.6.- Amplitud relativa del tercer armónico en función de f_0 para $\phi_{DC}=0$ y $\phi_0=0,4$ (1), 4 (2) y 10 (3).

En esta figura se observan dos aspectos de especial interés. Por una parte, el comportamiento lineal del sistema se mantiene, independientemente de la amplitud de la señal de entrada, para frecuencias mayores que 0.1, que es la frecuencia que determina aproximadamente la constante de tiempo del proceso de relajación eléctrica del sistema, τ_{∞} . Por otra parte, para bajas frecuencias la distorsión no lineal introducida por la perturbación aumenta con la amplitud de la señal alterna de entrada, ϕ_0 , pero es independiente de la frecuencia.

Este comportamiento puede explicarse utilizando los mismos argumentos que los utilizados en la interpretación de la impedancia electroquímica del sistema. Así, para altas frecuencias el transporte iónico está controlado por la migración eléctrica de los iones en la disolución y, como el vector desplazamiento eléctrico se mantiene constante a lo largo de la célula, las ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson son totalmente lineales [27-30]. A tiempos mayores, el transporte iónico está controlado por la carga de la capacidad de las dobles capas eléctricas en las interfases electrodo/disolución de electrólito y, de acuerdo con la teoría clásica de Gouy-Chapman, dicha capacidad depende a linealmente de la diferencia de potencial aplicada, pero es independiente de la frecuencia [31].

VI.3.- ESTUDIO COMPARATIVO DE LINEALIDAD EN CÉLULAS SIMÉTRICAS Y ASIMÉTRICAS.

Consideremos las mismas células simétricas y asimétricas cuyas respuestas transitorias se estudiaron en los apartados IV.3.1 y IV.3.2, respectivamente, y supongamos de nuevo que ambos sistemas se encuentran inicialmente en un estado de equilibrio de banda plana, caracterizado por los siguientes perfiles de

concentraciones iónicas y de potencial eléctrico:

$-L \leq \xi \leq L$:

$$c_i^0(\xi) = 0.5, \quad i = 1, 2 \quad (6.12)$$

$$\phi^0(\xi) = 0 \quad (6.13)$$

Analicemos sus respuestas a una perturbación de potencial eléctrico externamente aplicada de la forma:

$$\phi(\tau) = \phi_0 \text{sen}(2\pi f_0 \tau) \quad (6.14)$$

El modelo en red de la célula simétrica es el mostrado en la Figura 3.4, con el interruptor en la posición-a y el subcircuito-a, mientras que el modelo en red de la célula asimétrica es el mostrado en la Figura 3.5, con el interruptor en la posición-a y el subcircuito-a. Con la simulación de estos modelos en red en el programa PSPICE se obtendrá la corriente eléctrica estacionaria que sigue a la aplicación del potencial eléctrico dado por la ecuación 6.14, y se analizará la amplitud y la fase de los seis primeros armónicos presentes en la descomposición espectral de dicha corriente, utilizando como frecuencia fundamental del análisis de Fourier la frecuencia de la señal sinusoidal de entrada. En particular, realizamos un estudio de la influencia de la amplitud, ϕ_0 , y de la frecuencia, f_0 , del potencial eléctrico de entrada sobre la linealidad de dichos sistemas.

VI.3.1.- Efecto de la Amplitud de la Señal de Entrada.

En las Figuras 6.7 y 6.8 se han representado los espectros de Fourier de la

corriente eléctrica que aparece en una célula simétrica con $D_1=D_2=1$, $2L=20$, $c_1^{eq}(L)=c_1^{eq}(-L)=0.5$ y $k_{1-}=k_{1+}=0.2$ (Figura 6.7), y en una célula asimétrica con $D_1=D_2=1$, $2L=20$, $c_1^{eq}(L)=c_2^{eq}(-L)=0.5$ y $k_{1+}=k_{2-}=0.2$ (Figura 6.8), en respuesta a un potencial eléctrico sinusoidal de frecuencia $f_0=0.001$ y diferentes amplitudes.

Los espectros correspondientes a la amplitud $\phi_0=0.04$, reflejan un comportamiento lineal tanto del sistema simétrico como del asimétrico, ya que no aparecen armónicos de orden superior al armónico fundamental con una amplitud apreciable. Para el sistema simétrico, en la Figura 6.7.a se observa que a_1/d_1 es prácticamente igual a la unidad y b_1/d_1 muy próximo a cero, de forma que, utilizando las ecuaciones 6.9 y 6.10, la fase del armónico fundamental, ϕ_1 , es prácticamente nula. Este resultado coincide con los resultados obtenidos para la impedancia electroquímica de la célula simétrica clásica en el régimen lineal de baja frecuencia (Figura 5.8), donde el sistema presenta un comportamiento puramente resistivo que hace que el potencial eléctrico de entrada y la corriente eléctrica de salida se encuentren prácticamente en fase. Para el sistema asimétrico, a partir de los valores de a_1/d_1 y b_1/d_1 mostrados en la figura 6.8.a, y utilizando las ecuaciones 6.9 y 6.10, se obtiene que $\phi_1=37^\circ$, que nuevamente coincide con el desfase entre el potencial eléctrico aplicado y la corriente eléctrica resultante en el estudio de la impedancia de este sistema (Figura 5.10).

