

APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS MATEMÁTICOS SEMI-INTEGRALES Y DE CONVOLUCIÓN A LA CIENCIA ELECTROQUÍMICA.

Manuel José Barrera Niebla (mbarnie@ull.es).

Departamento de Química Física. Facultad de Química. Universidad de La Laguna.

RESUMEN

Este trabajo comienza con una breve introducción a los *métodos matemáticos semi-integrales y de convolución* y a la *ciencia electroquímica*, destacando su relación, para justificar la aplicación de dichos métodos en el estudio teórico de procesos electroquímicos simples con cualquier grado de reversibilidad que tienen lugar en un electrodo esférico. Para las correspondientes deducciones se hará uso de programas comerciales que facilitan la aplicación de los métodos matemáticos. Como resultados teóricos se presentan dos nuevas metodologías electroquímicas: el *método electroquímico semi-integral* $h(t)$ y el *método cronocoulométrico de convolución esférica*.

Los resultados teóricos se comprobarán con medidas experimentales de las reducciones en medios acuosos del Eu(III) en perclorato sódico y del Zn(II) en succinato sódico a 298.15 K sobre una esfera de mercurio de $3.2 \times 10^{-6} \text{ m}^2$. Comentaremos brevemente las características de las técnicas instrumentales empleadas, a saber, voltametría cíclica, cronoamperometría y cronocoulometría; destacando el control de la instrumentación mediante el software adecuado.

El procesamiento de los datos se ha hecho con programas comerciales pero también fue necesario la *deducción de nuevos algoritmos* y la *escritura de programas de cálculo*. La siguiente etapa será la presentación y discusión de los resultados experimentales, para finalmente extraer algunas conclusiones.

INTRODUCCIÓN

En el proceso de determinación de la solución de una ecuación diferencial de la función $f(t)$ mediante la transformada de Laplace es muy fácil obtener una expresión explícita para $\bar{f}(s)$, pero la etapa final es la inversión de $\bar{f}(s)$ para la determinación de una expresión explícita para $f(t)$. Con frecuencia $\bar{f}(s)$ no está dada en una tabla de transformadas de Laplace ni podemos invertirla por los métodos estándares. En tales casos, la inversión puede hacerse descomponiendo $\bar{f}(s)$ en el producto de dos funciones: $\bar{f}(s) = \bar{g}_1(s) \bar{g}_2(s)$; de tal manera que las inversiones de $\bar{g}_1(s)$ y de $\bar{g}_2(s)$ se pueda hacer fácilmente. Entonces, *el teorema de convolución* nos permite invertir $\bar{f}(s)$ mediante la fórmula:

$$f(t) = L^{-1} \{ \bar{f}(s) \} = \int_0^t g_1(t - \tau) g_2(\tau) d\tau = \int_0^t g_1(\tau) g_2(t - \tau) d\tau \quad [1]$$

Este teorema está implicado directamente en el *método cronocoulométrico de convolución esférica*, (9,14-15), que determina en primer lugar las concentraciones (ó alguna función de las mismas) en la superficie de un electrodo esférico de los componentes de un par redox O/R, para después usarlas en la ecuación fundamental de la cinética electroquímica (*Ecuación de Butler-Volmer*) y determinar finalmente parámetros cinéticos y termodinámicos de la reacción electroquímica.

La *semidiferenciación* y la *semi-integración* se usa con profusión en la *ciencia electroquímica*, (1-4,12-13,15-16). Los operadores $d^{1/2}/dt^{1/2}$ y $d^{-1/2}/dt^{-1/2}$ son casos especiales del operador generalizado

$$\frac{d^q}{[d(t - \omega)]^q} \quad [2]$$

donde ω es un límite inferior y q es cualquier número, positivo ó negativo, entero ó no entero, real ó complejo. Cuando q es el entero positivo n , entonces el operador se

reduce a la derivada de orden n , mientras que si q es un entero negativo $-n$, el operador generalizado es equivalente a una integral iterada n veces.

Una definición general del operador generalizado es debida a Grünwald, (2-3,5):

$$\frac{d^q}{[d(t-\omega)]^q} f(t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left\{ \frac{N^q}{[t-\omega]^q} \sum_{j=0}^{N-1} \frac{\Gamma(j-q)}{\Gamma(-q)\Gamma(j+1)} f\left(t - \frac{jt}{N} + \frac{j\omega}{N}\right) \right\} \quad [3]$$

En muchas ocasiones son más convenientes las definiciones equivalentes de Riemann-Liouville, (2-3,5):

$$\frac{d^q}{[d(t-\omega)]^q} f(t) = \frac{1}{\Gamma(-q)} \int_{\omega}^t \frac{f(\tau)d\tau}{[t-\tau]^{1+q}} \quad \text{para } q < 0 \quad [4]$$

y

$$\frac{d^q}{[d(t-\omega)]^q} f(t) = \frac{1}{\Gamma(n-q)} \int_{\omega}^t \frac{f^{(n)}(\tau)d\tau}{[t-\tau]^{1+q-n}} + \sum_{k=0}^{n-1} \frac{[t-\omega]^{k-q} f^{(k)}(\omega)}{\Gamma(k+1-q)} \quad \text{para } -1 < n-1 \leq q < n \quad [5]$$

A partir de ahora nuestra atención estará en: $\omega = 0$, $q = \pm 1/2$.