Los espectros de Fourier correspondientes a los potenciales de amplitud $\phi_0=0.4$ y $\phi_0=4$, muestran la presencia de armónicos de orden superior al fundamental con amplitudes apreciables que implica un aumento del grado de distorsión no lineal presente en la evolución temporal de la corriente eléctrica. El análisis comparativo de las figuras 6.7 y 6.8 muestra la importante diferencia que

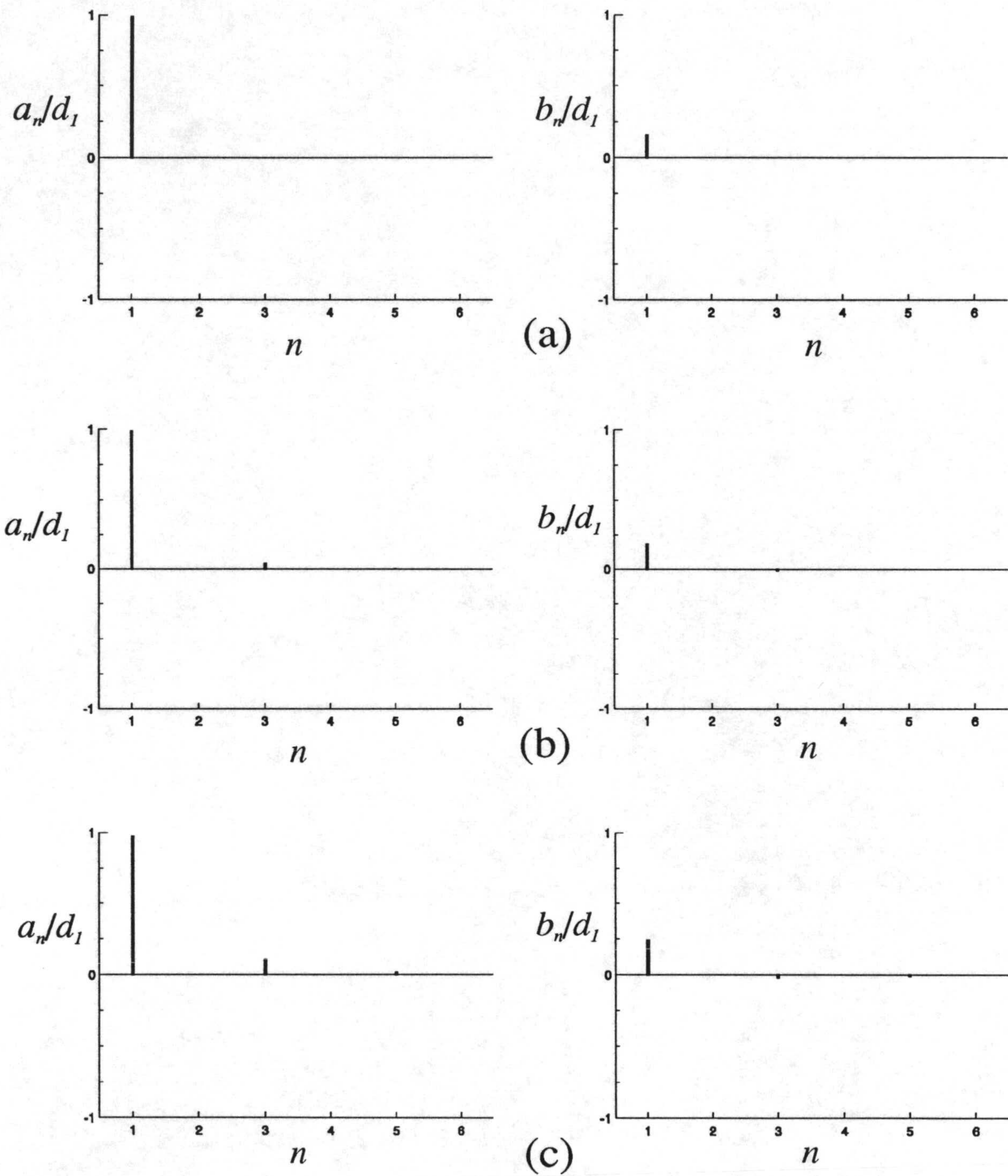


Figura 6.7.- Espectros de la corriente eléctrica para la célula simétrica clásica con $f_0=0.001$ y $\phi_0=0.04$ (a), 0.4 (b) y 4 (c).