Unas diferintegrales importantes en la *ciencia electroquímica* son las de $\text{Exp}(bt)\text{Erfc}(\pm\sqrt{bt})$, (8), así como la transformada de Laplace de la diferintegral de una función, (2-3,5):

$$\frac{d^{1/2}}{dt^{1/2}} \text{Exp}(bt)\text{Erfc}(\pm\sqrt{bt}) = \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \mp \sqrt{b}\text{Exp}(bt)\text{Erfc}(\pm\sqrt{bt}) \quad [6]$$

$$\frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} \text{Exp}(bt)\text{Erfc}(\pm\sqrt{bt}) = \frac{\pm 1}{\sqrt{b}} (1 - \text{Exp}(bt)\text{Erfc}(\pm\sqrt{bt})) \quad [7]$$

y

$$\int_0^{\infty} \text{Exp}(-st) \frac{d^{\pm 1/2}}{dt^{\pm 1/2}} f(t) dt = s^{\pm 1/2} \int_0^{\infty} \text{Exp}(-st) f(t) dt \quad [8]$$

de donde se deduce que las transformadas inversas de $s^{\pm 1/2} \bar{f}(s)$ son $\frac{d^{\pm 1/2}}{dt^{\pm 1/2}} f(t)$ donde $\bar{f}(s)$ es la transformada de Laplace de $f(t)$.

Los estudios electroquímicos con frecuencia relacionan la concentración de una especie electro-activa y el flujo de la misma especie en la superficie de un electrodo de trabajo. Ambas funciones electroquímicas dependen del tiempo de electrolisis. En muchos experimentos electroquímicos, la *difusión* es el único mecanismo importante para el transporte de las especies que se reducen o se oxidan en un electrodo de trabajo (especies electro-activas). Si la especie electro-activa es transportada únicamente por difusión, la deducción de la citada relación en la *electroquímica clásica*, implicaba la solución de la *ley de Fick* para todos los puntos del campo de difusión bajo condiciones iniciales y límites para finalmente particularizar a la coordenada correspondiente a la superficie del electrodo. Esta metodología puede simplificarse muchísimo si existe una condición inicial consistente en una concentración uniforme de especie electro-activa y si la geometría del electrodo de trabajo es una de las siguientes: esfera convexa ($g = 1$), cilindro convexo ($g = 1/2$), plano ($g = 0$), cilindro cóncavo ($g = -1/2$) y esfera cóncava ($g = -1$). Como puede observarse el parámetro g es un factor geométrico. Los campos de difusión son semi-infinito esférico, cilíndrico y plano y finito cilíndrico y esférico, respectivamente, (2-4).

Si la especie electro-activa no está implicada en reacciones químicas homogéneas entonces la segunda ley de Fick se puede escribir como sigue, (2-4):

$$\frac{\partial}{\partial t} C(r, t) = D \frac{\partial^2}{\partial r^2} C(r, t) + \left[\frac{2gD}{R \pm r} \right] \frac{\partial}{\partial r} C(r, t) \quad [9]$$

para las cinco geometrías. La coordenada espacial r es perpendicular a la superficie del electrodo de trabajo y tiene su origen en dicha superficie. El signo que debe elegirse en el término $R \pm r$ es aquel de g . La condición inicial de uniformidad de la concentración implica que:

$$C(r, 0) = C \quad [10]$$

siendo C la concentración analítica de la especie electro-activa (en el seno de la disolución, C_i^b), pero se requiere otra condición adicional, a saber, la que debe cumplirse en el límite del campo de difusión que no sea la superficie del electrodo de trabajo. Para las geometrías convexas y planas, el límite está en $r = \infty$. Para los casos cóncavos está localizado en el elemento de simetría $r = R$. En ninguna de las cinco geometrías existe posibilidad alguna de flujo de especie electro-activa a través de este límite y, en consecuencia, se aplican las siguientes ecuaciones, (4):

$$\left(\frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right)_{r=\infty} = 0; \quad g \geq 0 \quad [11]$$

$$\left(\frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right)_{r=R} = 0; \quad g < 0 \quad [12]$$

La superficie del electrodo de trabajo es el otro límite del campo de difusión; de tal manera que nuestra formulación se aplicará a todas las situaciones electroquímicas, no aplicaremos ninguna condición a este límite.

Siguiendo procedimientos estándares se puede demostrar que las ecuaciones [9-12] se pueden condensar en esta otra, (2-4):

$$D \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} = -D^{1/2} \frac{\partial^{1/2} [C(r, t) - C]}{\partial t^{1/2}} - \frac{gD [C(r, t) - C]}{R \pm r} \quad [13]$$

La ecuación [13] es exacta para $g = 0, 1$; pero es una aproximación para $g = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -1$. La aproximación es suficientemente buena si se cumple, (4):

$$t \leq R^2 / 6D \quad [14]$$

Para un coeficiente de difusión (D) de $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, los tiempos de electrolisis máximos permitidos son de 1.7, 7, 40, 170 y 700 s para radios de curvatura (R) de $1 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ y $2 \cdot 10^{-3}$ m, respectivamente. Los tiempos de electrolisis para muchos experimentos electroquímicos están dentro de este intervalo.

Teniendo en cuenta la primera ley de Fick y particularizando la ecuación [13] para la superficie del electrodo de trabajo, es decir, $r = 0$, se obtiene:

$$J(0, t) = D^{1/2} \frac{d^{1/2} [C(0, t) - C]}{dt^{1/2}} + \frac{gD}{R} [C(0, t) - C] \quad [15]$$

que relaciona la concentración ($C(0, t)$) y el flujo ($J(0, t)$) de una especie electro-activa en la superficie de un electrodo de trabajo, (4).

Dentro de la *ciencia electroquímica* se realiza un gran número de investigaciones sobre *cinética y termodinámica electroquímicas*. Directamente implicadas en estas dos materias están la *ecuación de Butler-Volmer* y la *ecuación de Nernst*, respectivamente.

La *ecuación de Butler-Volmer* es la ecuación fundamental de la *cinética electroquímica* y es una relación entre el potencial, la corriente y las concentraciones en

la superficie del electrodo de trabajo de las formas oxidada y reducida de un par redox O/R. Su expresión matemática es la siguiente:

$$i = nFA[k_f(E)C_O(0,t) - k_b(E)C_R(0,t)] \quad [16]$$

para la reacción electroquímica en la interfase electrodo-disolución:



siendo A el área del electrodo de trabajo y α, β los *coeficientes de transferencia catódico y anódico*, respectivamente. En general, $\alpha + \beta = 1$. Las constantes de velocidad heterogéneas de reducción ($k_f(E)$) y de oxidación ($k_b(E)$) vienen dadas por:

$$k_f(E) = k^0 \text{Exp}(-\alpha nF(E - E^0)/RT) \quad [18]$$

$$k_b(E) = k^0 \text{Exp}(\beta nF(E - E^0)/RT) \quad [19]$$

donde

$$k^0 = k_f(E = E^0) = k_b(E = E^0) \quad [20]$$

es la *constante de velocidad estándar* y E^0 el potencial estándar del par redox O/R.

En las ecuaciones [18] y [19] hemos supuesto que α y β no son función del potencial, ahora bien, de acuerdo con la *teoría de los procesos de transferencia electrónica de Marcus*, los coeficientes de transferencia presentan una variación lineal con el potencial, (11) :

$$\alpha = \alpha^0 + \delta_\alpha(E - E^0) \quad [21]$$

$$\beta = \beta^0 + \delta_\beta(E - E^0) \quad [22]$$

y cuando las ecuaciones [21] y [22] se introducen en las ecuaciones [18] y [19] y posteriormente en la [16], obtenemos la expresión que denominamos *ecuación de Butler-Volmer-Marcus*.

Si en la *ecuación de Butler-Volmer* hacemos la corriente igual a cero, es decir, estamos en las condiciones de la *termodinámica electroquímica*, entonces la *ecuación de Butler-Volmer* se transforma en la *ecuación de Nernst*.

La ecuación [16], si tenemos en cuenta que $\alpha + \beta = 1$, se puede escribir:

$$C_O(0,t) - C_R(0,t) \text{Exp}(nF(E - E^0)/RT) = \frac{i}{nFAk^0} \text{Exp}(\alpha nF(E - E^0)/RT) \quad [23]$$

y si suponemos una reacción electroquímica muy rápida ($k^0 \rightarrow \infty$), entonces el segundo miembro de [23] se hará cero y, en consecuencia, se cumplirá la ecuación

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R(0,t)}{C_O(0,t)} \quad [24]$$

que es la *ecuación de Nernst* de la *termodinámica electroquímica*. Como puede observarse si la cinética de la reacción electroquímica es suficientemente rápida, entonces se cumple la *ecuación de Nernst* aunque circule corriente, (11). Un electrodo funcionando bajo tales condiciones se dice que funciona *reversiblemente*.

Desde la *ecuación de Butler-Volmer*, podemos escribir:

$$i = nFAv_{\text{reacción electroquímica}}(E) \quad [25]$$

que es una forma de expresar la *ley de Faraday*. Por tanto, las *velocidades de las reacciones electroquímicas* se miden con un *microamperímetro*.