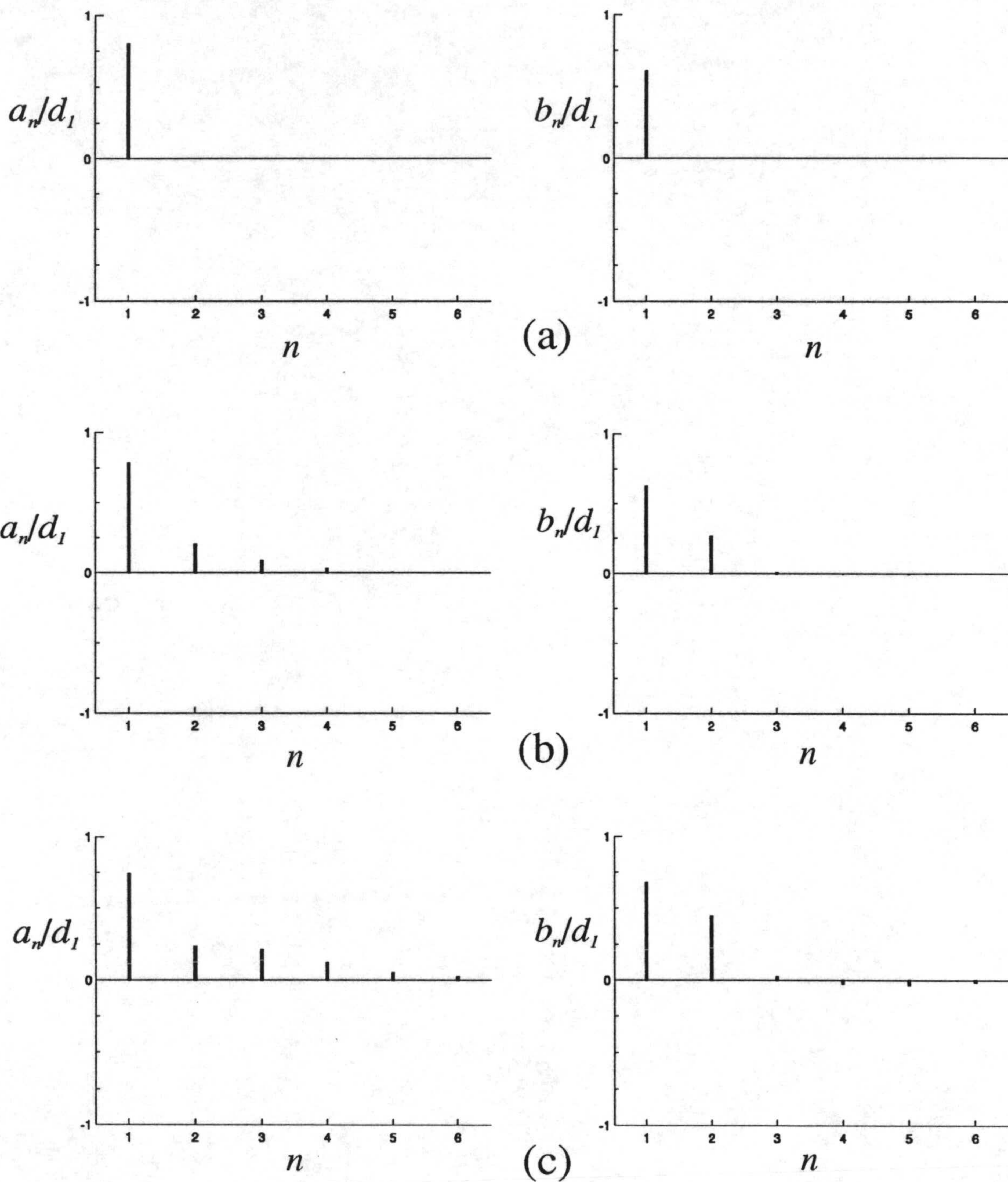


Figura 6.8.- Espectros de la corriente eléctrica para la célula asimétrica clásica con $f_0=0.001$ y $\phi_0=0.04$ (a), 0.4 (b) y 4 (c).

existe entre las descomposiciones espectrales de la corriente eléctrica para las células simétricas y asimétricas, debido fundamentalmente a la ausencia de armónicos de orden par en las primeras y al gran valor que pueden alcanzar los armónicos de orden superior al fundamental en las segundas. Para la célula simétrica se cumple la relación dada por la ecuación 6.11 [26], quedando así justificada la ausencia de armónicos de orden par en dicha descomposición.

La pérdida de linealidad que se produce en ambos sistemas al aumentar la amplitud del potencial sinusoidal de entrada, se ha analizado más detalladamente evaluando, en relación a la amplitud del armónico fundamental, las amplitudes del tercer y quinto armónico para la célula simétrica y del segundo y tercer armónico para la asimétrica. En la Figura 6.9 se muestran estas amplitudes relativas en función de la amplitud del potencial sinusoidal aplicado, observándose que para la célula simétrica la amplitud del tercer armónico tiene un valor superior al 1% de la amplitud de su armónico fundamental para amplitudes del potencial eléctrico mayores que 2, mientras que para la célula asimétrica la amplitud del segundo armónico tiene un valor superior al 1% de la amplitud de su armónico fundamental para amplitudes del potencial mayores que 0.1. Los resultados obtenidos, muestran entonces que, en las mismas condiciones experimentales, las células simétricas presentan una relación corriente eléctrica-potencial eléctrico mucho más lineal que las células asimétricas.

VI.3.2.- Efecto de la Frecuencia.

Veamos ahora el efecto de la frecuencia de la señal de entrada, f_0 , sobre la linealidad de los sistemas simétricos y asimétricos.

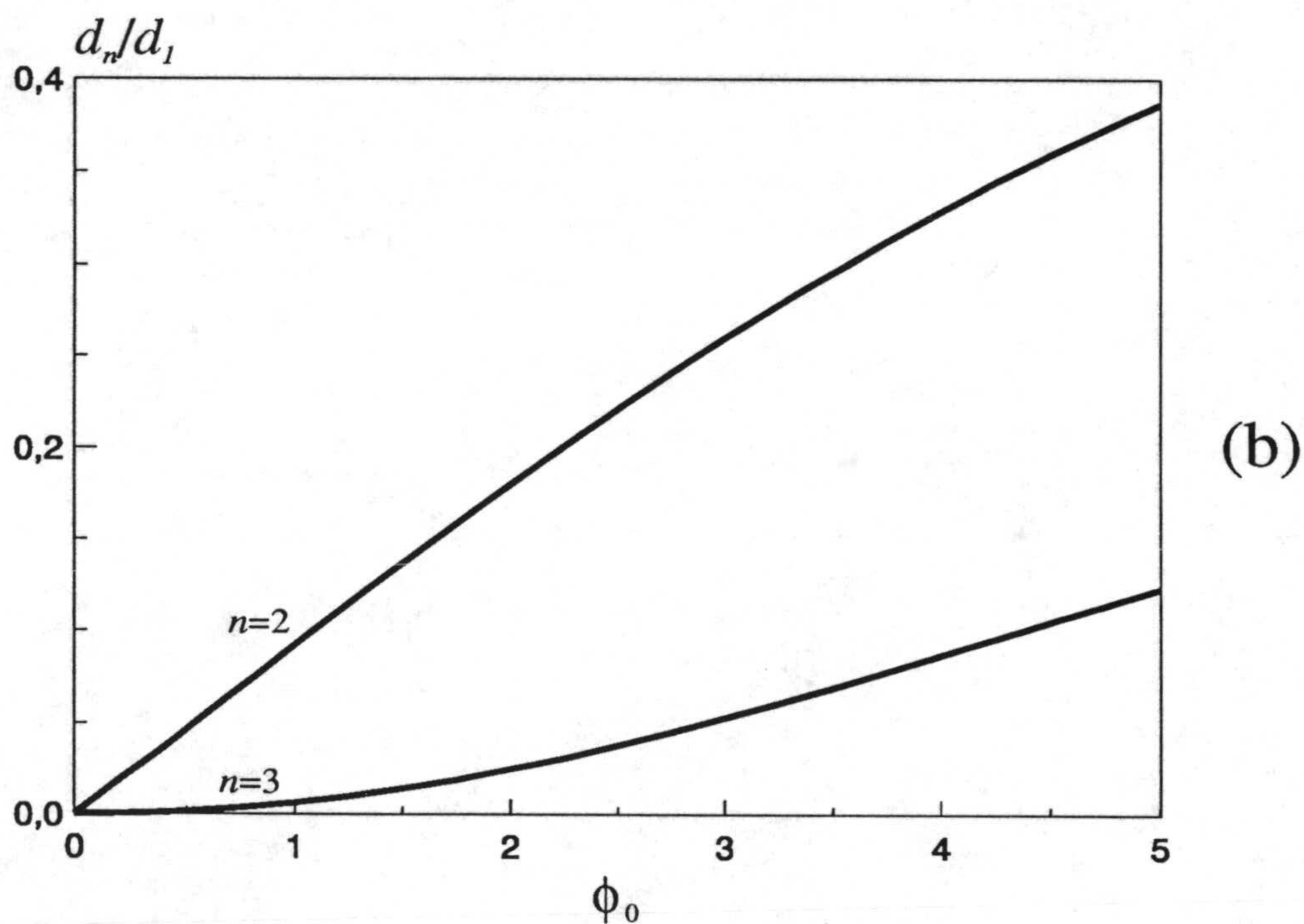
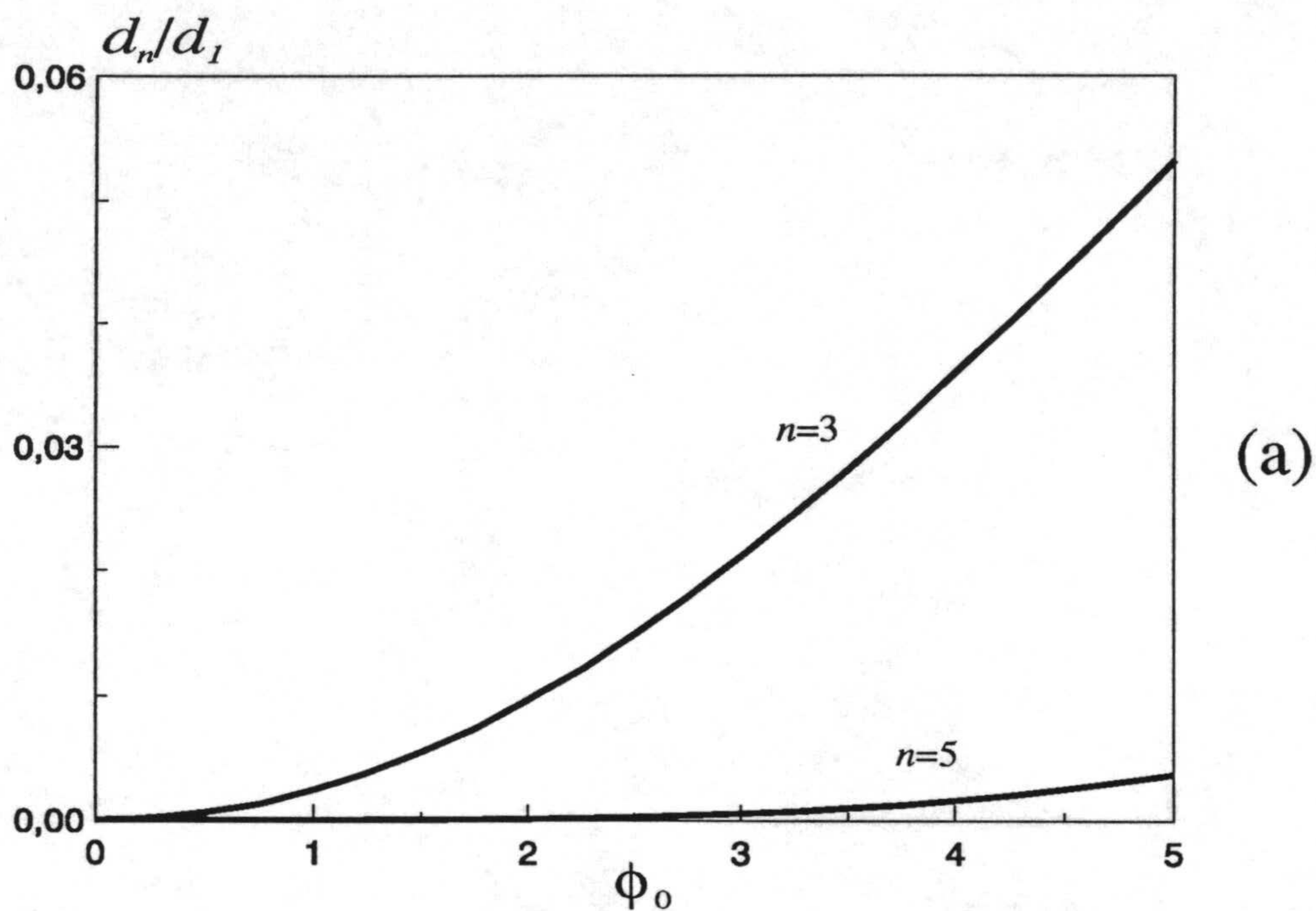