MÉTODO ELECTROQUÍMICO SEMI-INTEGRAL $h(t)$

En el nombre de esta metodología figura la *función electroquímica* $h(t)$: la semi-integral temporal de la carga faradaica:

$$h(t) = \frac{d^{-1/2}q(t)}{dt^{-1/2}} \quad [26]$$

que tiene dimensiones de $A \cdot s^{3/2} = C \cdot s^{1/2}$ y ha sido definida, que sepamos, por primera vez para la bibliografía electroquímica en la línea de investigación *Electroquímica Semi-integral y de Convolución* del Departamento de Química Física, (10,17-18).

Aplicando los métodos del cálculo numérico hemos deducido un algoritmo para el cálculo de $h(t)$ a partir de los ficheros experimentales carga-tiempo, (19-20). Las ecuaciones características del algoritmo son:

$$A_j = \frac{\frac{2\sqrt{j+1}q_j}{j} - \frac{2\sqrt{j}q_{j+1}}{j+1}}{\sqrt{j+1} - \sqrt{j}} \quad [27]$$

$$B_j = \frac{\frac{3q_j}{2j} - \frac{3q_{j+1}}{2(j+1)}}{\sqrt{j+1} - \sqrt{j}} \quad [28]$$

$$h(t) = \sqrt{\frac{\Delta}{\pi}} \left\{ \frac{2A_1}{3} J^{3/2} - \frac{\pi B_{J-1}}{4} J^2 + \sum_{j=2}^{J-1} (S1 + S2) \right\} \quad [29]$$

$$S1 = \left(\frac{A_j - A_{j-1}}{3} \right) \left((j+2J)\sqrt{J-j} \right) \quad [30]$$

$$S2 = \left(\frac{B_j - B_{j-1}}{6} \right) \left(3J^2 \text{ArcTg} \left(\sqrt{\frac{j}{J-j}} \right) - (2j+3J)\sqrt{j(J-j)} \right) \quad [31]$$

Las ecuaciones [27-31] nos permiten calcular $h(t)$ para cada tiempo de electrolisis $t = J\Delta$ desde ficheros experimentales $t - q$ adquiridos digitalmente con un intervalo de tiempo constante e igual a Δ . El cálculo se hace con *Mathematica*.

La *función electroquímica* $h(t)$ surgió al estudiar mediante *métodos matemáticos semi-integrales* reacciones electroquímicas simples con cualquier grado de reversibilidad sobre un electrodo esférico al que se le ha aplicado un programa de potencial consistente en un salto a un potencial constante desde un potencial al que no se produce la reacción electroquímica.

El punto de partida es la ecuación corriente-tiempo del trabajo de Bond y Oldham, (6). En primer lugar se integra para obtener la ecuación carga-tiempo. Seguidamente se aplican los *métodos del cálculo fraccional* a las dos ecuaciones anteriores. Los resultados se pueden resumir en:

$$(\mu + \lambda)i + e + \mu\lambda m = i_0 f_2 \quad [32]$$

$$f_2 = \frac{D_O^{1/2} \pm D_R^{1/2}}{a} + \frac{1}{\sqrt{\pi t}} - 2\sqrt{\frac{t}{\pi}} \left[\mp \frac{(D_O D_R)^{1/2}}{a^2} \right] \quad [33]$$

$$(\mu + \lambda)q + \mu\lambda h + m = i_0 f_3 \quad [34]$$

$$f_3 = \frac{4(\pm(D_O D_R)^{1/2})}{3\pi^{1/2} a^2} t^{3/2} + \frac{D_O^{1/2} \pm D_R^{1/2}}{a} t + 2\sqrt{\frac{t}{\pi}} \quad [35]$$

siendo a el radio del electrodo esférico, e la semiderivada de la corriente ($A \cdot s^{-1/2}$), m la semi-integral de la corriente ($A \cdot s^{1/2}$) y t el tiempo de electrolisis.

La combinación de las ecuaciones [32] y [34] conduce a las expresiones:

$$\frac{eK - m}{h - mK} = \mu\lambda + (\mu + \lambda) \frac{q - iK}{h - mK} \quad [36]$$

$$K = \frac{f_3}{f_2} \quad [37]$$

Observe que la función K definida en [37] puede calcularse para cada tiempo de electrolisis desde los valores de a , D_O y D_R .