Figura 6.9.- (a) Amplitud relativa del tercer ($n=3$) y quinto ($n=5$) armónico para la célula simétrica y del segundo ($n=2$) y tercer ($n=3$) armónico para la asimétrica (b) en función de ϕ_0 con $f_0=0.001$.

En la Figura 6.10 mostramos, para diferentes valores de la amplitud del potencial sinusoidal, ϕ_0 , y en función de la frecuencia, f_0 , las amplitudes relativas del tercer armónico para la célula simétrica y del segundo armónico para la célula asimétrica, en relación a la amplitud del armónico fundamental. De nuevo, el resultado más importante es el comportamiento lineal de dichos sistemas, independientemente de la amplitud del potencial eléctrico de entrada, en el dominio de altas frecuencias debido a la constancia del vector desplazamiento eléctrico o del campo eléctrico a lo largo de la célula.

Este comportamiento óhmico ha sido recientemente observado y discutido por Buck y col., al analizar la respuesta de ambos sistemas a un escalón de potencial eléctrico externamente aplicado [32-35], y aunque en sus estudios ignoran la estructura de las dobles capas eléctricas y utilizan la hipótesis de neutralidad eléctrica en la disolución de electrólito, las conclusiones obtenidas por estos autores son también aplicables a la situación más general estudiada por nosotros, en la que se consideran las dobles capas eléctricas en las interfases electrodo/disolución de electrólito, puesto que a tiempos muy pequeños, en los instantes iniciales después de aplicar la perturbación, estas regiones de carga espacial aún no se han formado.

La constancia del campo eléctrico a lo largo de la región de electrodifusión es una de las hipótesis simplificadoras del sistema de ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson que más se han utilizado para encontrar soluciones analíticas al problema del transporte iónico, desde el trabajo original de Goldman [36]. Numerosos autores han investigado las condiciones de validez de dicha hipótesis en sistemas de membrana bajo condiciones de estado estacionario [27-30],

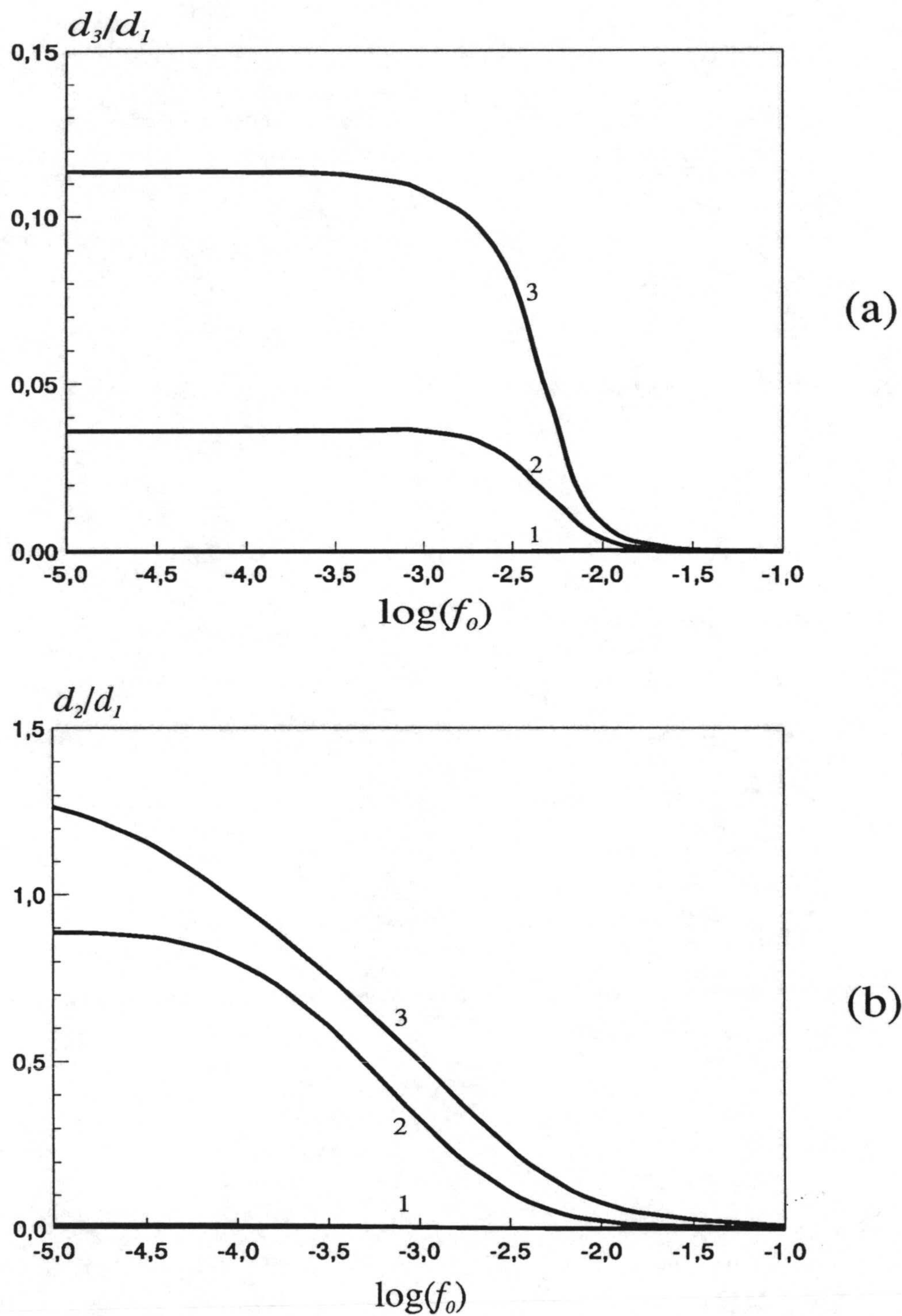


Figura 6.10.- Amplitud relativa del tercer armónico ($n=2$) para la célula simétrica (a) y del segundo armónico ($n=2$) para la asimétrica (b) en función de f_0 con $\phi_0=0.04$ (1), 0.4 (2) y 4 (3).

encontrando que su uso puede estar justificado cuando la longitud del sistema es del orden de la longitud de Debye característica de la disolución de electrólito, lo que explica la amplia utilización que de ella se hace en el marco de los sistemas biológicos [37]. Para el caso de células electroquímicas, la presencia de dobles capas eléctricas en la región de transporte impide que el campo eléctrico sea constante y por tanto el uso de dicha hipótesis, si bien, las soluciones aproximadas que se obtienen aplicando la hipótesis de constancia del campo eléctrico pueden ser válidas para explicar el comportamiento de estos sistemas en un intervalo de tiempo determinado.