La sencilla ecuación [36] resulta adecuada para un análisis de regresión lineal que permite determinar los valores de $\mu\lambda$ y de $\mu + \lambda$. Con estos valores se pueden emplear las ecuaciones [32] y [34] para realizar análisis de regresión lineales a través del origen y obtener el valor de la corriente a tiempo cero ($i_0 = nFAC_O^b k_f(E)$) por duplicado y, en consecuencia, el de k_f . Teniendo en cuenta las ecuaciones del trabajo de Bond y Oldham, (6):

$$\lambda + \mu = \frac{k_b}{D_R^{1/2}} + \frac{k_f}{D_O^{1/2}} + \frac{D_O^{1/2}}{a} \pm \frac{D_R^{1/2}}{a} \quad [38]$$

$$\lambda\mu = \frac{k_b}{a} \left(\frac{D_O}{D_R} \right)^{1/2} \pm \frac{k_f}{a} \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{1/2} \pm \frac{(D_O D_R)^{1/2}}{a^2} \quad [39]$$

es evidente que puede determinarse el valor de k_b también por duplicado.

El signo superior se aplica para reacciones electroquímicas con producto de reducción soluble en disolución mientras que el signo inferior es válido cuando la forma reducida es soluble en el electrodo (reacciones de amalgamación).

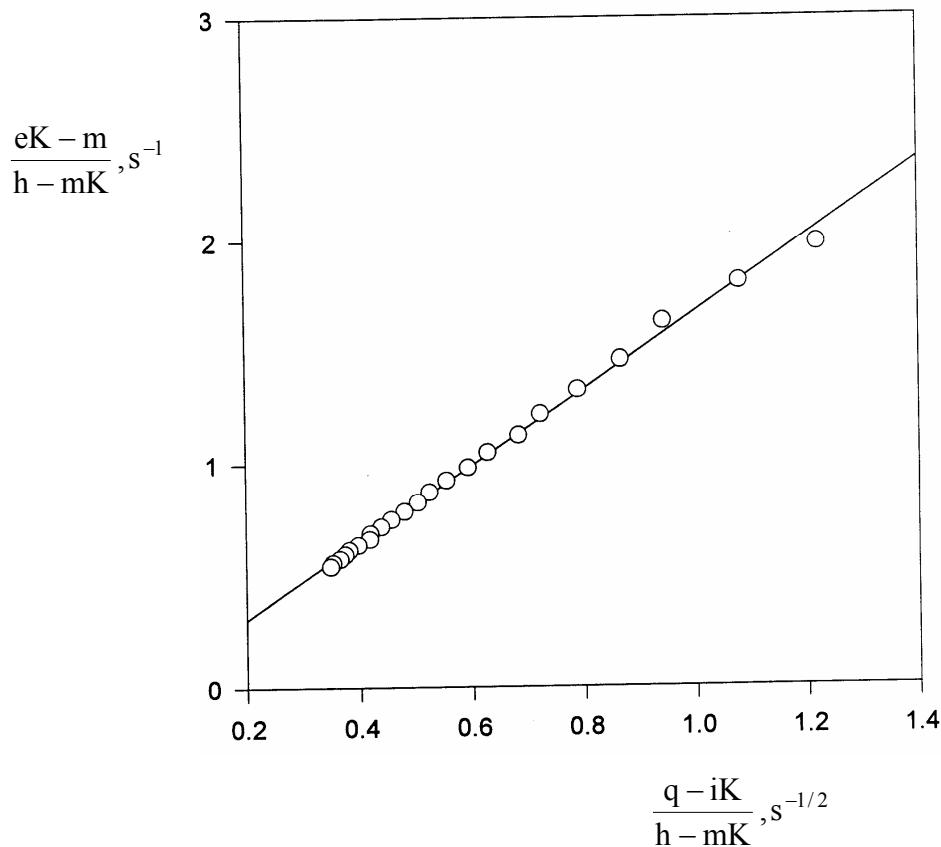


Figura 1. Análisis de los datos experimentales de acuerdo con la ecuación [36].

La comprobación experimental se hizo sobre la reducción del Zn(II) $1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ a amalgama de zinc desde succinato sódico acuoso $500 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. El electrodo de trabajo fue una esfera de mercurio de $A = 3.2 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ y $T = 298.15 \text{ K}$. Se empleó voltametría cíclica, cronoamperometría y cronoculometría, (11). Se aplicaron con un potenciostato AUTOLAB-METROHM con software *GPES3*, que también incluye un programa de presentación de resultados. Los ficheros experimentales se grabaron en ASCII para luego importarlos desde otros programas comerciales para su procesamiento. Se hicieron medidas a tres potenciales: -1.040 , -1.055 y -1.070 V vs ECSS. La Figura 1 muestra la correspondiente dependencia funcional según [36]. Mediante regresión lineal obtuvimos desde la pendiente y desde la ordenada: $\mu + \lambda = 1.71114, 1.51781, 1.81393 \text{ s}^{-1/2}$ y $\mu\lambda = -0.036393, -0.034997, -0.118490 \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

Siguiendo la metodología indicada anteriormente, hemos determinado las constantes de velocidad que se recogen en la Tabla 1. Los valores en las columnas segunda y tercera son los obtenidos mediante el *método electroquímico semi-integral* $h(t)$ mientras que los que mostramos en las columnas cuarta y quinta se han determinado usando el *método cronoculométrico de convolución esférica* desarrollado en (9). La concordancia entre ambos métodos es buena. Un análisis logarítmico de los datos nos permitió obtener: $\alpha \approx 0.5$, $\beta \approx 0.6$, $E^0 = -1.058 \text{ V}$ y $k^0 = 1.8 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ para los parámetros cinéticos y termodinámicos.