Por otra parte, una característica común a todas las células electroquímicas es la presencia del semicírculo geométrico en el diagrama de Nyquist de su impedancia, asociado al proceso de conducción de electricidad en el volumen de la célula [38]. La linealidad de este proceso, permite asegurar la validez de los datos de impedancia que se obtienen experimentalmente en el régimen de altas frecuencias, independientemente de la amplitud de la señal perturbante.

VI.4.- REFERENCIAS.

- [1] J.R. Macdonald (Ed.), *Impedance Spectroscopy*, Wiley, NY, 1987.
- [2] T.R. Brumleve, R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 90 (1978) 1.
- [3] R.H. Milocco, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 1433.
- [4] M.S. Lorenzo, R. Duo, E. Fatas, P. Cañas, *J. Electroanal. Chem.*, 197 (1986) 189.
- [5] D.D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 2316.

-
- [6] M. Urquidi-Macdonald, S. Real, D.D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 2018.
- [7] M. Urquidi-Macdonald, S. Real, D.D. Macdonald, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1559.
- [8] G.S. Popkurov, R.N. Schindler, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 861.
- [9] G.S. Popkurov, R.N. Schindler, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 2025.
- [10] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 539.
- [11] K. Darowicki, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 2757.
- [12] K. Darowicki, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 439.
- [13] K. Darowicki, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 767.
- [14] R.P. Buck, *J. Membr. Sci.*, 17 (1984) 1.
- [15] J.S. Newman, *Electrochemical Systems*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1991.
- [16] D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald, *J. Appl. Phys.*, 50 (1979) 291.
- [17] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, NY, 1980.
- [18] D.D. Macdonald, *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum, NY, 1977.
- [19] A.M. Bond, R.J. O'Halloran, I. Ruzic, D.E. Smith, *Anal. Chem.*, 50 (1978) 216.
- [20] A.M. Bond, R.J. O'Halloran, I. Ruzic, D.E. Smith, *J. Electroanal. Chem.*, 90 (1978) 381.
- [21] A.M. Bond, R.J. O'Halloran, I. Ruzic, D.E. Smith, *J. Electroanal. Chem.*, 132 (1982) 39.
- [22] J. Struijs, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, 146 (1983) 263.
- [23] D.K.Y. Wong, D.R. Macfarlane, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 2134.

-
- [24] J. Horno, A.A. Moya, F. González-Caballero, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 12283.
- [25] L.E. Franks, *Signal Theory*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1969.
- [26] D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald, R.P. Buck, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 1368.
- [27] A.D. Macgillivray, D. Hare, *J. Theoret. Biol.*, 25 (1969) 113.
- [28] P. Taskinen, K. Kontturi, *Finn. Chem. Lett.*, (1980) 97.
- [29] J. Pellicer, V.M. Aguilera, S. Mafé, *J. Membr. Sci.*, 29 (1986) 117.
- [30] S. Mafé, J. Pellicer, V.M. Aguilera, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 90 (1986) 476.
- [31] J. O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum, NY, 1970.
- [32] R.P. Buck, T.M. Nahir, R. Mäkel, H.-D. Liess, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 1611.
- [33] T.M. Nahir, R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 341 (1992) 1.
- [34] R.P. Buck, M.B. Mădăraș, R. Mäkel, *J. Electroanal. Chem.*, 362 (1993) 33.
- [35] R.P. Buck, M.B. Mădăraș, R. Mäkel, *J. Electroanal. Chem.*, 366 (1994) 55.
- [36] D.E. Goldman, *J. Gen. Physiol.*, 27 (1943) 37.
- [37] M.C. Mackey, *Ion Transport through Biological Membranes, Lectures Notes in Biomathematics*, Springer-Verlag, Berlin, 1975.
- [38] J.R. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.*, 223 (1987) 25.

VII.- CONCLUSIONES.

VII.- CONCLUSIONES.

El estudio del transporte iónico en células electroquímicas se ha llevado a cabo en dos fases, constituyendo la primera la elaboración del modelo en red específico para cada tipo de célula electroquímica considerada, y la segunda, su análisis mediante la simulación del modelo en red en el programa PSPICE. Por ello, las conclusiones y aportaciones 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 ha propuesto un modelo en red para el proceso de electrodifusión a partir del sistema de ecuaciones de Nernst-Planck y Poisson, utilizando las concentraciones iónicas y el potencial eléctrico como variables fuerza, y los flujos iónicos y el vector desplazamiento eléctrico como variables flujo.

I.2.- El modelo en red de la electrodifusión permite el tratamiento de sistemas multiiónicos, sin introducir aproximaciones restrictivas en los parámetros de transporte que caracterizan a un sistema, y admite condiciones externas tanto de corriente eléctrica como de potencial eléctrico.

I.3.- La incorporación al modelo en red de la electrodifusión de las redes asociadas a los principales tipos de cinética de transferencia de carga entre la disolución y los electrodos, permite establecer los modelos para los procesos de transporte iónico en diferentes células electroquímicas. Así, se han propuesto los

modelos en red para células electroquímicas con electrodos idealmente polarizables, células simétrica y asimétrica clásica, así como para células con electrodos redox.

I.4.- Los modelos en red propuestos permiten estudiar procesos de transporte en regiones del espacio donde se producen grandes gradientes en las variables físicas, así como analizar respuestas estacionarias, respuestas transitorias y respuestas en frecuencia de un sistema electroquímico a perturbaciones eléctricas externas, en base a un único modelo en red.

II.- En relación con la simulación de los procesos de transporte iónico:

II.1.- Se ha simulado la respuesta transitoria de células electroquímicas con dos iones y electrodos idealmente polarizables a un pulso de potencial eléctrico externamente aplicado. Se han encontrado importantes diferencias en el comportamiento de los sistemas en los procesos de carga y descarga para potenciales eléctricos aplicados mayores que el potencial térmico.

II.2.- Los resultados de la simulación de la respuesta transitoria a un escalón de potencial eléctrico, obtenidos para una célula con tres iones de diferentes números de carga y electrodos idealmente polarizables, permiten interpretar las características de las dobles capas eléctricas resultantes en términos de la conservación de la carga eléctrica en este sistema y de la asimetría de los números de carga.

II.3.- Se ha simulado la respuesta transitoria de una célula simétrica clásica a un

escalón de potencial eléctrico. El estado estacionario del sistema se caracteriza por una variación lineal de los perfiles de concentración iónica y de potencial eléctrico en el volumen de la célula, variación que está originada por el paso de una corriente eléctrica. Este resultado está en total acuerdo con los obtenidos por otros autores, mediante tratamientos analíticos aproximados, en sistemas de mayor longitud.

II.4.- El estudio de la respuesta transitoria a un escalón de potencial eléctrico, de una célula asimétrica clásica con longitud comparable a la longitud de Debye característica de la disolución de electrólito y procesos de electrodo de velocidad finita, permite afirmar que las propiedades eléctricas de estas células quedan fundamentalmente determinadas por la gran extensión de las regiones de carga espacial que se forman en las interfases electrodo/disolución. Es de resaltar que dicho análisis, que sepamos, es el primero que se realiza sin introducir aproximaciones restrictivas referentes a la estructura de las dobles capas eléctricas y a la velocidad de los procesos de electrodo.

II.5.- Se ha simulado la formación de las dobles capas eléctricas debido a las reacciones electroquímicas que tienen lugar en una célula con electrodos redox bajo condiciones de equilibrio, así como la respuesta de este sistema a una perturbación de potencial eléctrico exponencial externamente aplicada. El estado estacionario de este sistema se caracteriza por un perfil constante de concentraciones iónicas y de potencial eléctrico en el volumen de la disolución, a pesar del paso de una corriente eléctrica.

II.6.- Se ha simulado la respuesta en frecuencia de los distintos tipos de células

electroquímicas consideradas y se ha mostrado la utilidad del método de redes en la simulación e interpretación de impedancias electroquímicas, independientemente de las condiciones experimentales.

II.7.- Los resultados obtenidos para la impedancia de una célula electroquímica con tres iones completamente bloqueados en los electrodos, permiten generalizar la interpretación de la impedancia de células con electrodos idealmente polarizables existente en la bibliografía para sistemas binarios al caso de sistemas ternarios.

II.8.- Se ha mostrado que las características de los diagramas de impedancia correspondientes a células asimétricas polarizadas dependen del signo del potencial eléctrico de polarización.

II.9.- Se ha estudiado la impedancia de una célula con tres iones y electrodos redox. El sistema se comporta de forma similar a una célula simétrica clásica y los resultados son muy próximos a los recogidos en la bibliografía para sistemas redox puramente difusivos.

II.10.- Se ha mostrado la utilidad del método de redes para estudiar la linealidad de un sistema electroquímico en términos del análisis de la descomposición espectral mediante una serie de Fourier de la respuesta del sistema a una perturbación eléctrica armónica.

II.11.- El estudio de la influencia de los parámetros característicos de la perturbación de entrada sobre el comportamiento lineal de diferentes sistemas

electroquímicos, permite afirmar, con carácter general, que la distorsión no lineal presente en la respuesta aumenta con el potencial de polarización y con la amplitud de la señal alterna de entrada.

II.12.- Se ha obtenido un comportamiento completamente lineal del proceso de conducción de electricidad en la disolución de electrólito de una célula electroquímica, el cual gobierna el transporte iónico en el dominio de altas frecuencias, independientemente del resto de condiciones experimentales.