Tabla 1. Sistema Zn(II) – $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. Constantes de velocidad de las reacciones de reducción ($k_f(E)$) y de oxidación ($k_b(E)$) a 298.15 K .

$-E / \text{V}$	$k_f / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_b / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_f / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_b / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
1.040	8.43×10^{-6}	4.94×10^{-5}	8.95×10^{-6}	4.23×10^{-5}
1.055	1.84×10^{-5}	2.01×10^{-5}	1.59×10^{-5}	2.06×10^{-5}
1.070	3.05×10^{-5}	5.20×10^{-6}	2.83×10^{-5}	4.68×10^{-6}

MÉTODO CRONOCULOMÉTRICO DE CONVOLUCIÓN ESFÉRICA

Este método es una modificación del método de convolución esférica de Oldham, (7), y una alternativa a otro método cronoculométrico de convolución esférica presentado en la tesis del Dr. Pérez Sánchez, (9). Los datos experimentales necesarios son $t-q$ obtenidos en un experimento cronoculométrico. La metodología es especialmente útil para la determinación de constantes de velocidad de reacciones electroquímicas simples con cualquier grado de reversibilidad y que se desarrollan en un electrodo esférico. Las constantes de velocidad de las reacciones de oxidación y de reducción se determinan de manera independiente, lo que permite la determinación de parámetros termodinámicos.

Dos hechos sobresalientes de esta metodología son: (i) la deducción de ecuaciones para calcular las integrales temporales de las concentraciones de las especies electro-activas en la superficie del electrodo a partir de datos $t-q$ y (ii) el uso del mismo algoritmo de Oldham, (7), pero después de ser adaptado a ficheros $t-q$; esto es posible porque en el algoritmo de Oldham se suponía que la corriente a tiempo cero era nula y, evidentemente, esta hipótesis se cumple para los datos $t-q$.

La ecuación básica usada en la determinación de $k_f(E)$ y $k_b(E)$ es la *ecuación de Butler-Volmer integrada para un experimento cronocoulométrico*. Se obtiene integrando la [16] teniendo en cuenta que $k_f(E)$ y $k_b(E)$ no son función del tiempo en un experimento cronocoulométrico. El resultado es:

$$q(t) = nFA \left\{ k_f(E) \int_0^t C_O(0, \tau) d\tau - k_b(E) \int_0^t C_R(0, \tau) d\tau \right\} \quad [40]$$

Puesto que en la ecuación [40] sólo aparecen las integrales temporales de las concentraciones superficiales, en este trabajo únicamente deduciremos las expresiones para estas integrales en lugar de razonar las expresiones para las concentraciones propiamente dichas.

La disolución de trabajo contenía $\text{Eu(III)} \ 3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ en NaClO_4 acuoso $1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. El pH se controló en 3.0 con un pH-meter RADIOMETER y $T = 298.15 \text{ K}$. El electrodo de trabajo fue una esfera de mercurio METROHM. El potencióstato empleado fue el AUTOLAB.

Siguiendo el esquema de deducción de Oldham, (7), mediante el uso de la transformada de Laplace en la expresión de la segunda ley de Fick para el par de especies electro-activas O/R ambas solubles en disolución y teniendo en cuenta el teorema de convolución, hemos obtenido:

$$\int_0^t C_O(0, \tau) d\tau = C_O^b t - \frac{1}{3nFV} \int_0^t q(\tau) \text{fs} \left(\frac{D_O t - D_O \tau}{a^2} \right) d\tau \quad [41]$$

$$\int_0^t C_R(0, \tau) d\tau = C_R^b t + \frac{1}{3nFV} \int_0^t q(\tau) \text{fs} \left(\frac{D_R t - D_R \tau}{a^2} \right) d\tau \quad [42]$$

donde la función $\text{fs}(z)$ se define mediante la expresión

$$\text{fs}(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi z}} - \text{Exp}(z) \text{Erfc}(\sqrt{z}) \quad [43]$$

y $V = (4/3)\pi a^3$ es el volumen de la esfera de mercurio que actúa como electrodo de trabajo.

Las integrales que aparecen en los segundos miembros de las ecuaciones [41] y [42] las denominaremos *integrales de convolución esférica de Oldham* y pueden ser calculadas con el algoritmo de Oldham adaptado a ficheros experimentales $t - q$:

$$\int_0^t q(\tau) \text{fs} \left(\frac{D(t-\tau)}{a^2} \right) d\tau \cong \frac{\Delta}{b^2} \left\{ q_J \text{iifs}(b) + \sum_{j=1}^{J-1} q_{J-j} (\text{iifs}(jb - b) - 2\text{iifs}(jb) + \text{iifs}(jb + b)) \right\} \quad [44]$$

donde $b = D\Delta/a^2$ y a es el radio del electrodo esférico. La función iifs es la integral con límite inferior cero de ifs , que a su vez es la integral con límite inferior cero de fs :

$$\text{ifs}(z) = \int_0^z \text{fs}(\zeta) d\zeta = 1 - \text{Exp}(z) \text{Erfc}(\sqrt{z}) \quad [45]$$

$$\text{iifs}(z) = \int_0^z \text{ifs}(\zeta) d\zeta = 1 - 2\sqrt{\frac{z}{\pi}} + z - \text{Exp}(z) \text{Erfc}(\sqrt{z}) \quad [46]$$

Nosotros podemos determinar experimentalmente los valores de a y de Δ ; asimismo, desde las curvas $t - q$ donde la reacción electroquímica está controlada por difusión (potenciales muy catódicos, muy negativos) se puede determinar fácilmente el valor de D_O . Más aún, D_O y D_R pueden tomarse de la literatura electroquímica general. Los valores de estos parámetros junto con los ficheros experimentales $t - q$ nos permiten calcular las integrales de convolución esférica de Oldham mediante la ecuación [44]. Los cálculos se hicieron con Mathematica. Entonces con la ayuda de las

ecuaciones [41] y [42] podremos determinar las funciones dependientes del tiempo $O_{\text{integral}}(t) = \int_0^t C_O(0, \tau) d\tau$ y $R_{\text{integral}}(t) = \int_0^t C_R(0, \tau) d\tau$. En este momento estamos en condiciones de usar la *ecuación de Butler-Volmer integrada* para realizar un sencillo análisis de regresión lineal y poder determinar separadamente los valores de $k_f(E)$ y $k_b(E)$. La ecuación [40] puede escribirse como sigue:

$$\frac{q(t)}{nFAR_{\text{integral}}(t)} = -k_b(E) + k_f(E) \frac{O_{\text{integral}}(t)}{R_{\text{integral}}(t)} \quad [47]$$

En el eje de abscisas representaríamos $OR_{\text{integral}} = O_{\text{integral}}(t)/R_{\text{integral}}(t)$ mientras que en el eje de ordenadas estaría $qR_{\text{integral}} = q(t)/nFAR_{\text{integral}}(t)$. La Figura 2 ilustra dichas dependencias para cuatro potenciales.

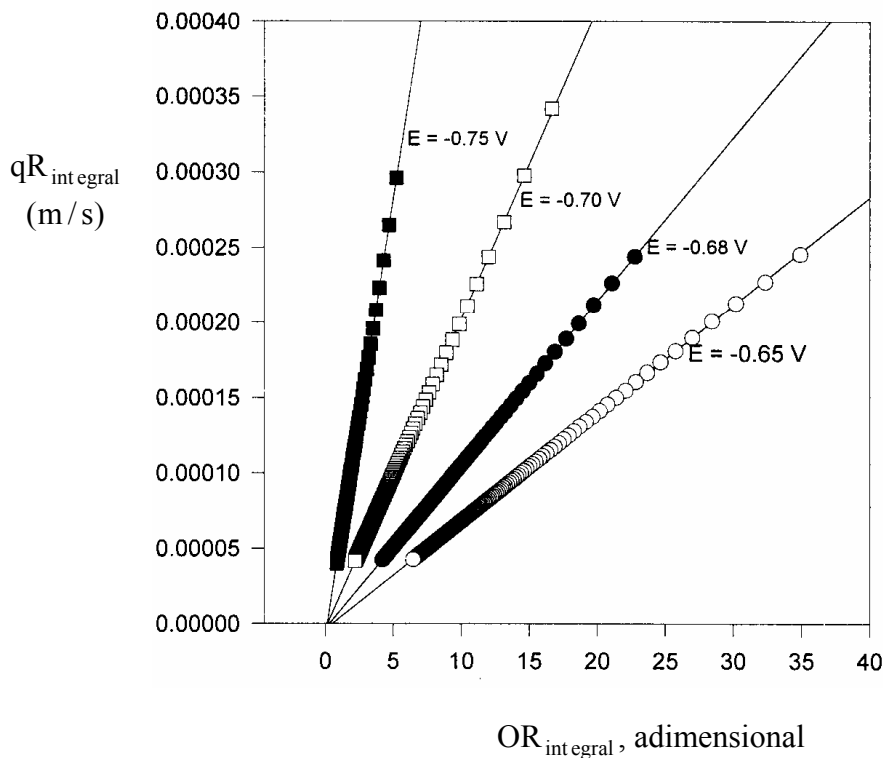


Figura 2. Análisis de los datos experimentales según la ecuación [47]

A la vista de la Figura 2 recomendamos el uso del *método cronocoulométrico de convolución esférica* para la determinación de parámetros cinéticos y termodinámicos de reacciones electroquímicas. La Tabla 2 presenta las constantes de velocidad de reducción y de oxidación a dos potenciales para la reacción electroquímica $\text{Eu(III)} + 1e \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{Eu(II)}$. Los diferentes valores para un mismo potencial dependen de si usamos un análisis de regresión lineal ó no lineal y del número de puntos empleados en la regresión. Puesto que k_f y k_b se determinan separadamente, entonces podemos evaluar el potencial estándar mediante la ecuación

$$\frac{k_b}{k_f} = \text{Exp}\left\{\frac{nF}{RT}(E - E^0)\right\} \quad [48]$$

Tabla 2. Constantes de velocidad heterogéneas y potencial estándar a 298.15 K.

E(V vs ECSS)	$10^6 k_f$ (m/s)	$10^6 k_b$ (m/s)	E^0 (V vs ECSS)
-0.55	0.943	18.77	-0.6269
-0.55	0.888	14.22	-0.6213
-0.55	0.905	15.76	-0.6234
-0.65	7.195	3.837	-0.6338
-0.65	7.077	2.655	-0.6248
-0.65	7.156	3.456	-0.6313
-0.65	7.176	3.651	-0.6326

Los valores de todos los parámetros ($k_f(E)$, $k_b(E)$ y E^0) concuerdan con los obtenidos mediante métodos electroquímicos semi-integrales, (16). Asimismo su concordancia con los datos existentes en la literatura electroquímica clásica es muy satisfactoria, (16 y referencias allí citadas).

CONCLUSIONES

Los métodos matemáticos semi-integrales y de convolución generalizan y simplifican en un grado importante los análisis teóricos en la ciencia electroquímica.

Las metodologías electroquímicas semi-integrales y de convolución permiten un procesamiento sencillo de los datos experimentales y generan amplia información cinética y termodinámica del sistema electroquímico.

BIBLIOGRAFIA

1. K.B. Oldham, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 1904.
2. K.B. Oldham y J. Spanier, *J. Electroanal. Chem.*, 26 (1970) 331.
3. K.B. Oldham y J. Spanier, *J. Math. Anal. Appl.*, 39 (1972) 655.
4. K.B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.*, 41 (1973) 351.
5. K.B. Oldham y J. Spanier, *The Fractional Calculus*, Academic Press, New York, 1974.
6. A.M. Bond y K.B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.*, 158 (1983) 193.
7. J.C. Myland, K.B. Oldham y C.G. Zoski, *J. Electroanal. Chem.*, 193 (1985) 3.
8. J. Spanier y K.B. Oldham, *An Atlas of Functions*, Springer-Verlag, Berlín, 1987.
9. M.J. Pérez Sánchez, *Tesis Doctoral*, Universidad de La laguna, 1992.
10. M.J. Barrera-Niebla, M.J. González-Morín y M.J. Pérez-Sánchez, *45th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Book of Abstract, Volume two, VII-9, Porto, Portugal, 1994.*
11. K.B. Oldham y J.C. Myland, *Fundamentals of Electrochemical Science*, Academic Press, San Diego, California, 1994.
12. M. González-Morín, M. Barrera-Niebla y M. Pérez-Sánchez, *J. Electroanal. Chem.*, 411 (1996) 1.
13. K.B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.*, 430 (1997) 1
14. M.J. Barrera-Niebla, M.J. Pérez-Sánchez y M.J. González-Morín, *VI Iberic Meeting of Electrochemistry, Programme and Abstract, O-D5, Porto, Portugal, 2001.*
15. M.J. Barrera-Niebla, M.J. González-Morín y M.J. Pérez-Sánchez, *XV Congresso da Sociedade Ibero-Americana de Electroquímica, C-Electroquímica Molecular e Electrosíntese, 5166, Évora, Portugal, 2002.*
16. M.T. Pérez Martín, *Tesina de Licenciatura*, Universidad de La Laguna, 2003.
17. M.J. Barrera-Niebla, *VII Iberic Meeting of Electrochemistry, Abstract Book, L32, Córdoba, España, 2004.*
18. M.J. Barrera-Niebla, M.J. González-Morín y M.J. Pérez-Sánchez, *VII Iberic Meeting of Electrochemistry, Abstract Book, C22, Córdoba, España, 2004.*
19. C. Molina Mayo, *Tesina de Licenciatura* (desarrollo), Universidad de La Laguna, 2004.
20. M.J. González Morín, *Tesis Doctoral* (redacción), Universidad de La Laguna, 2004.